ZEITSCHRIFT
FÜR
NATURFORSCHUNG

Kuratorium

A. SOMMERFELD · W. HEISENBERG · K. CLUSIUS
A. BUTENANDT · A. KUHN · O. RENNER

Herausgegeben von
H. FRIEDRICH-FREKSA UND A. KLEMM
Unter Mitwirkung von
L. WALDMANN
Redakteur: W. MERZ

Band 4a 1949

Astrophysik, Physik, Physikalische Chemie

VERÖFFENTLICHT UNTER MITWIRKUNG DER
KAISER WILHELM- UND MAX PLANCK-INSTITUTE

VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG
TÜBINGEN

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Anschrift des Verlags und der Redaktion: Tübingen, Johannesweg 11
Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Originalmitteilungen

Heft 1

G. W. Oetjen, Absorptionsmessungen an Lösungen von Neodymsalzen 1
G. Menzer, Über die Mehrdeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung 11
I. N. Stranski u. G. Wolff, Zur erzwungenen Kondensation beim Arsenik 21
H. Martin, Ionenwanderung im Gegenstrom als Grundlage für ein elektrochemisches Austauschverfahren (Isotopentrennung durch Gegenstromelektrolyse) 28
E. Spenke, Inhomogene Störstellenverteilungen in Trockengleichrichtern 37
B. v. Borries, Elektronenstreuung und Bildentstehung im Übermikroskop 51
W. Ehrenberg, Über ein Schalenmodell der Atomkerne 70

Heft 2

S. Flügge, Zur Entdeckung der Uranspaltung vor zehn Jahren 82
St. Meyer, Bemerkungen zum natürlichen Aufbau und zur Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente 84
W. Bothe, Versuche zur Einzelstreuung von Elektronen 88
K.-E. Zimen, Gewinnung von Radiosilber (Ag 111) 95
R. Jagitsch, Untersuchung der Reaktionskinetik im System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 97
H. G. Nöller, G. W. Oetjen u. R. Jaeckel, Erzeugung und Messung eines intensiven Molekularstrahls aus Wasserstoff 101
L. Waldmann, Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinungen bei der Diffusion 105
K. Clusius u. F. Konnertz, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Äthylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck 117
H. Schüler, A. Woeldike u. L. Reinebeck, Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen 124
G. Falk u. H. Marschall, Das Schrödinger-Wellenfeld 131
F. Scheele, Die Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System 137
H. Kallweit, Mischkristalle des Systems $CaCO_3$-$SrCO_3$, mit der Emaniermethode untersucht . . . 140
W. Maurer, Umwandlung von Chlor 35 mit thermischen Neutronen unter Aussendung von Protonen 150

Heft 3

E. Schoenberg, Die Dichteverteilung in den Dunkelwolken und ihre Massen 163
G. Miczaika, Das Spektrum von 15 f Ursae Maioris 165
G. Briegleb, Resonanz-Energie und Protonenaffinität von Säureanionen 171
A. Sippel, Eine allgemeine Fassung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf rein geometrischer und mathematischer Grundlage 179
R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe. Dipolmoment und Assoziation 182
F. Schytil, Eine einfache Ableitung einer Formel für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 191
A. Becker u. I. Schaper †, Über Eiselektrizität 194
E. Schwartz, Zur Elektronenoptik des Betatrons 198
I. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, Die absolute Energieausbeute von Leuchtstoffen bei Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen 204
R. Müller, Über Stabilität und Dämpfung von Rohrwellen elektrischen und magnetischen Typs gleicher Grenzfrequenz 218

Heft 4

W. Ramm, Die Abhängigkeit der Absorption thermischer Neutronen von ihrer Geschwindigkeit 245
B. Lenhard, Beziehungen zwischen der Kernladungszahl, effektiven Kernladungszahl und Verbrennungswärme 257
L. Miller, Temperatureffekte bei der Diffusion realer Gase 262
K.-H. Höcker u. P. Schulz, Über die Wärmeleitung in der Hochstrombogensäule 266
K. Steiner, Eine magnetische Erscheinung beim Eintritt der Supraleitung 271
H. F. Mataré, Statistische Schwankungen in Halbleitern 275
E. Krautz, Über das Verhalten von Phosphoren und Photoleitern in hohen elektrischen Feldern 284

M. Pahl u. O. Riedel, Über die Eigenschaften eines einstufigen 2-Röhren-Gleichspannungsverstärkers 296

H. Jedlicka, Über Legierungselektroden im galvanischen Element 301

L. Biermann u. E. Bagge, Über die Entstehung der solaren Komponente der Ultrastrahlung 303

Heft 5

Th. Förster, Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie 321

H. E. Suess, Das Gleichgewicht $H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$ und die weiteren Austauschgleichgewichte im System H_2, D_2 und H_2O 328

R. A. Marcus u. E. W. R. Steacie, Der sterische Faktor bei der Rekombination von Methyl-Radikalen 332

H. Hoyer, Über die anodische Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung 335

E. Cremer u. R. Baldt, Neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Aktivierungswärme und Aktivität 337

R. Haase, Zur Thermodynamik flüssiger Dreistoffgemische 342

W. Jaenicke u. K. Hauffe, Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung. I. Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses 353

W. Jaenicke, Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung. II. Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses 363

R. Mecke u. A. Reuter, Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe. V. Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen 368

U. F. Franck, Über das anodische Verhalten des Eisens in Schwefelsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells 378

Heft 6

G. Porod, Theorie der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung an kolloiden Systemen 401

D. Geist u. U. Dehlinger, Wärmeleitung bei Phasenumwandlungen 415

K. Clusius, J. Goldmann u. A. Perlick, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. VII. Die Molwärmen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs. 424

W. Scheele, Zur Kenntnis der Fließvorgänge bei hochpolymeren Verbindungen 433

K. Sommermeyer, Das Lilienfeld-Leuchten und die Möglichkeit seiner Deutung durch elektrostatische Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche 440

H. Neuert, Eine Ionenquelle mittels Hochfrequenzentladung 449

B. Koch u. H. Neuert, Über den Einfluß eines statischen Magnetfeldes auf die elektrodenlose Hochfrequenz-Gasentladung in Wasserstoff . . . 456

W. Schaaffs, Untersuchungen an Funkenschallwellen mit Hilfe von Röntgenblitzen . . . 463

Heft 7

I. Dietrich u. E. Rüchardt, Thermospannungen an Platinkontakten 482

W. O. Schumann, Über sphärische elektromagnetische Eigenschwingungen in Räumen, die Plasmen enthalten 486

W. Braunewell u. E. Vogt, Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion 491

P. Courvoisier, Über Kriechgalvanometer . 496

W. Hartnagel u. E. Kappler, Polarisationserscheinungen bei der Beugung am Spalt 498

W. Kossel, Didaktisches zur Lichtbeugung . 506

W. Braunbek, Zur Lichtbeugung an statistischen Ringplatten 509

H. Schröder, Die Bildung reflexvermindernder Oberflächenschichten auf Glas durch Lösungen mit p_H-Werten nahe 7 515

M. Czerny, Über die Rotgrenze der Augenempfindlichkeit 521

E. Scheil u. K. E. Schießl, Über die Korngrenzendiffusion von flüssigem Wismut in Kupfer 524

H. Mayer, Das Herzfeldsche Metallkriterium und die Frage nach der Existenz einer nichtleitenden, amorphen Modifikation aller Metalle . 527

H. Auer, Schnelle Zustandsänderungen in Aluminium-Mischkristallen 533

O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Die Atomanordnung des amorphen Germanium . . . 540

W. Bothe, Zur Rückdiffusion schneller Elektronen 542

W. Riezler, Analyse durch Kernumwandlung 545

K. Clusius u. K. Starke, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. VIII. Rektifikation von H_2-HD-D_2-Gemischen zur Gewinnung von Deuteriumhydrid, Deuterium und schwerem Wasser 549

Heft 8

H. Kaiser, Bemerkungen zum Verfahren der homologen Linienpaare 565

W. Rollwagen u. H. Weltz, Vergleich von Schwärzungsdifferenz- und Linienbreitenverfahren für die quantitative spektrochemische Analyse . 571

J. van Calker u. E. Tacke, Über zeitliche Änderungen des spektralen Charakters elektrischer Funken 573

H. Schröder u. R. Schläfer, Verlustfreie optische Interferenz-Polarisatoren 576

H. Schüler u. L. Reinebeck, Über einen direkten Nachweis der Existenz kurzlebiger aromatischer Radikale auf Grund ihrer Emissionsspektren (Phenyl-, Benzoyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Methylbenzoylradikal) 577

H. Raether, Zum Nachweis von Oberflächenfilmen mittels Elektroneninterferenzen 582

H. Goetz, Eine Methode zur Messung des Schallstrahlungsdruckes bei Ultraschallwellen 587

E. Asmus, Zur Frage des *B*-Koeffizienten der Jones-Dole-Gleichung 589

J. Meixner, Thermodynamik und Relaxationserscheinungen 594
O. Buhl, Die Magnetisierungskurve bei Nickel unter Zug 601
W. Döring, Über das innere Magnetfeld in ferromagnetischen Materialien 605
F. Bopp u. F. L. Bauer, Feldmechanische Wellengleichungen für Elementarteilchen verschiedenen Spins 611
H. Fetz, Über elektrische Neutralität und Bezugssystem 625
H. Fetz, Relativistische Erweiterung der Theorie der positiven Säule 627
I. Broser, H. Kallmann u. R. Warminsky, Vorstellungen über den Leitungsmechanismus in Cadmiumsulfid-Kristallen 631
W. Hoppe u. L. Camerer, Ein graphisches Verfahren zur Berechnung von Strukturfaktoren für die Röntgenanalyse von Kristallen 637

Heft 9

W. Wessel, Zur relativistischen Quantenmechanik 645
W. Heywang, Über den Einfluß isolierter Gitterstörungen auf den elektrischen Widerstand elektronischer Halbleiter und seine Temperaturabhängigkeit 654
F. Schlögl, Der (e,n)-Prozeß am Deuteron . 664
E. Fünfer, Zählung von Elementarteilchen und Quanten mit Elektronenvervielfacher und Leuchtschirm 672
F. Sauter, Zur Statistik bei Elektronenvervielfachern 682
G. Pfotzer, Leitfähigkeitsprofil der Sperrschicht des Kupferoxydulgleichrichters nach H-F-Messungen und seine Gliederung in Raumladungszonen 691
E. Fischer, Untersuchung der innermolekularen Beweglichkeit von Dipolmolekülen in Flüssigkeiten mittels der dielektrischen Relaxation. Probleme einer Mikrowellen-Molekülspektroskopie in Dipolflüssigkeiten 707

Notizen

H. Koppe, Nichtlineare Erweiterung der Londonschen Theorie 74
A. Flammersfeld, Zur Frage der 3,3-h-Aktivität beim Terbium 75
H. Hintenberger, Über die Häufigkeiten der Isotope des Zirkons 76
R. Fricke u. H. Keefer, Die Lage des isoelektrischen Punktes bei γ-Al_2O_3 und verschiedenen Modifikationen des $Al(OH)_3$ 76
E. Walling, Über die Möglichkeit von Alterseinstufungen von rubidiumfreien Mineralien nach einer „inversen Strontiummethode“ 153
H. Maier-Leibnitz, K. Schmeiser u. M. Schwaiger, Die Strahlungen von Thorotrastdepots im lebenden Gewebe 153
R. Fricke u. J. Kubach, Verfolgung von Reduktions- und Oxydationsvorgängen mit der Emaniermethode von Otto Hahn 154
R. Lindner, Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung . . . 155
G. Antonoff u. R. J. Conan, Density of water as a function of temperature 156
H. Hartmann u. P. Henschel, Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten 156
V. v. Keußler, Über Wellenlängenänderung in den HI- und HeI-ähnlichen Spektren infolge der elektromagnetischen Verschiebung des Grundterms 158
H. J. Rodewald, Über eine Näherungsformel für den Wirkungsradius gravitierender Massen 224
L. Waldmann, Über elektrische Ausgleichung von Isotopenmassen und Kernreaktionsenergien 226
W. Jost, S. Mennenöh u. F. H. Müller, Über die Silberionen-Fehlordnung in festem AgCl 227
M. Joerges u. A. Nikuradse, Beobachtungen an den Raman-Linien binärer und ternärer Gemische von Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff 228
D. Kamke, Zur Ausbeute-Steigerung bei der Kanalstrahl-Ionenquelle 391
A.-W. Maue, Über komplementäre Beugungsprobleme 393
J. Zirkler, Ultrastrahlung von der Sonne . . 394
E. Justi, Elektrische Eigenschaften von Ruthenium 472
A. Ehmert, Solare Ultrastrahlung am 24. und 25. Dez. 1948 559
H. Schüler u. L. Reinebeck, Über ein neues OD-Spektrum im Sichtbaren 560
P. O. Gehlhoff u. E. Justi, Der Hall-Effekt von Rhodium 561
H. Korsching, Die α-Reichweite von Thorium 563
W. Scheele u. Th. Timm, Die Temperaturabhängigkeit der Gestalt der Fließkurven nicht-Newtonscher Verbindungen und ihre Beziehung zum Transformationspunkt 639
G. R. Miczaika, Messungen des Balmer-Sprungs 640
F. L. Bauer, Ausreduzierte Wellengleichungen für Elementarteilchen von halbzahligem Spin . . 720
H. Gaus, Zur Spin-Bahn-Koppelung im Atomkern 721

Besprechungen

W. Kuhn, Physikalische Chemie (R. Mecke) 77
W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik (G. Kortüm) 78
N. Efremov, Die Entwicklung der chemischen Elemente (R. Mosebach) 78
F. Baur, Musterbeispiele europäischer Großwetterlagen. Einführung in die Großwetterkunde (H. Flohn) 79
H. Falkenhagen, Die Naturwissenschaft in Lebensbildern großer Forscher (P. Walden) . 79
H. Ebert, Hermann von Helmholtz (K.-H. Höker) 80
O. Hahn, Die Kettenreaktion des Urans und ihre Bedeutung 158
W. Finkelnburg, Hochstromkohlebogen (G. Kortüm) 159

H. Vogt, Die Spiralnebel (E. Schoenberg) 159

H. Berg, Allgemeine Meteorologie (A. Ehmert) 160

P. ten Bruggencate, Astronomie, Astrophysik und Kosmogonie (H. Klauder) . . . 241

G. Joos, Physik der festen Körper (W. Luck) 241

J. Heyrovsky, Polarographisches Praktikum (M. Kortüm-Seiler) 242

M. Hansen, Allgemeine Metallkunde. Metallkunde der Nichteisenmetalle I und II (K. Schubert) 242

H. Daniel, Demonstrationsversuche aus der Optik (M. Neunhöffer) 243

W. Süß, Reine Mathematik, Teil I und II (H. Kneser) 243

E. Buchwald, Das Doppelbild von Licht und Stoff. Symbolische Physik (E. Back) 243

E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe (J. Malsch) 244

H. Vogt, Der Bau des Weltalls (H. Klauder) 315

W. Bothe u. S. Flügge, Kernphysik und Kosmische Strahlen, Teil I (W. Braunbek) 316

F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids (P. Brauer) 316

H. Harting, Die Brechzahlen einiger Halogenidkristalle (R. Mosebach) 316

P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (G. V. Schulz) 317

R. Plank, Mitteilungen des Kältetechnischen Instituts (G. Kortüm) 317

L. Prandtl, Führer durch die Strömungslehre (W. Wuest) 317

C. Schaefer, L. Bergmann u. W. Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums (E. Regener) 318

F. Emde, Tafeln elementarer Funktionen. Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen (A. Klemm) 318

W. Magnus u. F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik (W. Braunbek) . . 319

H. M. Sassenfeld u. H. F. A. Tschunko, Mathematische Tafeln für Mathematiker, Naturwissenschaftler, Ingenieure (G. Reichel) . . 319

K. H. Weise, Gewöhnliche Differentialgleichungen (H. Kneser) 319

G. Hamel, Integralgleichungen, Einführung in Lehre und Gebrauch (G. Reichel) 319

E. Schönhardt, Vektor-Rechnung (K. Nickel) 319

L. Heffter, Kurvenintegrale und Begründung der Funktionentheorie (H. Kneser) 320

P. Ahnert, C. Hoffmeister, E. Rohlfs u. A. v. d. Voorde, Die Veränderlichen Sterne der nördlichen Milchstraße (D. Wattenberg) 395

Astronomisch-Geodätisches Jahrbuch für 1949 (D. Wattenberg) 395

A. Betz, Konforme Abbildung (H. Görtler) . 395

G. Herrmann u. S. Wagener, Die Oxydkathode (B. Gysae) 396

H. Umstätter, Strukturmechanik (A. Münster) 396

R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures (K. Schubert) 397

F. Dessauer, Röntgen. Die Offenbarung einer Nacht (W. Gerlach) 398

Th. Pöschl, Einführung in die Analytische Mechanik (M. Müller) 398

G. Jentsch, Grundlehren der Elektrotechnik, Teil I: Das elektrostatische Feld und der Gleichstrom (W. Bader) 398

A. Walther, Angewandte Mathematik, Teil III (C. Schmieden) 399

R. Mügge, Meteorologie und Physik der Atmosphäre (K. Daubert) 399

M. Beyer, Über den Lichtwechsel der Veränderlichen mit Perioden von 30 bis 150 Tagen (D. Wattenberg) 475

A. A. Wachmann, Beobachtungen von Veränderlichen in der Umgebung von Kapteyn-Feldern der nördlichen Milchstraße (D. Wattenberg) 475

H. Siedentopf, Die physikalische Erforschung des Weltalls (W. Westphal) 475

E. Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik (W. Westphal) 476

C. J. Gorter, Paramagnetic Relaxation (E. Fischer) 476

E. J. W. Verwey u. J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (G. Kortüm) 476

N. Bjerrum, Selected Papers (R. Mecke) . 477

E. Flegler, Grundgebiete der Elektrotechnik (G. Keßler) 478

A. Walther, Angewandte Mathematik, Teil V (F. A. Willers) 478

v. Mangoldt-Knopp, Einführung in die höhere Mathematik, Bd. I, II u. III (E. Ullrich) 478

R. Rothe †, Höhere Mathematik (E. Ullrich) 479

A. Rohrberg, Graphische Funktionentafeln (E. Ullrich) 479

H. Ertel, Eine Methode zur approximativen Vorausberechnung von Luftmassenverlagerungen (H. Flohn) 479

R. Scherhag, Neue Methoden der Wetteranalyse und Wetterprognose (H. Flohn) . . . 479

H. Wichmann, Grundprobleme der Physik des Gewitters (A. Ehmert) 480

F. Dessauer, Mensch und Kosmos (P. Walden) 480

J. Bartels, Geophysik, Teil I und II (R. Schulze) 563

J. M. Stevels, Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass (I. Ackermann) 564

P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres with particular reference to Rayon (E. Jenckel) 564

F. Severi, Grundlagen der abzählenden Geometrie (E. Ullrich) 640

G. Goubau u. J. Zenneck, Elektronenemission, Elektronenbewegung und Hochfrequenztechnik, Teil I (H. F. Mataré) 640

A. R. Miller, The Adsorption of Gases on Solids (W. Braunbek) 641

H. Bremmer, Terrestrial Radio Waves, Theory of Propagation (W. O. Schumann) 642

W. Heisenberg, Die Physik der Atomkerne (W. Walcher) 643

W. H. Keesom, Helium (L. Waldmann) . . 643

A. Ehringhaus, Das Mikroskop (E. Menzel) 643

A. Bouwers, Achievements in Optics (H. Boersch) 644

W. Schmeidler, Vorträge über Determinanten und Matrizen mit Anwendungen in Physik und Technik (L. Waldmann) 644

Max Planck in seinen Akademie-Ansprachen (W. Kossel) 644

R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre, Einführung in die Optik (E. Vogt) . . 723

G. Jander, Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln (G. Kortüm) 723

A. Walther, Angewandte Mathematik, IV (H. Kuhlmann) 724

Zusammenfassungen aus Band 4b

W. Jost, Ein physiologisches Diffusionsproblem 394

B. Helferich u. G. Weber, Alkaliempfindliche Glucoside: Das Glucosid des Äthylencyanhydrins 394

Berichte

D. Wattenberg, Die Supernovae des Milchstraßensystems 228

H. G. Macht, Die Analyse des Erd-Magnetfeldes und seiner Variationen 238

Nachrufe, Gedenktage, Geburtstage

L. Meitner, Otto Hahn zum 8. März 1949 . . . 81

E. Schoenberg, Hugo von Seeliger zum 100. Geburtstag 474

A. Sommerfeld, E. Rüchardt u. E. Kapler, Zum 60. Geburtstag von Walther Gerlach am 1. August 1949 481

Berichtigungen

Berichtigung zu Seite 396 von Band 3a 80

Berichtigung zu Seite 143 von Band 3a 244

Berichtigung zu Seite 153 von Band 4a 320

Absorptionsmessungen an Lösungen von Neodymsalzen

Von G. W. OETJEN[1]

(Z. Naturforschg. **4a**, 1—10 [1949]; eingegangen am 22. April 1948)

Absorptionsmessungen an 5 Neodymsalzen in Abhängigkeit von der Konzentration zeigen zwei verschiedene Effekte: a) Schwankungen der Absorptionskonstanten und Oszillatorenstärken um kleine Beträge bei Änderung der Konzentration. Sie werden auf Umbauvorgänge in den äußeren Schichten der Hydrathülle des Nd-Ions zurückgeführt. Der Effekt tritt bei allen Salzen auf. b) Eine starke Zunahme der Absorptionskonstanten und Oszillatorenstärken der Bande D mit wachsender Konzentration bei den Nitraten. Der Effekt tritt nicht beim Chlorid und Perchlorat, andeutungsweise beim Bromat auf. Er wird gedeutet als radikale Änderung der Struktur in der nächsten Umgebung des Nd-Ions (Komplexbildung). Entscheidend für diesen Effekt scheint der sterische Aufbau des Anions zu sein. — Es werden weiter Dichtemessungen mitgeteilt. Die durch den Schwankungseffekt a) optisch ausgezeichneten Konzentrationen scheinen auch Anomalien der Dichtekurve zu liefern. Hierdurch wird die Rückführung der optischen Befunde auf strukturelle Eigenschaften der Lösungen gestützt.

Schon mehrfach ist auf die Bedeutung hingewiesen worden, die die Ionen der Seltenen Erden als Sonden zur Erforschung des strukturellen Aufbaues fester und flüssiger Substanzen gewinnen können[2]. Die charakteristischen Spektren dieser Ionen müssen Übergängen innerhalb der $4f$-Schale zugeordnet werden, d. h. die beteiligten Terme unterscheiden sich nur in den Quantenzahlen S, L und J, nicht jedoch in der Elektronenkonfiguration $4f^n$ (wobei $n = 1 \ldots 13$ von Ce ... Yb). Beim Einbau eines Seltenen-Erd-Ions in einen Kristall oder in eine Lösung kommen die $4f$-Elektronen unter den Einfluß eines von den Nachbarmolekeln und -ionen erzeugten elektrischen Störfeldes. Diese Störung bewirkt erstens eine durch die Feldsymmetrie bestimmte Aufspaltung der Linien und zweitens eine durch Symmetrie und Stärke des Feldes bestimmte Änderung der Linienintensität, vor allem bei der elektrischen Dipolstrahlung, die im freien Ion durch die Laporte-Regel verboten ist und erst durch das Störfeld der Umgebung erzwungen wird[3].

Jede strukturelle Änderung in der Umgebung eines der Seltenen-Erd-Ionen muß sich also verfolgen lassen, entweder an Änderungen in der Zahl und Lage der Aufspaltungskomponenten oder an der Intensität der elektrischen Dipolstrahlung. Jedoch lassen sich die einzelnen Komponenten bei Zimmertemperatur nur bei denjenigen Seltenen Erden getrennt beobachten, deren Linien wegen besonders geringer Kopplung der $4f$-Elektronen an das Gitter[4] extreme Schärfe haben, wie z. B. beim Europium-Ion. Bei den anderen Seltenen Erden, z. B. beim Neodym, sind bei Zimmertemperatur die Linien so breit, daß sie zu Banden verschmelzen. Hier muß die Intensität der elektrischen Dipolstrahlung als Kriterium herangezogen werden.

Die älteren Messungen an Lösungen von Salzen der Seltenen Erden sind vorwiegend zu chemisch-analytischen Zwecken durchgeführt worden[5]. Sie benutzen rein qualitative, visuelle oder photographische Methoden, sind also, obwohl sie einzelne Hinweise liefern, im Rahmen der oben entwickelten theoretischen Vorstellungen unbrauchbar. Dagegen haben Gorter und Mitarbb.[6] eine quantitative Ausmessung der Absorptionsspektren einiger Praseodym-, Neodym- und Samariumsalze zwischen 11000 cm^{-1} und 23000 cm^{-1} durchgeführt und die Oszillatorenstärken der verschiedenen Banden bei gewissen einzelnen Konzentrationen bestimmt. Bisher sind diese Messungen m. W. jedoch nicht theoretisch ausgewertet worden.

[1] D 7. Anschrift des Verf: Köln-Bayental, Bonner Straße.

[2] R. Tomaschek, Ergebn. exakt. Naturwiss. **20**, 286 [1942].

[3] J. H. van Vleck, J. physic. Chem. **41**, 167 [1937].

[4] K. H. Hellwege, Ann. Physik **40**, 530 [1941].

[5] z. B. Yntema, J. Amer. chem. Soc. **45/I**, 907 [1923]; L. L. Quill, P. W. Selwood u. B. S. Hopkins, J. Amer. chem. Soc. **50/II**, 2929 [1928].

[6] C. J. Gorter u. Mitarbb., Physica **9**, 217 [1942]; **10**, 365 [1943].

Einen großen Fortschritt in dieser Richtung haben die Arbeiten von Freed und Mitarbb.[7] an Lösungen von Europiumsalzen gebracht. Beobachtet wurde die Zahl der Aufspaltungskomponenten, was — wie oben gesagt — beim Europium auch in Lösungen möglich ist. Es zeigte sich, daß in Lösungen ein ebenso klares Aufspaltungsbild vorhanden ist wie in Kristallen, woraus geschlossen werden muß, daß die Umgebung der Europium-Ionen in Lösungen keineswegs statistisch diffus ist, sondern eine wohl definierte Symmetrie (Linienzahl) und Störfeldstärke (Größe der Aufspaltung) besitzt. Die so definierte Umgebung des Seltenen-Erd-Ions hängt ab vom Lösungsmittel und vom Anion. In wäßriger Lösung ist sie bei sehr starker Verdünnung vom Anion unabhängig. Bei Chloridlösungen ändert sich dann nach Freed[8] auch mit einer bis zur Sättigung wachsenden Konzentration die Symmetrie gar nicht, während beim Nitrat oberhalb von 0,01-*m*. die Umgebung einer mit der Konzentration wachsenden Zahl von Ionen eine neue, ganz andere Struktur annimmt, bis in der Nähe der Sättigung alle Ionen die neue Struktur besitzen.

Dieser „Nitrat-Effekt" ist von Chow und Hellwege[9] auch an der Bande D[10] (Wellenlänge = 5800 Å) des NdZn-Nitrats gefunden worden, da hier offenbar die beiden verschiedenen Umgebungen eine um den Faktor 2 verschiedene Oszillatorenstärke der elektrischen Dipolstrahlung erzwingen, was wegen des konzentrationsabhängigen Mischungsverhältnisses der beiden „Ionen-Formen" eine sehr starke Abhängigkeit der beobachteten Oszillatorenstärke von der Konzentration zur Folge hat. Im Spektrum des Neodym-Ions in Lösung heben sich die einzelnen Linien nur noch als schwache Buckel aus den entstehenden Banden heraus, so daß die Änderung des Aufspaltungsbildes mit der Konzentration hier nicht verfolgt werden konnte.

Die vorliegende Untersuchung hat das Ziel, die Messung der Absorptionskonstanten und Oszillatorenstärke in Abhängigkeit von der Konzentration auf möglichst viele Neodymsalze mit verschiedenen Anionen auszudehnen, um die Frage zu beantworten, wieweit die Struktur in der Umgebung des Neodym-Ions durch das Lösungsmittel und wieweit sie auch durch die Anionen bestimmt wird. Außerdem sollten zwei verschiedene Absorptionsbanden untersucht werden, um von den Zufälligkeiten eines speziellen Überganges freizukommen.

1. Meßanordnung

Da Vorversuche ergeben hatten, daß die Unterschiede der Oszillatorenstärken bei verschiedenen Anionen voraussichtlich in der Gegend von 10 bis 20% lagen, handelte es sich darum, eine genauere und schnellere Meßmethode anzuwenden als das von Chow und Hellwege[9] benutzte photographische Verfahren.

Mit Hilfe einer unten näher beschriebenen photoelektrischen Methode ist es gelungen, bei einer spektralen Spaltbreite von 2—4 Å etwa 70 Meßpunkte über eine Bande (Halbwertsbreite 95 Å) zu verteilen. Dabei wurde an jeder Stelle das Verhältnis der bei der absorbierenden Schicht ein- und austretenden Strahlungsleistung I_0/I auf $\pm$ 3‰ genau gemessen[11]. Wegen der Schwierigkeit bei der Konzentrations- und Schichtdickenbestimmung waren die molare Absorptionskonstante

$$k\left(\tilde{\nu}\right) = \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{I_0}{I} \; [\text{Liter} \cdot \text{Mol}^{-1}\,\text{cm}^{-1}] \qquad (1)$$

c = Konzentration $\left[\frac{\text{Mol Nd}^{+++}}{\text{Liter}}\right]$

d = Schichtdicke [cm]

I_0 = einfallende Strahlungsleistung

I = durchgelassene Strahlungsleistung

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

[7] S. Freed u. Mitarbb., J. chem. Physics **6**, 297, 654, 655 [1938]; **7**, 824 [1939]; **8**, 247, 291, 840, 878 [1940]; J. Amer. chem. Soc. **63**, 1079 [1941].

[8] Es wurde nur auf die Zahl der Linien geachtet; Intensitäts- und Linienbreitenmessungen wurden jedoch nicht durchgeführt, so daß feinere Effekte evtl. der Beobachtung entgangen sind.

[9] Y. K. Chow u. K. H. Hellwege, Z. Physik **125**, 18 [1948].

[10] Konventionelle, von H. Ewald, Ann. Physik (5) **34**, 209 [1939], eingeführte Bezeichnung.

[11] Jeder Meßpunkt wurde mindestens dreimal gemessen; die Abweichungen der je 3 Messungen untereinander betrugen bei 20000 insgesamt vermessenen I_0/I-Werten nie mehr als $\pm$ 3‰ ihres Mittelwertes.

[12] Der so definierte *f*-Wert bedeutet natürlich nicht mehr als ein konventionelles Maß für die Gesamtabsorption der Bande.

und die Oszillatorenstärke[12]

$$f = A \int k(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} \qquad (2)$$

$$A = 4\pi\varepsilon_0 \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{Ba}{2L}$$

$$\varepsilon_0 = 8{,}86 \cdot 10^{-14}\ [\text{Amp.sec} \cdot \text{Volt}^{-1}\,\text{cm}^{-1}]$$

$$B = 10^{-7}\ [\text{Watt sec} \cdot \text{Erg}^{-1}]$$

$$m = 9{,}03 \cdot 10^{-28}\ [\text{g}]$$

$$c = 3 \cdot 10^{10}\ [\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

$$e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ [\text{Amp. sec}]$$

$$a = 10^{3}\ [\text{cm}^3 \cdot \text{Liter}^{-1}]$$

$$L = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ [\text{Mol}^{-1}]\ .$$

etwas ungenauer bekannt (s. u.). Doch blieb auch hier der Fehler bei einer Konzentration unterhalb 1 %. Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen:

Die Heizspannung an der Lichtquelle (Osram-Wolfram-Wendellampe 12 V, 8 Amp.) wurde durch einen röhrengeregelten Umformer auf ± 5 ‰ konstant gehalten. Die Wolfram-Wendel wurde in die Absorptionsküvette abgebildet. Hierbei war die wirksame Schichtdicke für die Randstrahlen höchstens 1% größer als für den Strahl in der Mittelachse. Die Küvette wurde nach Unterdrückung des Streulichtes auf den Spalt eines Zeiß-Dreiprismen-Spektrographen mit Autokollimationskamera ($f = 130$ cm) abgebildet. Dieser hatte in dem untersuchten Spektralbereich eine Dispersion von etwa 5 Å/mm. Am Spektrographen wurde in der Photoplattenebene ein Spalt angebracht, an dem durch Drehen des Försterlingschen Prismensatzes das Spektrum sauber meßbar vorbeigedreht wurde. Hinter dem Spalt war eine Photozelle angebracht mit einem Kompensations-Röhrenelektrometer[13]. Die bei Belichtung der Photozelle zusätzlich auftretende Gitterspannung steuert den Anodenstrom der einen Röhre; diese Anodenstromänderung wurde über ein Spiegelgalvanometer mittels Fernrohrablesung gemessen. Die Empfindlichkeit, d. h. das Verhältnis Gitterspannungsänderung zu Galvanometerausschlag, betrug in dieser Anordnung $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ V/Skt. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, daß bis zu Spannungsänderungen von $6 \cdot 10^{-2}$ V die Ausschläge bis auf Abweichungen von höchstens 1 ‰ linear mit der Spannung gingen.

Als Photozellen[14] wurden Vakuumphotozellen mit Caesiumantimonschicht verwendet. Es zeigte sich aber, daß von acht bereits ausgesuchten Zellen nur eine die extrem hohen Anforderungen an Empfindlichkeitskonstanz erfüllte. Die sieben anderen zeigten nach Tagen oder Stunden Zu- oder Abnahme der Empfindlichkeit, die durch Belichtung hervorgerufen wurde und bis zu 0,5% der Anfangsempfindlichkeit pro Min. betrug. Die endlich benutzte Zelle zeigte auch über die größte Meßdauer von 14—18 Stdn. hintereinander keine meßbare Empfindlichkeitsänderung.

Bei den Absorptionsmessungen wurde die Konzentration so stark geändert, daß Schichtdicken von 50 bis 0,2 mm verwendet werden mußten, um auf alle Fälle optisch dünne Schichten (40% Durchlässigkeit im Bandenmaximum) zu haben. Dabei wurden oberhalb von 1 mm Schichtdicke Präzisionsküvetten von Zeiß, unterhalb von 1 mm folgende Konstruktion benutzt: Zwei dicke Interferometerplatten wurden in einem Aluminiumrohr mittels dicker Gummipolster gegeneinandergepreßt und durch plangeschliffene Schichtdickenringe aus Glas[15] auf den gewünschten Abständen gehalten. Die Ringe waren — wie mit einem Zeißschen Dickenmesser nachgemessen wurde — bei der kleinsten Schichtdicke bis auf 5 ‰ planparallel. Außerdem wurde der Abstand der beiden Interferometerplatten, d. h. die Schichtdicke, mit einem Meßmikroskop durch drei in das Aluminiumrohr gebohrte Löcher in zusammengebautem Zustand nachgemessen. Während der Messungen stand die Küvette mit ihren Endflächen stets horizontal; das Lichtbündel ging über zwei Ablenkprismen vertikal hindurch. Um Reflexions- und Streuverluste möglichst zu eliminieren, konnte die mit absorbierender Lösung gefüllte Küvette gegen eine möglichst gleich gebaute, aber mit Wasser gefüllte, durch Schwenken um eine vertikale Achse reproduzierbar ausgetauscht werden. Die dann immer noch verbleibenden verschiedenen Reflexionsvermögen von Salzlösung und Wasser wurden durch schwache Neigung der einen Küvette gegen die Strahlrichtung so weit berücksichtigt, daß der verbleibende Fehler von I_0/I sicher nicht größer als 5 ‰ wurde.

Es wurden so bei konstanter Temperatur von 20 ° C ± 1 ° C die Absorptionsbande D bei 5800 Å und die Doppelbande E und F bei 5200 Å folgender Salze in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen: *Neodymchlorid, Neodymperchlorat, Neodymbromat, Neodymnitrat, Neodymzinknitrat.* Von jedem Salz wurden fast gesättigte Lösungen hergestellt, die dann auf dem Weg über Dichtemessungen schrittweise bis 0,01-*m.* verdünnt wurden. Die Messungen bei noch kleineren Konzentrationen wurden unterlassen, da die Konzentrationsbestimmungen auf diese Weise relativ zu den sonstigen Genauigkeiten zu ungenau geworden wären. Die Relativkonzentrationen in einer Verdünnungsreihe waren bis auf einen maximalen Fehler von $2 \cdot 10^{-3}$ bekannt. Die Absolutkonzentration in jeder Verdünnungsreihe wurde einmal chemisch durch Verglühen des Neodymsalzes zu Neodymoxyd bestimmt[16].

[12] J. Schintlmeister, Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät, S. 61 [1942]; Stettner, S.-B. Akad. Wiss., Wien, Abt. IIa, **142**, 481 [1933]; F. Müller u. W. Dürich, Physik. Z. **39**, 657 [1938].

[13] Zellen von der Fa. Telefunken, Göttingen. Für ihre Überlassung bin ich den HHrn. Dr. Theile und Dr. Diels zu Dank verpflichtet.

[15] Fa. Winkel-Zeiß, Göttingen.

[16] Für die Durchführung der Analysen habe ich den HHrn. Prof. Dr. v. Wartenberg u. Dipl.-Chem. Grosse-Ruyken sehr zu danken.

Dabei zeigte es sich, daß das Nitrat (nicht das Zinknitrat) und Bromat Spuren von Verunreinigungen enthalten mußten (Farbtönung des Oxyds sehr schwach bräunlich). Diese Verunreinigungen wurden röntgenspektroskopisch in Emission bestimmt[17]. Es ergab sich, daß etwas Praseodym und Samarium vorhanden waren, die zusammen nicht mehr als max. 5% ausmachten. Dies wurde bei der Bestimmung der Neodymkonzentration berücksichtigt. Die angegebene Absolutkonzentration der Lösungen war also nur mit etwa ± 3% bekannt.

Alle verwendeten Lösungen waren neutral; nur das Nitrat enthielt etwas Säure, die bei der Kristallisation aus schwachsaurer Lösung mit eingeschlossen gewesen war.

Jedesmal nach Durchmessen einer Bande wurde die Messung bei der zuerst gemessenen Wellenlänge wiederholt, um die Konstanz der Meßanordnung während der für eine Bande benötigten Meßzeit von 1 bis 2 Stdn. zu prüfen.

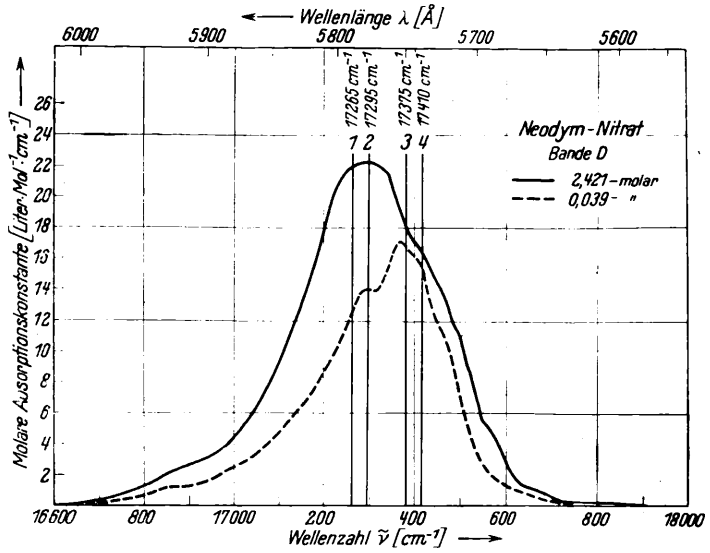


Abb. 1. Molare Absorptionskonstante des Neodymnitrates in der Bande D als Funktion der Wellenzahl bzw. Wellenlänge bei größter und kleinster gemessener Konzentration.

2. Ergebnisse

Wir stellen die Meßergebnisse an Hand einiger Abbildungen zusammen. Dabei ist entspr. dem experimentellen Verfahren der Verdünnung um immer denselben Faktor zunächst der logarithmische Maßstab für die Konzentrationen gewählt.

a) Abb. 1 zeigt die Bande D des Neodymnitrates bei der größten und der um den Faktor 60 verdünnten kleinsten gemessenen Konzentration. Die beiden Kurven sind stark verschieden, und zwar hängt sowohl die Fläche als auch die Form der Bande stark von der Konzentration ab. Die Intensitäten der einzelnen zu der Bande zusammenfließenden Linien hängen also in sehr verschiedener Weise von der Konzentration ab.

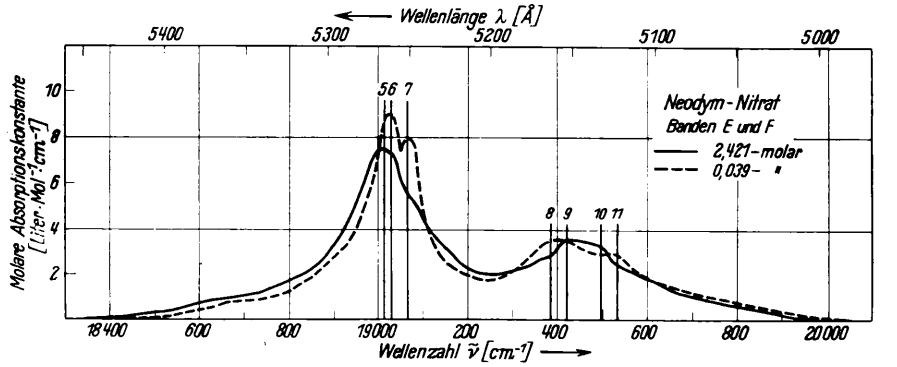


Abb. 2. Molare Absorptionskonstante des Neodymnitrates in den Banden E und F als Funktion der Wellenlänge bzw. Wellenzahl bei größter und kleinster gemessener Konzentration.

Dasselbe gilt auch, wie Abb. 2 zeigt, von der Doppelbande E und F. In beiden Abbildungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit alle bei Zwischenkonzentrationen aufgenommenen Absorptionskurven fortgelassen. Sie bilden einen stetigen Übergang zwischen den beiden gezeichneten Grenzfällen.

b) Allerdings erfolgt dieser Übergang erstens keineswegs monoton in derselben Richtung, und zweitens hängt er stark vom Anion ab. Um das zu zeigen, sind wegen der Unmöglichkeit, das gesamte Beobachtungsmaterial hier zu reproduzieren, die in Abb. 1 und 2 durch vertikale Linien und die Bezifferung 1 . . . 11 gekennzeichneten Frequenzen (vielleicht etwas willkürlich) herausgegriffen worden. Die an dieser Stelle gemessenen Absorptionskonstanten — abgekürzt als $k_1 \ldots k_{11}$ bezeichnet — sind in den Abb. 3a bis d für die Bande D und den Abb. 4a bis d für die Bande E.

[17] Für die Ausführung der Röntgen-Spektralanalyse bin ich den HHrn. Prof. Correns u. Prof. Ernst zu Dank verpflichtet.

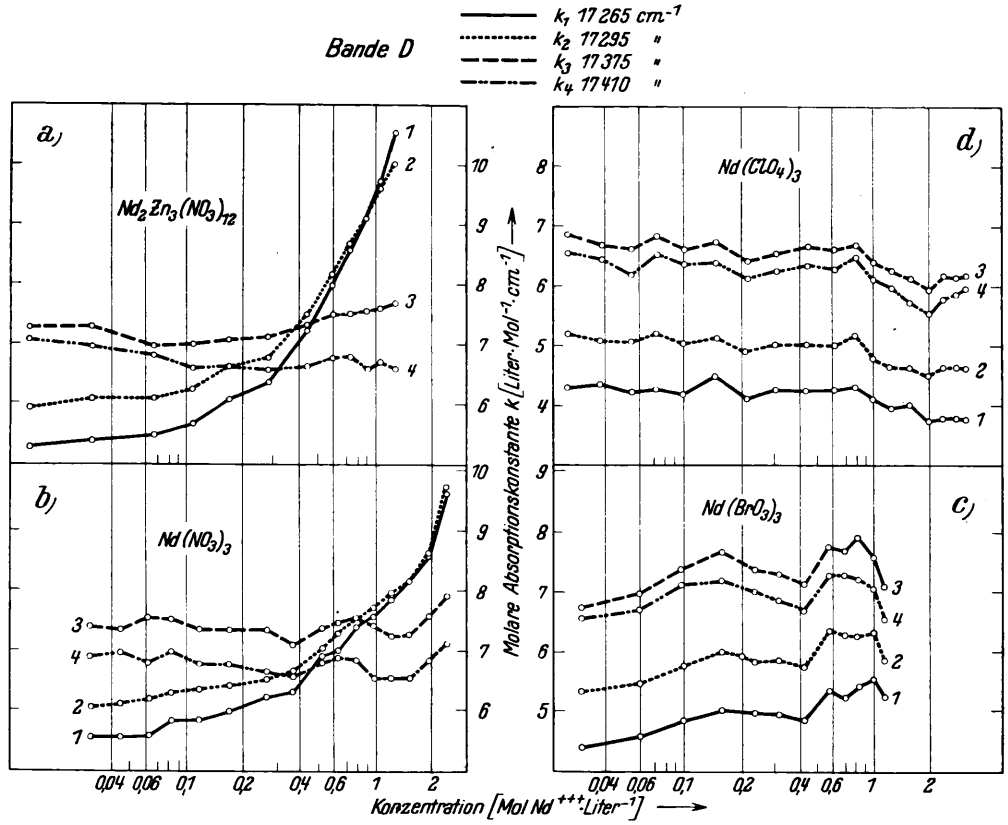


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der molaren Absorptionskonstanten bei den in Abb. 1 mit 1, 2, 3, 4 bezeichneten Wellenzahlen.

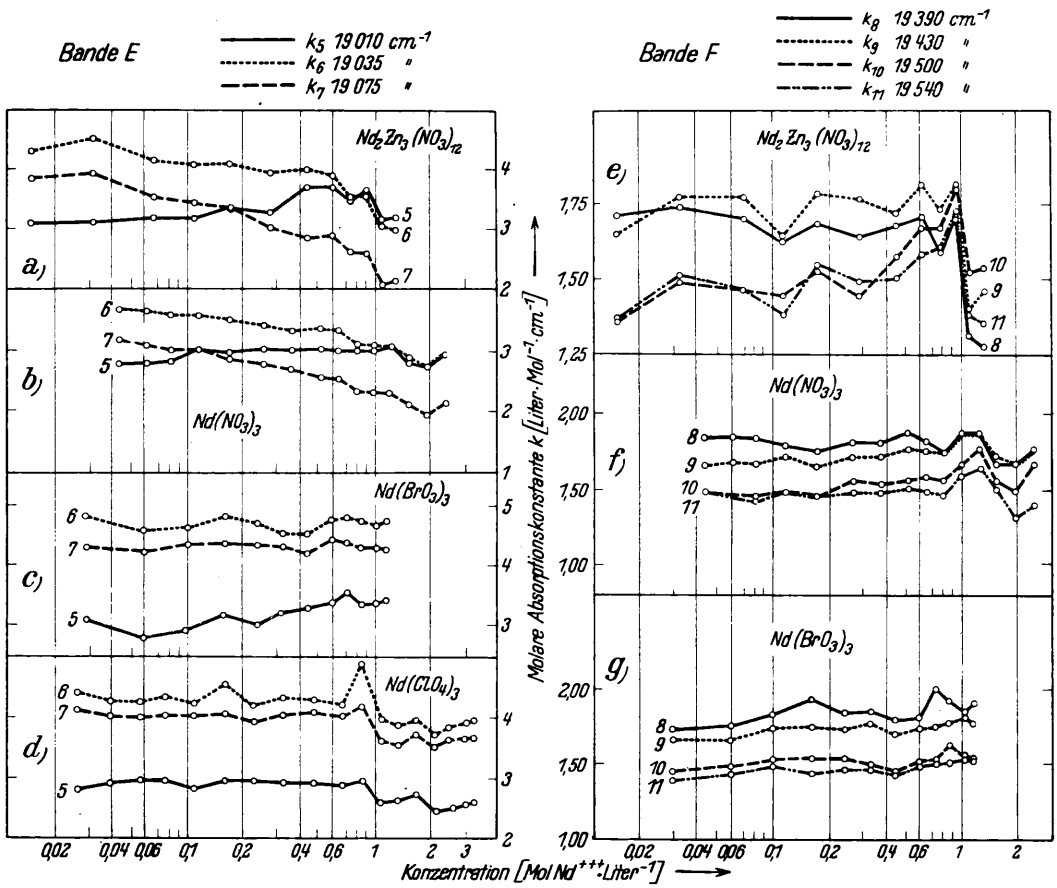


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der molaren Absorptionskonstanten bei den in Abb. 2 mit 5, ..., 11 bezeichneten Wellenzahlen.

4e bis g für die Bande F als Funktion der Konzentration aufgetragen.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß zwar die charakteristischen Frequenzen für jede Bande ausgesucht wurden, daß ihre Absorptionskonstanten jedoch nicht unbedingt eine eigene physikalische Bedeutung haben müssen, da sich die einzelnen Linien an jeder Stelle der Bande überlagern. Ferner sind die Kurven für das Chlorid nicht mit dargestellt, da sich das Chlorid in jeder

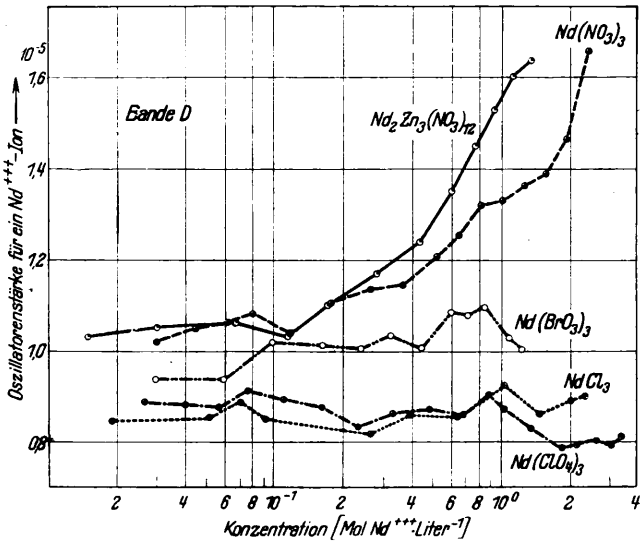


Abb. 5. Oszillatorenstärke je Neodym-Ion der Bande D als Funktion der Konzentration.

Hinsicht wie das Perchlorat verhält. Bei der Bande F wurde auch auf die Darstellung des Perchlorats verzichtet, da bereits beim Bromat wie beim Chlorid und Perchlorat die Absorptionskonstanten bei den verschiedenen Wellenzahlen praktisch parallel verlaufen.

Alle Abbildungen zeigen übereinstimmend, daß die molare Absorptionskonstante der einzelnen Ionen keineswegs von der Konzentration unabhängig ist. Das Beersche Gesetz gilt also nicht. Es fällt zunächst auf, daß bei allen Frequenzen die Absorptionskonstanten nicht monoton zu- oder abnehmen, sondern mehrfach zwischen maximalen und minimalen Werten hin- und herwandern[18]. Diese Schwankungen, deren Wert bis zu 20% vom mittleren Wert abweicht, erfolgen erstaunlich steil: Konzentrationsänderungen von manchmal nur 20% können von einem Minimum zu einem Maximum führen und umgekehrt. Es scheint, daß dieser „Schwankungseffekt" oberhalb der Konzentration von 0,5-*m*. deutlicher ausgeprägt ist als bei kleineren Konzentrationen. Beim Chlorid, Perchlorat und Bromat[19] hat die Konzentrationsabhängigkeit, wie aus dem praktisch parallelen Verlauf der Kurven in Abb. 3d, 4d und 4g hervorgeht, für alle Frequenzen denselben Gang: die Kurvenform ändert sich mit der Konzentration praktisch nicht, und zwar ist sie bei allen Konzentrationen identisch mit der Form, wie sie die Banden der beiden Nitrate nur bei der größten Verdünnung haben (gestrichelte Kurven der Abb. 1 und 2). Die Schwankungen sind also Schwankungen der Fläche bei konstanter Kurvenform.

c) Bei den beiden Nitraten überlagert sich jedoch den bei allen Salzen auftretenden, eben beschriebenen Schwankungen eine sehr auffällige Erscheinung. Wir betrachten zunächst die Bande D. Wie die Abb. 3a und 3b zeigen, steigt die Absorptionskonstante für die Frequenzen 1 und 2 steil mit der Konzentration an, während die Absorptionskonstante bei den Frequenzen 3 und 4 nur die oben beschriebenen Schwankungen erleiden. Dadurch wird die in Abb. 1 gezeigte Deformation der langwelligen Seite der Bande[20] und gleichzeitig eine Vergrößerung der Fläche bewirkt, auf die wir noch zurückkommen. Die langwellige Seite der Bande ist also gegen Änderung der Konzentration besonders „empfindlich", und zwar ist die „Empfindlichkeit" beim Doppelnitrat noch größer als beim einfachen Nitrat.

d) Beim Perchlorat und Chlorid ist von dem geschilderten, in der verschiedenen „Empfindlichkeit" verschiedener Frequenzen ein und derselben Bande bestehenden „Nitrat-Effekt", wie oben gesagt, nichts zu merken. Beim Bromat jedoch ist er schwach angedeutet: Nach Abb. 3c und 4c sind auch hier die Frequenzen 1, 2 und 5 in derselben Weise ausgezeichnet wie bei den Nitraten, nur in wesentlich geringerem Maße.

Wir haben also in bezug auf den „Nitrat-Effekt" ein Empfindlichkeitsgefälle vom Doppelnitrat über Nitrat und Bromat zum Perchlorat und Chlorid, wobei die beiden Nitrate auf der

[18] Die Meßfehler sind höchstens von der Größe des Durchmessers der die Meßpunkte umgebenden Kreise.

[19] Hier nur in erster Näherung, s. Abschn. d).

[20] Für das Doppelnitrat sind die Kurven fast dieselben wie die hier reproduzierten des Nitrates. Sie sind, mit der geringeren Genauigkeit der photographischen Methode gemessen, bei Chow u. Hellwege[9] (Abb. 2) ausführlich dargestellt.

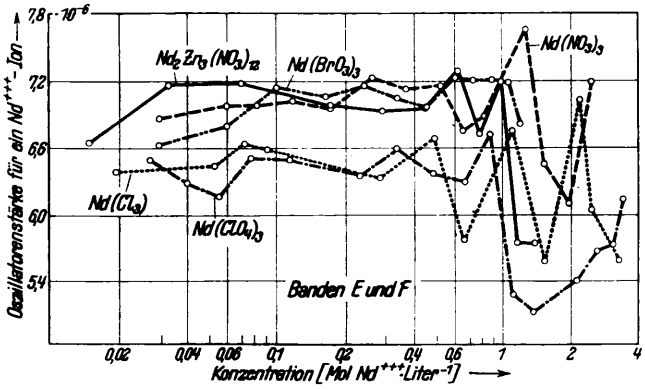


Abb. 6. Gesamtoszillatorenstärke je Neodym-Ion der Banden E und F als Funktion der Konzentration.

einen und das Perchlorat und Chlorid auf der anderen Seite sich untereinander sehr ähnlich verhalten, während das Bromat eine klare Mittelstellung einnimmt.

e) Diese Mittelstellung ist besonders deutlich zu sehen an der Fläche, d. h. der Oszillatorenstärke der Bande. In Abb. 5 ist die Oszillatorenstärke der Bande D als Funktion der Konzentration dargestellt.

Bei den Nitraten fällt sofort der (beim Doppelnitrat besonders) steile Anstieg oberhalb des schon von Chow und Hellwege[9] mit der photographischen Methode gefundenen „Knicks" bei etwa 0,1-*m*. auf. Das Perchlorat und Chlorid zeigen diesen Effekt nicht; abgesehen von dem „Schwankungseffekt" bleibt der *f*-Wert ziemlich konstant. Beim Bromat jedoch ist deutlich ein den Schwankungen überlagerter Anstieg mit wachsender Konzentration vorhanden, der jedoch viel schwächer ist als bei den Nitraten. Außerdem liegt die Bromatkurve auch den Absolutwerten nach zwischen denen des Chlorids und Perchlorats auf der einen und denen der beiden Nitrate auf der anderen Seite. Die bei allen Salzen auftretenden „Schwankungen" scheinen im übrigen, eventuell von kleinen Verschiebungen abgesehen, bei denselben Konzentrationen aufzutreten, was selbst noch an den steilen Nitratkurven erkennbar ist[21]. Bei den Banden E und F sind die Verhältnisse komplizierter, da sich nur die Gesamtfläche, d. h. die Summe der beiden Oszillatorenstärken, messen läßt. Außerdem hat (vgl. Abb. 2) die Absorption an verschiedenen Stellen der Banden einen entgegengesetzten Gang mit der Konzentration, so daß bei der Integration ein gewisser Teil der Konzentrationsabhängigkeit verloren geht.

Es ist also bei der Doppelbande der gesamte *f*-Wert physikalisch nicht so bedeutungsvoll wie bei der Bande D. Trotzdem zeigt die Abb. 6 deutlich noch einmal folgende Tatsachen: 1. Der *f*-Wert ist

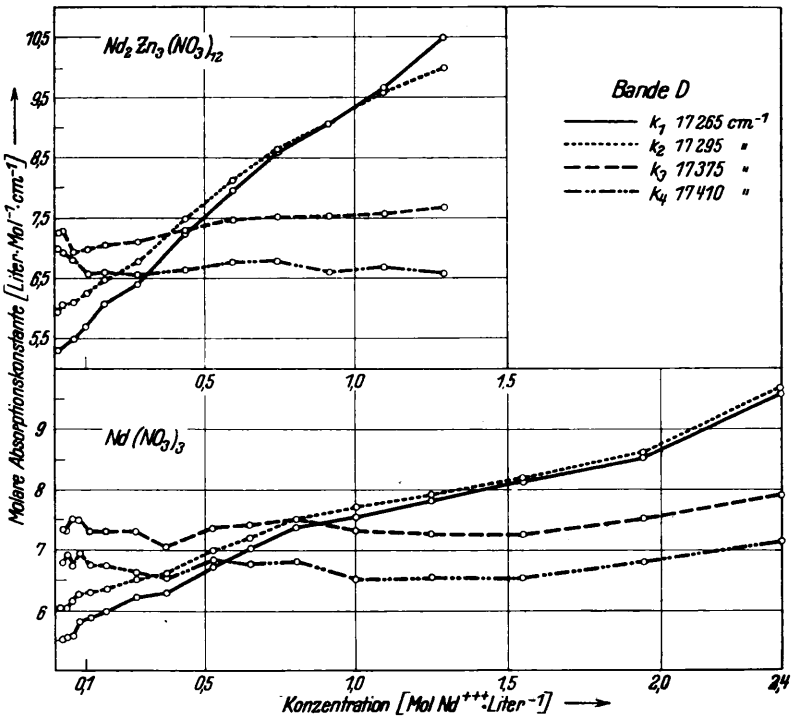


Abb. 7. Die molaren Absorptionskonstanten der in Abb. 1 gekennzeichneten Wellenzahlen in der Bande D von Neodymzinknitrat und Neodymnitrat als Funktion der linear aufgetragenen Konzentration.

beim Chlorid und Perchlorat kleiner als bei den Nitraten und dem Bromat; er liegt bei der kleinsten Konzentration zwischen diesen Grenzfällen.

2. Wie schon bei der Bande D betont, sind auch hier die Schwankungen oberhalb von 0,5-*m*. besonders deutlich.

[21] Diese Tatsache läßt sich natürlich auch aus den Abb. 3a und 4a ablesen.

3. Die Schwankungen erfolgen bei allen Salzen bei annähernd denselben Konzentrationen, wenn man den relativ großen Abstand der Meßpunkte in Rechnung setzt.

4. Eine monotone Änderung der Oszillatorenstärke oberhalb von 0,1-*m*., wie bei der Bande D infolge eines „Nitrat-Effektes", ist aus oben erwähnten Gründen der oft gegenläufigen Änderungen der einzelnen Absorptionskonstanten mit der Konzentration nicht von den Schwankungen zu trennen.

Benutzt man für die Konzentration statt des logarithmischen den linearen Maßstab, so ergibt sich, wie die Abb. 7 zeigt, der steile Anstieg der Absorptionskonstanten infolge des „Nitrat-Effektes" als streckenweise lineare Funktion der Konzentration.

Durch die Knicke in diesen und den vorhergehenden Kurven sind ganz bestimmte Konzentrationen ausgezeichnet. Berücksichtigt man, daß diese Konzentrationen sich nur mit einer Ungenauigkeit festlegen lassen, die etwa durch den Abstand zweier Meßpunkte gegeben ist, so ergeben sich aus allen gemessenen Kurven und für alle Salze dieselben fünf ausgezeichneten Konzentrationen: etwa 0.1-*m*., 0.4-*m*., 0.8-*m*., 1.1-*m*. und 2.0-*m*.

3. Deutung

Wir behandeln zunächst den „Nitrat-Effekt". Nach den oben angegebenen Arbeiten von Freed und Mitarbb.[7] besteht dieser Effekt in Lösungen von Europiumnitrat darin, daß zunächst bei genügend kleiner Konzentration alle Europium-Ionen dieselbe, durch eine bestimmte Symmetrie ausgezeichnete Umgebung besitzen, daß aber bei wachsender Konzentration die Umgebung einer wachsenden Zahl der Ionen spontan in eine andere Struktur mit einer anderen Symmetrie umklappt, bis schließlich bei der gesättigten Lösung die Umgebung praktisch aller Ionen die neue Struktur besitzt. Die Symmetrie dieser „Sättigungsstruktur" ist wahrscheinlich höher als die der „Verdünnungsstruktur", da sie sich im Spektrum durch ein Aufspaltungsbild von nur 3 Linien gegenüber 4 Linien bei starker Verdünnung auszeichnet[22].

Wegen des praktisch gleichen Wertes der Ionenradien beim Europium^{+++} (1,15 Å) und Neodym^{+++} (1.3 Å) bestehen wohl keine Bedenken, das Freedsche Ergebnis auf das Neodymnitrat und, da sich bis auf quantitative Differenzen das Neodymzinknitrat ebenso verhält, auch auf dieses zu übertragen. Wir müssen also annehmen, daß außer bei den kleinsten und vielleicht auch bei den größten Konzentrationen jede Absorptionsbande eine Überlagerung von zwei[23] Spektren (zwei Aufspaltungsbildern) darstellt, deren Intensität sich mit der Konzentration verschiebt.

Allerdings lassen sich, im Gegensatz zum Europium, die Aufspaltungsbilder beim Neodym aus den schon oben angeführten Gründen nicht trennen. Aus der Tatsache, daß mit steigender Konzentration die Absorption pro Ion an der langwelligen Seite der Bande D stark ansteigt, folgt jedoch erstens, daß hier die stärkeren Linien des zu der „Sättigungsstruktur" gehörenden Aufspaltungsbildes liegen, und zweitens, daß die bei der „Sättigungsstruktur" vorhandene gesamte Oszillatorenstärke der Bande D wesentlich stärker ist als die bei der „Verdünnungsstruktur" vorhandene. Nimmt man an, daß bei gesättigter Lösung das Umklappen der Struktur wirklich wie nach Freed beim Europiumnitrat bei allen Ionen bereits erfolgt ist, so ist das Verhältnis der Oszillatorenstärke mindestens gleich 1.7, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist[24]. Möglicherweise jedoch ist dieser Wert noch zu klein, da die Kurve der Oszillatorenstärke in der Nähe der Sättigung noch weiter ansteigt, d. h. die Strukturumwandlung noch nicht vollständig vollzogen ist[25].

Der bei allen fünf untersuchten Salzen vorhandene „Schwankungseffekt" ist beim augenblicklichen Stand der Untersuchungen noch nicht so eindeutig zu verstehen wie der „Nitrat-Effekt". Nach der Theorie der erzwungenen elektrischen

[22] Je höher die Symmetrie des Kristallfeldes ist, desto kleiner wird die Zahl der Komponenten, in die die einzelnen Terme des Ions aufspalten. Da auch die Zahl der Übergangsverbote mit wachsender Symmetrie zunimmt, muß die Zahl der Linien abnehmen (s. K. H. Hellwege, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1947**, 37.

[23] Da Freed das Europiumzinknitrat nicht untersucht hat, ist beim Neodymzinknitrat diese Zahl nicht gesichert. Möglicherweise kommen mehr als zwei Formen vor.

[24] Y. K. Chow u. K. H. Hellwege[9], die bis zu kleineren Konzentrationen gemessen haben, finden einen Wert von mindestens 2.

[25] Es könnte allerdings dieser Anstieg auch dadurch erklärt werden, daß bei steigender Konzentration infolge Abnahme der Ionenabstände die Störfeldstärke wächst, ohne daß die Symmetrie sich ändert.

Dipolstrahlung müssen die Schwankungen der Absorption ebenfalls auf Strukturänderungen in der Umgebung aller oder eines Teils der Seltenen-Erd-Ionen zurückgeführt werden, und zwar, da sie bei allen Salzen bei etwa denselben schon oben angeführten Konzentrationen auftreten, auf Strukturänderungen, die von der beim „Nitrat-Effekt" auftretenden Strukturumwandlung und praktisch auch vom Anion unabhängig sind. Die Ansicht, daß es sich wirklich um Strukturänderungen han-

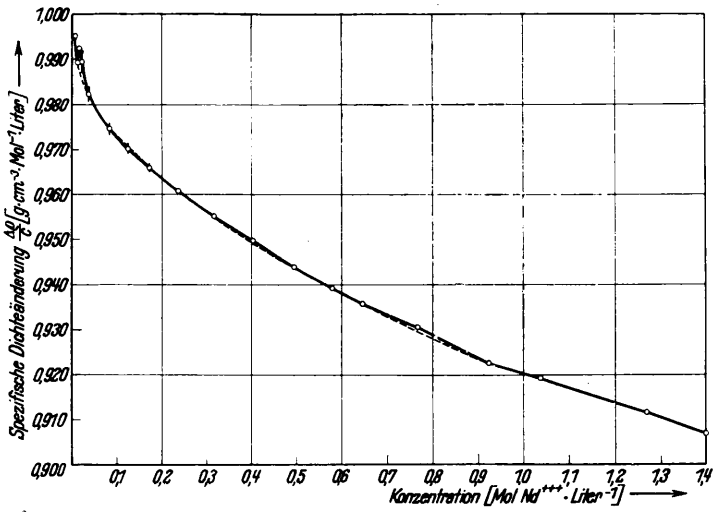


Abb. 8. Die spezifische Dichteänderung einer Neodymzinknitratlösung als Funktion der Konzentration. Die große Meßgenauigkeit (maximaler Fehler gleich halbem Durchmesser der Kreise bzw. halber Länge der Vertikalstriche) kommt in der Abb. nicht zum Ausdruck.

delt, wird zusätzlich dadurch gestützt, daß sie von Dichteänderungen begleitet zu sein scheinen.

In der Abb. 8 ist das Ergebnis einer früher durchgeführten Dichtemessung[26] am Neodymzinknitrat dargestellt, und zwar ist die spezifische Dichteänderung

$$\frac{\Delta\varrho}{c} = \frac{\varrho_{\text{Lösung}} - \varrho_{H_2O}}{c} \qquad (3)$$

als Funktion der Konzentration c aufgetragen.

Bei den bereits optisch ausgezeichneten Konzentrationen 0,4- und 0,8-*m.* fallen die Meßpunkte deutlich aus der Kurve heraus, während bei etwa 0,9- bis 1,0-*m.* die Kurve knickartig einen flacheren Verlauf als bei kleineren Konzentrationen bekommt.

Da der maximale Fehler[27] nach kleineren Konzentrationen hin zunimmt, ist die Konzentration bei 0,1-*m.* nicht ganz sicher ausgezeichnet. Wenn man jedoch zugibt, daß sich beim Ergebnis der Dichtemessungen die verschiedenen möglichen Fehler der Teilmessungen nicht gerade addieren werden, die wahren Fehler also kleiner sind als die angegebenen maximalen, so würden sich selbst noch die optisch gefundenen Strukturänderungen unterhalb von 0,05-*m.* in der Dichtemessung wiederfinden[28].

Auf Grund der geschilderten experimentellen Ergebnisse wird man sich die Vorgänge bei wachsender Konzentration vielleicht folgendermaßen vorstellen können:

Da alle untersuchten Salze bei genügend starker Verdünnung nach Form und Fläche dieselben Absorptionsbanden haben, muß hier die Umgebung der Neodym-Ionen, soweit sie zum optisch-wirksamen Störfeld beiträgt, unabhängig vom Anion immer dieselbe sein. Die Struktur in der nächsten Umgebung des Ions wird von der Einstellung der Wasserdipole im Ionenfeld bestimmt (Hydrathülle) und geht über mehrere Schichten von Wassermolekülen hinweg nach außen in die durch Ionen nicht mehr gestörte Struktur des „normalen" Wassers über. Mit wachsender Konzentration wird dieses „normale" Wasser bis zum vollständigen Verschwinden immer weniger, der Abstand zwischen den Ionen kleiner, und die Hydrat-

[26] G. W. Oetjen, Göttinger Diplom-Arbeit 1945.

[27] Die maximalen Fehler sind im rechten Teil der Kurve gleich dem halben Durchmesser des den Meßpunkt umgebenden Kreises, im linken Teil gleich der halben Länge des vertikalen Striches, unterhalb von 0,05-*m.* überhaupt nicht mehr angegeben. Wegen des kleinen Formates und der Strichdicke der Abb. 8 kommt die erreichte Meßgenauigkeit nicht richtig zum Ausdruck.

[28] Diese Parallelität zwischen der optischen und der Dichtemessung erscheint um so eindringlicher, da die Dichtemessung zu einer Zeit gemacht wurde, als der Schwankungs-Effekt noch völlig unbekannt war. Die beiden Methoden sind also auch psychologisch unabhängig gewesen. Da die Konzentrationsänderungen durch schrittweises Verdünnen erfolgten, ein Meßfehler sich also fortgepflanzt hätte, ist das Herausfallen einzelner Punkte aus der Kurve wohl kein Meßfehler.

hüllen werden von außen her um- und abgebaut[29].

Nach dem Freedschen Ergebnis und den vorliegenden Messungen muß dieser angenommene Umbau der Hydrathüllen beim Chlorid bis zur Sättigung, wo schließlich nur noch wenige Wassermoleküle auf ein Seltenes-Erd-Ion kommen, ohne Änderung der Symmetrie des Störfeldes erfolgen. Aber auch die Stärke des Störfeldes ändert sich nach unseren Messungen nur so wenig, daß die Oszillatorenstärke um nicht mehr als 10—20% schwankt. Man muß also wohl annehmen, daß die nächste Umgebung der Neodym-Ionen im Chlorid (und ebenso im Perchlorat) bis hinauf zur Sättigung praktisch unverändert bleibt und daß die Schwankungen der Oszillatorenstärke mit wachsender Konzentration ihre Ursache in Strukturänderungen haben, die sich auf die weitere Umgebung des Neodym-Ions beschränken und sich in der $4f$-Schale nur wenig bemerkbar machen. Bei den Nitraten dagegen gibt es neben diesen Strukturänderungen in der Umgebung einer mit der Konzentration wachsenden Zahl von Ionen die nach dem experimentellen Befund zunächst mit „Nitrat-Effekt" bezeichnete radikale Strukturänderung, bei der nicht nur die Stärke, sondern nach Freed auch die Symmetrie des Störfeldes eine ganz andere wird. Hierbei wird also sicher auch der Aufbau der nächsten Umgebung des Neodym-Ions geändert. Mehr chemisch kann man von einer Komplex- oder Molekülbildung sprechen, sofern man bedenkt, daß es sich dabei nicht um den Grenzfall handelt, bei dem sich eine gemeinsame Elektronenhülle bildet (Bindung durch Austauschkräfte), sondern mehr um den entgegengesetzten Grenzfall der Wechselwirkung zwischen den Ionen untereinander einerseits und den Ionen und den Wasserdipolen andererseits (elektrostatische Bindung).

Das Bromat nimmt eine Mittelstellung zwischen den Nitraten auf der einen und dem Chlorid und Perchlorat auf der anderen Seite ein. Hier ist also wahrscheinlich der an der Komplexbildung beteiligte Prozentsatz der Neodym-Ionen oder die beim Umbau eintretende Änderung des Störfeldes kleiner.

Die Frage, warum *alle* Salze den „Schwankungs-Effekt", nicht aber alle den „Nitrat-Effekt" zeigen, läßt sich vielleicht wie folgt beantworten: Das Cl- und das ClO_4-Ion haben praktisch Kugelgestalt. Dagegen ist das NO_3-Ion ein ebenes Dreieck, während das BrO_3-Ion eine Pyramide darstellt. Dieser sterische Unterschied muß entscheidend für den „Nitrat-Effekt" sein, dagegen kann der bei allen Salzen praktisch gleiche „Schwankungseffekt" in erster Näherung nur durch die Wirkung einer allen Anionen gemeinsamen Eigenschaft erklärt werden, nämlich durch die einfach negative Ladung, unabhängig vom sterischen Bau des Anions.

[29] Möglicherweise läßt sich das Konzentrationsgebiet, in dem das letzte „normale" Wasser herausgezogen wird, mit 0,5- bis 0,9-*m*. angeben, da von diesem Bereich an der „Schwankungseffekt" merklich stärker wird. Ferner erhält gerade in diesem Bereich die $\Delta\varrho/c$-Kurve eine andere Neigung (s. Abb. 8). Auch die Zahl von 10—12 Wassermolekülen, die bei etwa 0,7-*m*. im Mittel auf 1 Ion kommen, erscheint durchaus sinnvoll für eine solche Hydrathülle.

Die Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Ich danke Hrn. Doz. Dr. Hellwege für Anregung und Förderung, ferner Hrn. Prof. v. Wartenberg u. Hrn. Dipl.-Chem. Grosse-Ruycken sowie den HHrn. Dr. Diels, Dr. Paul u. Dr. Theile für experimentelle und apparative Hilfe.

Über die Mehrdeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung

Von GEORG MENZER

Aus dem Max-Planck-Institut, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen (Hohenz.)

(Z. Naturforschg. 4a, 11—21 [1949]; eingegangen am 4. September 1948)

A. L. Patterson machte in einigen Abhandlungen darauf aufmerksam, daß die röntgenographische Strukturanalyse nicht immer zu eindeutig bestimmbaren Strukturen zu führen braucht, weil es die Möglichkeit gibt, eine bestimmte Anzahl von Atomen im Gitter auf verschiedene Weise so anzuordnen, daß die Intensitäten aller Reflexe (hkl) für die verschiedenen Anordnungen die gleichen sind. In dieser Mitteilung werden die Kriterien dafür aufgestellt, wann zu einer gegebenen Struktur eine andere möglich ist, die zu den gleichen Reflexintensitäten führt, und welche Atomlagen diese Struktur aufweisen muß.

Zu einer vollständigen Strukturbestimmung gehört außer der Festlegung der Elementarzellenform und -größe und der Raumgruppe auch die Ermittlung der Örter aller Atome einer Zelle. Für diese Aufgabe ist die Kenntnis der Intensitäten der gebeugten Strahlen notwendig, denn die Berechnung der Atomörter ist im Grunde die Lösung der Intensitätsgleichungen

$$I_{hkl} = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)\, P_{hkl}, \tag{1}$$

$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \cos 2\pi (h m_i + k n_i + l p_i), \tag{1a}$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \sin 2\pi (h m_i + k n_i + l p_i)^* \tag{1b}$$

nach den Parametern m_i, n_i, p_i aller in der Zelle enthaltenen Atome, durchnumeriert von $i = 1$ bis $i = N$. Dabei ist I_{hkl} die Intensität des an der Netzebene (hkl) reflektierten Strahls, P_{hkl} ein von m, n, p unabhängiger Faktor, der leicht zu berechnen ist, und f_i das Beugungsvermögen des i-ten Atoms.

Der Ausdruck für B_{hkl} verschwindet, wenn in der Struktur zu jedem Punkt $m_i\, n_i\, p_i$ ein von der gleichen Atomart besetzter Punkt $\bar{m}_i\, n_i\, \bar{p}_i$ existiert, d. h. wenn der Koordinatenursprung Inversionszentrum ist. Fehlt das Inversionszentrum, so hat die zu einer gegebenen Struktur inverse die gleichen A_{hkl}, und nur durch die Vorzeichen der B_{hkl} unterscheiden sich die beiden Strukturen. In die Intensitäten (1) gehen aber auch die B im Quadrat ein. Zwei inverse Strukturen geben daher für gleiche (hkl) gleiche Intensitäten.

Daß es aber auch nicht-inverse Gitter gibt, die gleiche Intensitäten entsprechender Beugungsmaxima liefern, darauf haben gelegentlich einer unvollständigen Bestimmung der Struktur von Bixbyit, $(Fe, Mn)_2O_3$, L. Pauling und M. D. Shappel[1] hingewiesen. Sie fanden, daß die 24-zählige zentrosymmetrische Punktlage mit einem Freiheitsgrad $T_h^7 - 24\,(d)$[2] für die Parameterwerte m und $-m$ gleiche, oder nur im Vorzeichen verschiedene A_{hkl} ergibt und trotzdem zu zwei Punktanordnungen führt, die sich durch keine Symmetrieoperation zur Deckung bringen lassen. Einen analogen Fall entdeckte A. L. Patterson[3] in der 48-zähligen, ebenfalls zentrosymmetrischen Punktlage $O_h^{10} - 48\,(f)$[4] mit einem Freiheitsgrad. Patterson fand keine weiteren Punktlagen, die sich ähnlich verhielten, und drückte die Hoffnung aus, daß dies anderen beschieden sein möge. Daher sei hier ein dritter Fall erwähnt, der ebenfalls der Raumgruppe O_h^{10} angehört: die beiden 24-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad 24 (c) und 24 (d) weisen gleiche oder im Vorzeichen verschiedene Strukturamplituden A_{hkl} auf[5]. Beide Punktlagen lassen sich durch keine Symmetrieoperation als Ganzes zur

* In den folgenden analogen Gleichungen sind die Ausdrücke für B nicht vollständig ausgeschrieben; sie unterscheiden sich von denen für A nur durch den Sinus an Stelle des Cosinus.

[1] L. Pauling u. M. D. Shappel, Z. Kristallogr. **75**, 128 [1930].

[2] Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1935, Bd. I, S. 323.

[3] A. L. Patterson, Nature [London] **143**, 939—940 [1939].

[4] Internationale Tabellen, Bd. I, S. 375; bei Patterson[3] versehentlich als 24 (f) bezeichnet.

[5] G. Menzer, Z. Kristallogr. **69**, 312, 314 [1928].

Deckung bringen. Dagegen kann man durch bloße Parallelverschiebung zwei Drittel der Punkte der einen Punktlage mit Punkten der anderen zusammenfallen lassen; der Rest der ersten Punktlage nimmt dann eine inverse oder spiegelbildliche Lage gegenüber dem Rest der zweiten ein. Die beiden Punktlagen sind partiell-invers oder partiell-enantiomorph (teilweise spiegelbildlich). Das gleiche gilt auch für die beiden, durch das Vorzeichen des Parameters m unterschiedenen Lagen von $T_h^7 - 24\,(\mathrm{d})$ und $O_h^{10} - 48\,(\mathrm{f})$. Die letztere Punktlage geht übrigens für $m = 1/8$ in 24 (c), für $m = -1/8$ in 24 (d) über.

In einer zweiten, ausführlichen Arbeit versucht Patterson das Problem allgemeiner zu lösen. Er geht von der Frage aus, ob es verschiedene Strukturen mit gleichen Atomabständen, die er homometrische Strukturen nennt, gibt. Die Frage ist identisch mit jener, ob verschiedene Strukturen gleiche Intensitäten aller analogen Reflexe liefern können. Patterson untersucht im wesentlichen lineare Gitter (Punktreihen). Er unterteilt deren Identitätsperioden zunächst in n gleiche Teile ($n \leqq 16$) und besetzt die Teilpunkte auf verschiedene Weise mit $r \leqq n$ Gitterpunkten. Er erhält so 2664 verschiedene Punktkomplexe, darunter 390 homometrische Paare, 7 Tripletts und 3 Quadrupletts. Im weiteren Verlauf der Abhandlung wird die Lage der Gitterpunkte durch Herausrücken aus den äquidistanten Teilmarken verallgemeinert und ein Weg gewiesen, die Resultate auf zwei- und dreidimensionale Gitter zu übertragen. Es ergaben sich so, nach einem Ausdruck Pattersons, recht pessimistische Aussichten für die Strukturbestimmung, die dadurch gemildert werden, daß die homometrischen Punktlagen meist zusammen mit solchen Punktlagen auftreten, die nicht mehrdeutig sind und deshalb auch eine eindeutige Auswahl unter den homometrischen Punktlagen zulassen[6]. Trotzdem bleibt ein Gefühl der Unsicherheit in der Strukturbestimmung bestehen, solange man keine allgemeinen Kriterien für das Erkennen homometrischer Strukturen hat. Streng genommen können bis dahin alle Strukturen angezweifelt werden, die mit Hilfe der Methode des „trial and error" bestimmt wurden. Diese Methode liegt aber den meisten Strukturbestimmungen zugrunde, denn auch die Fourier- und die Patterson-Analyse bauen auf ihr auf.

Die Zusammenstellung solcher Kriterien ist die Aufgabe dieser Untersuchung. Das Problem wäre vollständig gelöst, könnte man alle Punktkomplexe $m_i n_i p_i$, $m_i' n_i' p_i'$, ... angeben, die für jeden Reflex (hkl) die gleichen Intensitäten I zur Folge haben. Diese vollständige Lösung läßt sich erreichen, wenn die homometrischen Punktkomplexe einzelne *einfache* Punktlagen der 230 Raumgruppen, oder aus wenigen solcher Punktlagen aufgebaut sind. Die aufzuwendende Arbeit wird um so größer, je mehr Punktlagen eine Struktur enthält. In diesen Fällen ist es deshalb zweckmäßig, sich auf die Feststellung zu beschränken, ob zu einer gegebenen Struktur eine homometrische möglich ist und, wenn das zutrifft, wie sie beschaffen sein muß.

Beschränkt man sich aber auf die Ermittlung solcher Kriterien, so läßt sich eine sehr starke Vereinfachung der Untersuchung dadurch erzielen, daß man zunächst nicht nach Punktkomplexpaaren oder -gruppen fragt, die für *jeden* Reflex (hkl) die gleiche Intensität aufweisen, sondern nur für jeden Reflex $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ an den drei Koordinatenebenen. Hierdurch werden die Kriterien zu weit gefaßt, und zu den homometrischen Komplexen gesellt sich eine weit größere Anzahl von Komplexen, die nicht homometrisch sind, weil sie sich in den Intensitäten *allgemeiner* Reflexe (hkl) unterscheiden. Man muß deshalb in einem zweiten Schritt nachprüfen, ob das Komplexpaar oder die Komplexgruppe für jeden möglichen Reflex (hkl) zur gleichen Intensität führt. Erst wenn das zutrifft, liegt ein Fall von Homometrie vor.

I. Einfache Punktlagen

In einfachen Punktlagen sind im allgemeinen alle Punkte von einer einzigen Atomart besetzt. Seltener sind zwei oder mehr Atomarten über die Punktlage statistisch verteilt. In beiden Fällen ist das Beugungsvermögen f_i für alle Glieder der Summen (1a) und (1b) das gleiche und kann deshalb vor die Summenzeichen gezogen werden. Wir

[6] Daher führte auch der Verzicht, die Parameter der von den Sauerstoffatomen besetzten allgemeinen Punktlage des Bixbyits zu bestimmen, zum ersten Auffinden zweier homometrischer Lagen. Umgekehrt hat die Ermittlung der allgemeinen Lage der Sauerstoffatome in der Granatstruktur des Verf. die eindeutige Zuordnung der Si- und Ca-Atome auf die homometrischen Punktlagen 24 (c) und 24 (d) zur Folge gehabt. Deshalb wurde die Frage, ob sich diese Punktlagen zur Deckung bringen lassen oder nicht, damals nicht aktuell.

setzen zur Abkürzung $A' = A/f$, $B' = B/f$ und $S = A'^2 + B'^2 = I/f^2P$.

Die Gln. (1) bis (1b) vereinfachen sich dann z. B. für Reflexe an Netzebenen parallel der YZ-Ebene zu

$$S_{h00} = A'^2_{h00} + B'^2_{h00}, \tag{2}$$

$$A'_{h00} = \sum_{i=1}^{N} \cos 2\pi h m_i, \quad B'_{h00} = \ldots, \tag{2a, b}$$

worin N die Zähligkeit der Punktlage ist. Für Reflexe an $(0k0)$- und $(00l)$-Ebenen sind, statt hm_i, die Argumente kn_i und lp_i zu setzen.

Die Summen in (2a) und (2b) nehmen für alle Punktlagen der 230 Raumgruppen einfache Ausdrücke von der Form

$$A'_{h00} = \frac{N}{R} \sum_{i=1}^{R} \cos 2\pi h m_i$$

an. Dabei ist im triklinen, monoklinen und rhombischen System ganz allgemein, und im tetragonalen und hexagonalen System für $(00l)$ $R = 1$. (Zum hexagonalen System sollen in dieser Untersuchung auch alle trigonalen oder alle rhomboedrischen Klassen gezählt werden.) Für $(h00)$ und $(0k0)$ wird im tetragonalen System $R = 2$. Im kubischen System ist $R = 3$ für $(h00)$, $(0k0)$ und $(00l)$. Das hexagonale System ist durch das Punkttripel $m\,n\,p$, $\bar{n}\,m\text{-}n\,p$ und $n\text{-}m\,m\,p$ charakterisiert; auch hier ist für $(h00)$ und $(0k0)$ $R = 3$, die drei m_i sind für $(h00)$ m, $\bar{n}$, $n\text{-}m$ und für $(0k0)$ n, $m\text{-}n$, $\bar{m}$.

Setzen wir ferner $A'' = A' \cdot R/N$ und $B'' = B' \cdot R/N$, so gehen die Gln. (2) bis (2b) über in

$$F = A''^2 + B''^2, \tag{3}$$

$$A''_{h00} = \cos 2\pi h m, \quad A''_{0k0} = \cos 2\pi k n, \quad A''_{00l} = \cos 2\pi l p, \tag{3a}$$

$$B''_{h00} = \sin 2\pi h m, \quad B''_{0k0} = \sin 2\pi k n, \quad B''_{00l} = \sin 2\pi l p \tag{3b}$$

für das trikline, monokline und rhombische System; A''_{00l} und B''_{00l} außerdem für das tetragonale und hexagonale System;

$$A''_{h00} = A''_{0k0} = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi h n, \quad B''_{h00} = \ldots \tag{4a, b}$$

für das tetragonale,

$$A''_{h00} = A''_{0k0} = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi k n + \cos 2\pi h (n - m) \tag{5a}$$

$$B''_{h00} = -B''_{0k0} = \sin 2\pi h m - \sin 2\pi k n + \sin 2\pi h (n - m) \tag{5b}$$

für das hexagonale und

$$A''_{h00} = A''_{0k0} = A''_{00l} = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi k n + \cos 2\pi l p, \quad B''_{h00} = \ldots \tag{6a, b}$$

für das kubische System.

Die Beschränkung auf die Betrachtung der Reflexe $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ bringt noch eine weitere Vereinfachung mit sich. Die B'' (und B') dieser Reflexe verschwinden nämlich nicht nur dann, wenn die Punktlage ein Inversionszentrum im Koordinatenursprung hat; sie verschwinden auch, wenn beiderseits einer Koordinatenebene in gleichen Entfernungen von ihr gleich stark besetzte Netzebenen vorhanden sind. Das wird nicht nur durch Inversion bedingt, sondern auch durch Drehung oder Schraubung um 180° um eine in der Koordinatenebene liegende Symmetrieachse oder durch eine Spiegelung, Drehspiegelung oder Gleitspiegelung an der Koordinatenebene. In all diesen Fällen wollen wir die Netzebenenfolge eine *symmetrische* nennen. Ist aber keines der aufgezählten Symmetrieelemente vorhanden, dann wird $B \neq 0$ und die Netzebenenfolge *unsymmetrisch*. Die Tatsache, daß hier einfache Symmetrieoperationen und Translationssymmetrieoperationen (Schraubungen, Gleitspiegelungen) zum gleichen Ergebnis führen, bringt es mit sich, daß in der ersten Untersuchungsstufe nicht die 230 Raumgruppen, sondern nur die 32 Kristallklassen betrachtet zu werden brauchen.

In Tab. 1 sind 1 die Identität, i das Inversionszentrum, 2, 3, 4, 6 zwei- bis sechszählige Drehungsachsen, $\dot{4}$, $\dot{6}$ Inversionsachsen, n Spiegelebenen. An erster Stelle der Klassensymbole steht die Hauptachse, die im monoklinen System zur Y-

triklin		1	i	n	2	2i	monoklin
		(2)	(2 i)	2 n	22	22 i	rhombisch
		3	3 i	3 n	32	32 i	rhomboedrisch
$\dot{4}$	$\dot{4}2$	4	4 i	4 n	42	42 i	tetragonal
$\dot{6}$	$\dot{6}2$	6	6 i	6 n	62	62 i	hexagonal
		23	23 i	23 n	43	43 i	kubisch

Tab. 1. Die 32 Kristallklassen.

Achse, in allen übrigen zur Z-Achse gewählt wird; im kubischen System sind die drei aufeinander senkrechten zwei- oder vierzähligen Achsen die Koordinatenachsen. Die an zweiter Stelle genannten Drehungsachsen sind die zu den Hauptachsen senkrechten Nebenachsen; nur die dreizähligen Achsen des kubischen Systems verlaufen schräg unter 54° 44′ zu den Hauptachsen. Die Spiegelebenen n sind Nebensymmetrieebenen: sie verlaufen stets parallel, nie senkrecht zu den Hauptachsen. Jedes Symbol enthält nur so viel Symmetrieelemente, wie zur Ableitung der vollständigen Symmetrie einer Klasse notwendig sind. So läßt sich für jede der 32 Klassen aus deren Symbolen leicht ableiten, ob die Netzebenen $(h\,0\,0)$, $(0\,k\,0)$ und $(0\,0\,l)$ in symmetrischer oder unsymmetrischer Folge angeordnet sind. Symmetrische Anordnung parallel allen drei Koordinatenebenen liegt vor in den 11 Klassen mit Inversionszentrum und in den 10 Klassen: 22, 32, $\dot{4}$, $\dot{4}2$, 42, $\dot{6}2$, 62, 23, 23n, 43. Für die restlichen 11 Klassen sind die Beträge von B in Tab. 2 zusammengestellt.

Klasse	B_{h00}	B_{0k0}	B_{00l}
1	$\sin 2\pi\, h\, m$	$\sin 2\pi\, k\, n$	$\sin 2\pi\, l\, p$
n	$\sin 2\pi\, h\, m$	0	$\sin 2\pi\, l\, p$
2	0	$\sin 2\pi\, k\, n$	0
2n	0	0	$\sin 2\pi\, l\, p$
3	s. Gl. (5b)	s. Gl. (5b)	$\sin 2\pi\, l\, p$
3n, 4, 4n, 6, 6n	0	0	$\sin 2\pi\, l\, p$
$\dot{6}$	s. Gl. (5b)	s. Gl. (5b)	0

Tab. 2. Beträge der Strukturfaktorgröße B.

In den meisten der Fälle, in denen $B \neq 0$ ist, wird nach Gl. (3)

$$F = A''^2 + B''^2 = 1; \tag{7}$$

nur bei den Klassen $\dot{6}$ und 3 gilt nach Gl. (5) für die Reflexe $(h\,0\,0)$

$$F = A''^2_{h00} + B''^2_{h00} = 3 + 2\,[\cos 2\pi\, h\,(m+n) + \cos 2\pi\, h\,(2n-m) + \cos 2\pi\, h\,(n-2m)] \tag{8}$$

und ein ähnlicher Ausdruck für die Reflexe $(0\,k\,0)$.

Auch neun Raumgruppen der Kristallklassen 3n, 32 und $\dot{6}2$ ($C_{3v}^{1,3,5,6}$, $D_3^{1,3,5}$, $D_{3h}^{1,2}$) führen in ihrer einfachsten Aufstellung zur Gl. (8), weil die Nebensymmetrieelemente mit der X- oder der Y-Achse Winkel von 30° bilden. Dreht man jedoch das Koordinatensystem um 30° um die Z-Achse, so wird $B'' = 0$, und es gelten die Gln. (5a). Dann treten die Interferenzen $(h\,0\,0)$ nur in durch 3 teilbaren Ordnungen auf.

1. Symmetrische Netzebenenfolge $(B'' = 0)$

Wenn $B = 0$ ist, wird der Strukturfaktor F durch die Strukturamplitude A'' allein bestimmt. A'' kann aber $\pm\sqrt{F}$ sein, d. h. zwei Punktlagen, deren Strukturamplituden sich nur im Vorzeichen unterscheiden, können homometrisch sein. Um festzustellen, welche Punktlagen mit verschiedenen Parametern absolut genommen gleiche A'' zur Folge haben, lösen wir für die verschiedenen Kristallsysteme die Gln. (3a), (4a), (5a) und (6a) nach den Parametern m, n, p bei konstantem A''_{h00} auf. Der Gl. (3a) geben wir die allgemeine Form

$$A'' = \cos 2\pi\, h_i\, m_i, \tag{9}$$

worin der Index i sich auf die Koordinatenachsen X, Y, Z bezieht. Die Gl. (9) läßt nur die mit der Symmetrie der trigonometrischen Funktionen zusammenhängenden Lösungen

$$m_i, -m_i, \quad 1/2 + m_i, \quad 1/2 - m_i$$

zu, die wir aus diesem Grunde *symmetrische* nennen wollen.

Die Gl. (4a) mit zwei Variablen m und n hat die symmetrischen Lösungen:

$$\pm m, \pm n; \quad 1/2 \pm m, 1/2 \pm n; \qquad \pm n, \pm m; \quad 1/2 \pm n, 1/2 \pm m.$$

Darüber hinaus gibt es noch ein und nur ein Paar unsymmetrischer Lösungen, nämlich die beiden Parameterpaare:

$$m, n = m,\ 1/2 - m \quad \text{und} \quad m', n' = 1/4 - m,\ 1/4 + m; \tag{10}$$

sie haben die gleichen Amplituden A''_{h00} zur Folge, wenn h ungerade oder durch 4 teilbar ist, und unterscheiden sich durch das Amplitudenvorzeichen für $h = 4n + 2$, n = ganze Zahl[7].

[7] Die mathematischen (meist trigonometrisch-zahlentheoretischen) Sätze werden hier, der Raumersparnis wegen, nicht abgeleitet. Das soll in einer kristallographischen Zeitschrift später erfolgen.

Die ebenfalls auf den beiden Variablen m und n beruhende Gl. (5a) läßt nur symmetrische Lösungen zu: m, n ; $\bar{m}, \bar{n}$; n, m ; $\bar{n}, \bar{m}$[8].

Die Gl. (6a) hat als symmetrische Lösungen die Parametertripel $\pm m$, $\pm n$, $\pm p$ und $1/2 \pm m$. $1/2 \pm n$. $1/2 \pm p$ sowie die Permutationen dieser Parameter. Dazu kommt ein einziges Paar unsymmetrischer Lösungen:

$$m, n, p = m, \quad 1/2 - m, \quad 1/8$$
$$\text{und} \quad m', n', p' = 1/4 - m, \quad 1/4 + m, \quad 1/8 \qquad (11)$$

mit im Vorzeichen verschiedenen Amplituden für $h = 4n + 2$ und mit gleichen A''_{h00} für alle übrigen h.

Die in diesem Abschnitt aufgezählten Lösungen gelten unter der Bedingung, daß die Reflexe an den Koordinatenebenen in allen Ordnungen erscheinen. Meist sind aber die ungeraden Ordnungen ausgelöscht; bei manchen Raumgruppen kommen sogar nur die durch 3, 4 oder 6 teilbaren Ordnungen vor.

Ist q der gemeinsame Teiler aller auftretenden Ordnungen, z. B. der Reflexe $(q \times h, 0, 0)$. $h = 1, 2, 3, \ldots$, so lassen sich die Gln. (3a) bis (6a) in der Form

$$A'' = \sum_i \cos 2\pi (q\,h)\, m_i = \sum_i \cos 2\pi\, h\, (q\, m_i)$$
$$= \sum_i \cos 2\pi\, h\, m_i^* \qquad (12)$$

schreiben. Dann beziehen sich die Lösungen dieses Abschnitts auf die $m_i^* = q\, m_i$. Um zu den wirklichen Parametern m_i zu gelangen, muß man daher alle Parameterwerte der Lösungen durch q dividieren. Die variablen Größen m_i^*/q bekommen nun wieder die Bezeichnungen m_i. Aber an Stelle der konstanten Werte $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ treten nun $1/2\,q, 1/4\,q, 1/8\,q$ usw. Außerdem gehören die Koordinaten $(1 + m_i^*)/q$, $(2 + m_i^*)/q, \ldots (q - 1 + m_i^*)/q$ nicht mehr wie für $q = 1$ identischen Punkten an, sondern Punkten innerhalb einer Identitätsperiode. Dadurch wird die Zahl der Parameter, die zu gleichen Amplituden führen, erheblich größer als für $q = 1$. So sind z. B. die Lösungen der Gl. (3a): $M/q \pm m$, $(M + {}^1/_2)/q \pm m$, $M = 0, 1, 2, \ldots q - 1$.

[8] Die weiteren Lösungen $\bar{n}$, $m - \bar{n}$ und $n - m$, m sind die X- und die Y-Koordinaten zweier Punkte, die aus Symmetriegründen neben dem Punkt m, n, p in jedem hexagonalen Gitter vorhanden sind.

Die Ausdrücke (10) nehmen die Form an:

$$m, n = m, \quad 1/2\,q - m$$
$$\text{und} \quad m', n' = 1/4\,q - m, \quad 1/4\,q + m, \qquad (13)$$

und (11) geht über in

$$m, n, p = m, \quad 1/2\,q - m, \quad 1/8\,q$$
$$\text{und} \quad m', n', p' = 1/4\,q - m, \quad 1/4\,q + m, \quad 1/8\,q. \qquad (14)$$

Die Amplituden der zwei Punktlagen haben in beiden Fällen verschiedene Vorzeichen für $h = (4n + 2)/q$.

Im tetragonalen System, für das die Gleichungen (10) und (13) gelten, nimmt q bei $(h00)$-Reflexen nur die Werte 1 und 2 an; im kubischen System kommt außerdem $q = 4$ vor. Die Lösungen (10) und (11) gehen nicht verloren, wenn $q = 2$ wird; sie büßen nur ihren unsymmetrischen Charakter ein und werden zu Spezialfällen der symmetrischen Lösungen. Und ebenso verhalten sich beim kubischen System die Lösungen von (11) und diejenigen von (14) für $q = 2$, in dem Fall, daß $q = 4$ wird.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Der Strukturfaktor bei unsymmetrischer Netzebenenfolge ist entweder nach (7) $F = 1$ oder für die Kristallklassen $\bar{6}$ und 3 durch (8) gegeben.

$F = 1$ bedeutet, daß der Strukturfaktor vom Parameter m_i unabhängig ist. Trotzdem gibt es in diesem Fall keine homometrischen Lagen, denn die dem Parameter m_i entsprechenden Koordinaten sind entweder sämtlich einander gleich oder unterscheiden sich nur durch einfache Bruchteile der Identitätsperiode. Jede Änderung von m_i kann daher nur als Verschiebung der ganzen Punktlage oder des Koordinatenursprungs gedeutet werden.

Setzt man in der Gl. (8)

$$2n - m = \mu \quad \text{und} \quad 2m - n = -\nu, \qquad (15)$$

so geht der eingeklammerte Ausdruck der Gl. (8) in die rechte Seite der Gl. (5a) über, wenn man dort μ, ν statt m, n schreibt. In jener Gleichung kann man μ, ν nur durch $-\mu, -\nu$; ν, μ oder $-\nu, -\mu$ ersetzen, ohne A''_{h00} zu ändern. Daraus folgt bei Berücksichtigung von (15), daß sich F in (8) nicht ändert, wenn man m, n durch $C + m$, $-C + n$; $C + n$, $-C + m$; $C - m$, $-C - n$; $C - n$, $-C - m$, $C = 0, {}^1/_3, {}^2/_3$ ersetzt.

In der Raumgruppe $R\,3 - C_3^4$ sind alle Reflexe $(h\,0\,0)$, mit Ausnahme der durch 3 teilbaren Ordnungen, ausgelöscht. Das hat eine Vermehrung der Parameterpaare, die zu gleichem Strukturfaktor führen, zur Folge, von der Art, wie allgemein am Schluß des vorigen Abschnitts (I. 1) gezeigt wurde.

Die verhältnismäßig große Anzahl der symmetrischen Lösungen und ihre Vervielfältigung durch systematische Auslöschungen der Reflexe $(q \neq 1)$ können den Eindruck erwecken, daß es sehr viele einfache homometrische Punktlagen gibt. Zieht man jedoch auch die allgemeineren Reflexe $(h\,k\,l)$ für die Betrachtung heran, so zeigt es sich, daß die Homometrie bei einfachen Punktlagen recht selten ist und sich fast ganz auf das kubische System beschränkt[9].

Zu den symmetrischen Fällen kubischer homometrischer Punktlagen gehören diejenigen der Raumgruppen T_h^7 und O_h^{10}, die in der Einleitung erwähnt wurden und die sämtlich Spezialfälle der allgemeinen Punktlagenpaare $m\,0\,p$ und $\bar{m}\,0\,p$ sind.

II. Kompositionspunktlagen

In manchen Strukturen sind zwei und mehr Punktlagen von der gleichen Atomart besetzt. Solche Komplexe von einfachen Punktlagen, die den Namen Kompositionspunktlagen tragen, sind selten in den hochsymmetrischen Systemen, häufiger in den geringer symmetrischen, dem rhombischen, monoklinen und triklinen. Die Atome, die eine Kompositionspunktlage besetzen, haben ebenso wie die Atome einer einfachen Punktlage das gleiche Beugungsvermögen. Man kann daher auch bei den Kompositionspunktlagen im Strukturfaktor das gemeinsame Beugungsvermögen f außer acht lassen und von den Gln. (2a) und (2b) ausgehen. Die Größen A' und B' erhält man dann durch Summation der Ausdrücke (2a) und (2b) über alle einfachen Punktlagen, aus denen sich die Kompositionspunktlage zusammensetzt. Besteht eine solche aus P einfachen Punktlagen der Zähligkeiten $N_1, N_2 \ldots N_i \ldots N_P$, so ist z. B. für Reflexe an der YZ-Ebene

$$A'_{h00} = \sum_{i=1}^{P} \left(\sum_{j=1}^{N_i} \cos 2\pi h\, m_j \right), \quad B'_{h00} = \ldots \qquad (16)$$

[9] Eine Zusammenstellung aller homometrischen einfachen Punktlagen soll bald dieser Mitt. folgen.

Ist N der größte gemeinsame Teiler der Zähligkeiten N_i, und $Q_i = N_i/N$, so lassen sich die Gln. (16) schreiben

$$A''_{h00} = A'_{h00}/N = \sum_{i=1}^{P} Q_i \cos 2\pi h\, m_i, \quad B''_{h00} = \ldots \qquad (17)$$

Bei den Kristallsystemen höherer Symmetrie sind hinter ΣQ_i an Stelle von $\cos 2\pi h\, m_i$ oder $\sin 2\pi h\, m_i$ die rechten Seiten der Gln. (3a) bis (6b) einzusetzen und dabei die $m.n.p$ mit dem Index i zu versehen.

Für die Überlegungen der beiden folgenden Abschnitte II. 1 und II. 2 ist es jedoch zweckmäßiger, den Gln. (17) eine Form zu geben, in der die einzelnen Punktlagen nicht mehr getrennt erscheinen. Ist R die Anzahl der Summanden der rechten Seiten der Gln. (3a) bis (6b) und $S = \sum_{i=1}^{P} Q_i$, so lassen sich die Gln. (17) für alle Kristallsysteme zusammenfassen zu einem einzigen Paar

$$A''_{h00} = \sum_{i=1}^{RS} \cos 2\pi h\, m_i, \quad B''_{h00} = \ldots, \qquad (18a, b)$$

worin mit m_i sämtliche Parameter bezeichnet sind, also auch diejenigen, die sich auf die Y- und Z-Achse beziehen. In den Gleichungen, die (3a) und (3b) entsprechen, muß $h\,0\,0$ und h sinngemäß durch $0\,k\,0$ und k oder $0\,0\,l$ und l ersetzt werden.

1. Symmetrische Netzebenenfolge $(B = 0)$

Der Strukturfaktor wird durch die Gl. (18a) allein bestimmt. A''_{h00} bleibt unverändert, wenn beliebig viele m_i negativ genommen werden oder ihre Reihenfolge wechseln. Der Reihenfolgewechsel ist bedeutungslos, wenn, wie im Falle der Gl. (3a), alle einfachen Punktlagen nur durch einen Parameter in einer für sie alle gleichen Koordinatenrichtung bestimmt sind. Dagegen entstehen neue Punktlagen, wenn einzelne Parameter verschiedener zwei- oder dreiparametriger Punktlagen miteinander vertauscht werden.

Ersatz einzelner m_i durch $^1/_2 + m_i$ führt zum Vorzeichenwechsel einiger Glieder der Summe (18a) und daher zur Änderung des absoluten Wertes von A''_{h00}. Änderung aller m_i in $^1/_2 + m_i$ bedeutet bloß die Verschiebung der ganzen Kompositionspunktlage um die halbe Identitätsperiode.

die den m_i zugeordnet ist. Im tetragonalen System verschiebt sich in einem solchen Fall das Gitter um die halbe Basisdiagonale, im kubischen System um die halbe Raumdiagonale. Bei hexagonalen Punktlagen hat der Ersatz aller m_i durch $^1/_2 + m_i$ und aller n_i durch $^1/_2 + n_i$ sogar die Änderung des absoluten Betrages von A''_{h00} zur Folge, es sei denn, daß entweder

$$\sum_{i=1}^{P} (\cos 2\pi h\, m_i + \cos 2\pi h\, n_i)$$

oder $$\sum_{i=1}^{P} \cos 2\pi h\,(n_i - m_i) \quad \text{verschwindet.}$$

Außer den aufgezählten symmetrischen Lösungen läßt die Gl. (18a) nur noch ein Paar unsymmetrischer zu. Bei beliebiger Anzahl RS der Parameter m_i unterscheiden sich die beiden Kompositionspunktlagen nur durch die Werte je zweier Parameter, die wir mit m_1, m_2 und m'_1, m'_2 bezeichnen wollen und die durch (10) bestimmt sind:

$$\begin{aligned} &m_1, m_2 = m_1, \quad 1/2 - m_1; \\ &m'_1, m'_2 = 1/4 - m_1, \quad 1/4 + m_1; \end{aligned} \tag{19a}$$

für alle übrigen m_i gilt aber außerdem die Bedingung, daß sie in beiden Punktlagen bei geradem RS die gemeinsamen Werte annehmen müssen:

$$m_3, m_4 = 1/4 \pm m_3, \quad m_5, m_6 = 1/4 \pm m_5, \ldots, \tag{19b}$$

während bei ungeradem RS das Glied $m_{RS} = {}^1/_8$ die Reihe abschließt. Dabei muß in beiden Punktlagen m_{2n} entweder gleich $^1/_4 + m_{2n-1}$ oder gleich $^1/_4 - m_{2n-1}$ sein, weil für ungerade h die beiden Werte zu verschiedenen Vorzeichen des entsprechenden Cosinus führen.

Die unsymmetrische Lösung (19) ist in allen Kristallsystemen, mit Ausnahme des hexagonalen, möglich, in dem das Argument des dritten Cosinus in (5a) kein unabhängiger Parameter, sondern eine Funktion der beiden ersten, m und n, ist. Hier tritt ein anderes Paar von Parameterreihen auf, das sich ebenfalls nur in den beiden ersten Parametern

$$m_1, n_1 = m_1, 1/2; \quad m'_1, n'_1 = 1/4 - m_1, 1/2 \tag{20}$$

unterscheidet. Die übrigen, beiden Kompositionspunktlagen gemeinsamen Parameter müssen die Bedingung

$$\sum_{i}^{P}{}_{2} Q_i \left[\cos 2\pi h\, m_i + \cos 2\pi h\, n_i + \cos 2\pi h\,(n_i - m_i)\right] = -1 \tag{21}$$

erfüllen, weil nur dann die Strukturamplitude für $h = 4n + 2$ in beiden Fällen den gleichen absoluten Wert erhält.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Wie bei den einfachen Punktlagen sind die beiden Fälle zu untersuchen: a) A'' und B'' sind nur von Parametern abhängig, die einer einzigen Koordinatenachse entsprechen [Gl. (3a, b)]; b) A'' und B'' hängen von den X- und Y-Parametern des hexagonalen Systems ab.

a) Im ersten Fall folgt aus (18a) und (18b), wenn man berücksichtigt, daß $R = 1$ ist, für die Intensität der Reflexe an einer Koordinatenebene

$$\begin{aligned} F &= \left(\sum_{i=1}^{S} \cos 2\pi h\, m_i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{S} \sin 2\pi h\, m_i\right)^2 \\ &= S + 2\sum_{j=1}^{S-1} \sum_{i=j+1}^{S} \cos 2\pi h\,(m_i - m_j). \end{aligned} \tag{22}$$

Wählt man in (22) einen beliebigen Punkt, etwa m_1, zum Koordinatenursprung, so lauten die neuen Koordinaten $m_1^* = 0$, $m_i^* = m_i - m_1$, und (22) geht über in

$$F = S + 2\left[\sum_{i=2}^{S} \cos 2\pi h\, m_i^* + \sum_{j=2}^{S-1} \sum_{i=j+1}^{S} \cos 2\pi h\,(m_i^* - m_j^*)\right]. \tag{23}$$

Die Gl. (23) läßt keine unsymmetrischen Lösungen zu, weil diese für $h = (4n+2)q$ für die beiden sich aus ihnen ergebenden Punktlagen verschiedene Vorzeichen des eingeklammerten Ausdrucks bedingen würden, während S stets eine positive Zahl ist. Daher könnte F nicht den nämlichen Wert für beide Punktlagen annehmen. Es sind somit nur symmetrische Lösungen möglich: Vorzeichenwechsel beliebig vieler m_i^* und

beliebige Vertauschungen der m_i^*, einschließlich der Differenzen $(m_i^* - m_j^*)$. Dabei werden Argumente der ersten Summe von (23) durch solche der zweiten ersetzt; die Differenzen dieser ergeben die neuen Argumente der zweiten Summe. Jedem Cosinus des Ausdrucks (23) vor der Vertauschung muß ein ihm gleicher nach der Vertauschung, oder auch nach dem Vorzeichenwechsel eines Teils der Parameter entsprechen. Ist das der Fall, so können homometrische Kompositionspunktlagen vorliegen. Durch die Auflösung der Gleichungen mit den Variablen m_i^* und $(m_i - m_j^*)$ lassen sich die Beziehungen zwischen den m_i^* angeben, die die Bedingungen für Homometrie darstellen. Wegen der mit zunehmender Parameterzahl sehr rasch anwachsenden Anzahl von Permutationsmöglichkeiten ist die Durchführung einer solchen Rechnung äußerst langwierig. Für $S = 4$ mit den Parametern $m_1 = 0$, m_2, m_3, m_4 konnte auf diesem Wege festgestellt werden, daß die verallgemeinerte Lösung Pattersons („generalized four-point pair"): das Paar

$$\begin{aligned} m_1 &= 0, \quad m_2 = 1/2, \quad m_3, m_4 = m_3 + 1/4, \\ m_1' &= 0, \quad m_2' = 1/2, \quad m_3' = m_3, \\ & \qquad\qquad m_4 = m_3 - 1/4 = m_4 + 1/2 \end{aligned} \tag{24}$$

die allgemeinste Lösung ist. Außer dieser gibt es noch eine spezielle, nämlich das Punktlagenpaar

$$\begin{aligned} m_1 &= 0, \quad m_2 = 1/13, \quad m_3 = 5/13, \quad m_4 = 11/13, \\ m_1' &= 0, \quad m_2' = 1/13, \quad m_3' = 8/13, \quad m_4' = 10/13, \end{aligned}$$

das ebenfalls von Patterson angegeben wird. Alle übrigen, von Patterson für vier Punkte aufgezählten speziellen Fälle („cyclotomic sets") folgen aus (24), wenn man dort $m_3 = Z/4n$ setzt, worin $Z = 1, 2, 3, \ldots < n/2$, $n = 2, 3, 4, \ldots$, ist[10].

Schon für $S = 5$ und erst recht für $S = 6, 7, \ldots$ erscheint es ratsam, keine expliziten Lösungen zu suchen, sondern die Parameter experimentell bestimmter Strukturen den Permutationen und Vorzeichenwechseln zu unterwerfen, wie es die Gl. (23) verlangt.

b) Für $(h\,0\,0)$-Interferenzen an hexagonalen Gittern gilt eine der Gl. (22) ähnliche:

$$F = 3S + 2\left\{\sum_{j=1}^{S-1}\sum_{i=j+1}^{S}\left[\cos 2\pi h(m_i - m_j) + \cos 2\pi h(n_i - n_j) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - n_j + m_j)\right]\right. \tag{25}$$
$$\left. + \sum_{i=1,\,j=1}^{S}\left[\cos 2\pi h(m_i + n_j) + \cos 2\pi h(n_i + n_j - m_j) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - m_j)\right]\right\}.$$

Auch hier können nur Vorzeichenwechsel und Vertauschungen der Argumente zu gleichen F führen. Im Gegensatz zu (23) hat es keinen Zweck, in (24) die m_i durch m_i^* zu ersetzen, weil in hexagonalen Gittern das Koordinatensystem bis auf den Freiheitsgrad in der Z-Richtung festliegt.

Bereits bei Kompositionspunktlagen, die aus zwei einfachen hexagonalen Punktlagen zusammengesetzt sind, also für $S = 2$ und bei vier unabhängigen Variablen m_1, n_1, m_2, n_2, führt die Gl. (25) zu der nämlichen Zahl von 15 Gliedern hinter den Summenzeichen wie die Gl. (22) oder (23) für sechs unabhängige Variable, weil bei hexagonalen Punktlagen außer den unabhängigen noch die von ihnen abhängigen Veränderlichen $n_1 - m_1$ und $n_2 - m_2$ in die Gl. (25) eingehen. Die Beziehungen zwischen den Variablen beider Art setzt die Anzahl der Parametervertauschungen und Vorzeichenwechsel erheblich herab.

Die homometrischen Lagen, die Patterson in seiner 1944 erschienenen Mitteilung aufzählt, sind im wesentlichen spezielle und verallgemeinerte Lösungen der Gl. (24) mit $S = 4$ bis $S = 16$. Ein kleinerer Teil stellt symmetrische Lösungen der Gl. (18a) dar, wobei es vorkommt, daß homometrische Paare oder Tripel sich aus Punktlagen mit symmetrischer und unsymmetrischer Punktfolge zusammensetzen. Während, wie gezeigt wurde, unsymmetrische Lösungen der hier aufgestellten Gleichungen stets zu einem *Paar* homometrischer Lagen führen, deren Amplituden für $h = (4n + 2)q$ umgekehrte Vorzeichen haben, können bei symmetrischen Lösungen verschiedene Vertauschungen oder Vorzeichenwechsel der Parameter homometrische Lagen ergeben und damit homometrische Tripel, Quadrupel usw. erzeugen. Hierbei kann es geschehen, daß ein Teil des

[10] Danach gibt es für $4n = 16$ nur ein Paar. Patterson führt in Tab. 1 deren zwei an: das zweite ist das Paar mit $m_3 = {}^2/_{16} = {}^1/_8$ und gehört bereits in die Gruppe $4n = 8$.

Paares, Tripels usw. symmetrische Parameter- und damit Netzebenenfolge aufweist, der andere unsymmetrische. Das bedeutet, daß zwei Punktlagen, die zwei verschiedenen Kristallklassen und folglich zwei verschiedenen Raumgruppen angehören, homometrisch sein können.

III. Strukturen mit mindestens zwei Atomarten

Bei den bisher betrachteten einfachen Punktlagen und Kompositionspunktlagen konnte das Beugungsvermögen f außer Betracht gelassen werden, weil es für alle Punkte solcher Punktlagen wenigstens im Mittelwert das gleiche ist. Aber nur chemische Elemente oder mischkristallartige Legierungen können in einfachen Punktlagen oder Kompositionspunktlagen erscheinen. Das ist ein kleiner Teil aller Strukturtypen, deren Gitter meist sehr einfach aufgebaut sind und kaum Gelegenheit zur Homometrie bieten. Komplizierteren Bau haben die Strukturen chemischer Verbindungen von zwei oder mehreren Atomarten. Jede Atomart besetzt in der Regel eine eigene Punktlage, und nur in Ausnahmefällen können sich einige Atomarten in einer gemeinsamen Punktlage vertreten. Deshalb dürfen die Beugungsvermögen der verschiedenen Atomarten bei der Summation der Amplitudenglieder nicht mehr wie in Abschn. I und II weggelassen werden.

Für die Berechnung der Strukturfaktoren gehen wir von den Gln. (18) aus, wobei wir zunächst über die RS_t Atome jeder Atomart mit dem Beugungsvermögen f_t und dann über die Anzahl V der Atomarten summieren:

$$A''_{h00} = \sum_{t=1}^{V} \left(f_t \sum_{i=1}^{RS_t} \cos 2\pi h m_i \right) \quad , B''_{h00} = \ldots \qquad (26\,\mathrm{a,b})$$

1. Symmetrische Netzebenenfolge ($B = 0$)

In (26a) sind die Beugungsvermögen f_t keine einfachen Funktionen der Reflexordnungen h; sie fallen für verschiedene Atome sehr verschieden rasch mit wachsendem h ab. Deshalb müssen die V eingeklammerten Ausdrücke von (26a), die auch keine gemeinsamen oder in einfacher Weise miteinander verbundenen Variablen m_i besitzen, als voneinander unabhängig betrachtet werden. A''_{h00} bleibt unverändert, wenn die Variationen der m_i alle Klammerausdrücke unverändert lassen, also für symmetrische Lösungen. In diesem Fall kann schon die erfolgreiche Variation innerhalb eines einzigen eingeklammerten Ausdrucks, d. h. Homometrie einer einzigen Punktlage, eine Mehrdeutigkeit der Gesamtstruktur zur Folge haben.

Die Strukturamplitude A''_{h00} wechselt das Vorzeichen, wenn alle Klammerausdrücke von (26a) ihr Vorzeichen zugleich wechseln, sofern sie nicht vor und nach der Variation gleich Null sind. Ein derartiger Vorzeichenwechsel hängt aber mit einer unsymmetrischen Lösung zusammen und tritt bei Reflexen der Ordnung $h = (4n + 2)q$ auf. Es müssen in diesem Fall alle V Punktlagen der Struktur einer Doppeldeutigkeit von der Art der Punktlagenpaare (10), (11), (19) oder (20) fähig sein oder für $h = (4n + 2)q$ den Beitrag Null zur Gl. (26a) liefern.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Für den Fall, daß alle m_i einer einzigen Koordinatenrichtung angehören, folgt aus (26a, b), indem $R = 1$ wird:

$$F = \sum_{t=1}^{V} f_t^2 \left[S_t + 2 \sum_{i=1}^{S_t - 1} \sum_{j=i+1}^{S_t} \cos 2\pi h (m_i - m_j) \right] + 2 \sum_{t=1}^{V-1} \sum_{t'=t+1}^{V} \left[f_t f_{t'} \sum_{i=1}^{S_t} \sum_{i'=1}^{S_{t'}} \cos 2\pi h (m_i - m_{i'}) \right]. \qquad (27)$$

Die Indizes i und j beziehen sich wie bisher auf Punkte *einer* Punktlage; die Punkte mit den Indizes i und i' gehören zwei verschiedenen Punktlagen mit den Indizes t und t' an. Die Glieder der ersten Summe sind von der gleichen Art wie diejenigen der Gl. (22). Sie lassen die gleichen symmetrischen Lösungen zu wie diese. Der zweite Teil der Gl. (27) kombiniert die Parameter je zweier, von verschiedenen Atomarten besetzten Punktlagen. Soll F unverändert bleiben, so müssen die mehrdeutigen Lösungen des ersten Teils der Gleichung, in den zweiten Teil eingesetzt, auch diesen unverändert lassen. Tun sie das nicht, so ergeben die aus dem ersten Teil ermittelten Parametersätze keine homometrischen Strukturen.

Für das hexagonale System sind in Gl. (26) an Stelle der einfachen Cosinus- und Sinusfunktionen die rechten Seiten von (5a) bzw. (5b) zu setzen. Daraus folgt der Strukturfaktor

$$F = \sum_{t=1}^{r} f_t^2 F_t + 2 \sum_{t=1}^{r-1} \sum_{t'=t+1}^{r} f_t f_{t'} \sum_{i=1}^{s_t} \sum_{i'=1}^{s_{t'}} \Big[\cos 2\pi h (m_i - m_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i - n_{i'}) + \cos 2\pi h (m_i + n_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i + m_{i'}) + \cos 2\pi h (m_i - n_i + m_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i + n_{i'} - m_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i - m_i - m_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i - m_i + n_{i'}) + \cos 2\pi h (n_i - m_i - n_{i'} + m_{i'}) \Big] . \quad (28)$$

Dabei sind für F_t die F der Gl. (25) für jede Atomart einzusetzen. Deren Lösungen geben die möglichen homometrischen Formen an. Die zweite Summe in (28) schränkt wie bei (27) die Zahl dieser Formen ein.

IV. Anwendung der Ergebnisse zur Feststellung von Mehrdeutigkeiten röntgenographisch bestimmter Strukturen

Im Abschn. III wurde die Frage nach der Homometrie von Strukturen mit mehreren Atomarten auf die Untersuchung von einfachen Punktlagen und Kompositionspunktlagen zurückgeführt. Das Nebeneinander der Atomarten setzt bloß die Anzahl der möglichen homometrischen Lagen herab. Fragt man also, ob es zu einer ermittelten Struktur eine oder mehrere homometrische Formen gibt, so ist zunächst festzustellen, ob die einzelnen Atomarten in homometrischen Punktlagen angeordnet sein können. Für einfache Punktlagen lassen sich die homometrischen Formen angeben[8]. Eine Überprüfung aller ermittelten Strukturen wird daher keine Mühe machen, solange die Atomarten einfache Punktlagen besetzen. Auch das Problem der Kompositionspunktlagen, die aus 2, 3 oder 4 einfachen Punktlagen bestehen, kann als gelöst betrachtet werden; nur bei den Klassen 6 und 3 können schon Kompositionen aus zwei einfachen Punktlagen Schwierigkeiten bereiten.

Eine gewisse Komplikation bringt die Tatsache mit sich, daß Strukturen verschiedener Symmetrie, nämlich solche mit symmetrischer und unsymmetrischer Netzebenenfolge, homometrisch sein können. So hat z. B. eine Struktur der Klasse $4i$ symmetrische Netzebenenfolge parallel der Basis (001). Würde man alle Variationen der Parameter unter der Voraussetzung symmetrischer Netzebenenfolge (Abschn. II, 1) durchführen, so bekäme man nur homometrische Strukturen mit symmetrischer Folge. Geht man jedoch von einer Struktur etwa der Klasse 4 mit unsymmetrischer Folge aus, so können die nach II, 2 auftretenden homometrischen Strukturen auch symmetrische Netzebenenfolge aufweisen, die allerdings nicht der Klasse 4, sondern einer höher symmetrischen angehören müssen, z. B. der Klasse $4i$. Das bedeutet, daß es zu Strukturen mit symmetrischer Netzebenenfolge auch homometrische Formen mit unsymmetrischer Folge geben kann, die man nicht finden würde, wenn man die Untersuchung nach II, 1 durchführte. Deshalb ist bei Klassen mit symmetrischer Netzebenenfolge jede Punktlage zunächst in zwei Teile, am einfachsten in zwei symmetrisch zueinander liegende Hälften, zu zerlegen und die Untersuchung nach II, 2 vorzunehmen. Diese Vorsichtsregel fällt fort, wenn es in einem Kristallsystem nur Kristallklassen mit symmetrischer Folge gibt. Dies ist der Fall bei allen kubischen und für $(h00)$-Reflexe bei allen tetragonalen Kristallklassen.

Wenn zwei Strukturen die gleichen Strukturfaktoren für Reflexe an Netzebenen parallel zwei Koordinatenachsen liefern sollen, müssen, wie gezeigt wurde, bereits zahlreiche und eng begrenzte Bedingungen erfüllt sein. Meist werden sich dann aber verschiedene Strukturfaktoren für allgemeinere Interferenzen (hkl) ergeben. Daher werden homometrische Strukturen wahrscheinlich sehr selten sein. Aber vorausgesetzt, daß es wirklich welche gibt: wird man sie immer feststellen können? Zwei Gründe sprechen dagegen.

Erstens: Die Röntgenanalyse liefert Parameterwerte, die mit Grenzfehlern von der Größe einiger Tausendstel der Gitterkonstanten behaftet sind. Es seien z. B. bei einer Struktur drei Parameter gefunden worden, die innerhalb der Fehlergrenzen die Werte m_1, $m_2 = 1/2 - m_1$, $m_3 = 1/8$ haben. Es gäbe ferner eine dazu homometrische Struktur mit den Parametern $m_1' = 1/4 - m_1$, $m_2' = 1/4 + m_1$, $m_3' = 1/4$. Die beiden Strukturen sind aber nur dann homometrisch, wenn die Beziehungen $m_2 = 1/2 - m_1$ und $m_3 = 1/8$ streng erfüllt sind. Weichen die Parameterwerte in Wirklichkeit nur ein wenig davon ab, so gibt es kein homometrisches Strukturpaar. Der Fehlergrenzen wegen läßt sich eine solche Abweichung nicht nachweisen. Möglicherweise

können hier Untersuchungsmethoden, in denen die Friedelsche Regel nicht gilt, Abhilfe schaffen.

Die Parameter hängen auch von der Temperatur ab. Bei Temperaturänderung kann es vorkommen, daß zwei homometrische Strukturen *A* und *B* in eine Struktur *C* übergehen, zu der es keine homometrische gibt. Dabei könnte vielleicht *A* durch kleine Atomverschiebungen stetig in *C* übergehen; von *B* müßte aber ein Teil der Atome beim Übergang in *C* beträchtliche Wege zurücklegen.

Zweitens: Nicht selten haben in zwei homometrischen Strukturen, besonders in den partiellinversen, die Atome sehr ähnliche Umgebungen: sowohl die Anzahl wie die Abstände der umgebenden Atome sind in beiden Strukturen die gleichen, nur ihre Verteilung im Raum ist verschieden. In solchen Fällen können beide Strukturen im gleichen Kristall gewissermaßen zwillingsartig durchwachsen nebeneinander vorkommen. Dann werden mit Hilfe der Strukturanalyse überhaupt nicht die wirklichen Parameter einer der beiden homometrischen Strukturen bestimmt, sondern die Interferenz der an beiden Gittern gebeugten Strahlen kann ganz andere Parameter vortäuschen, die zu keiner homometrischen Struktur zu führen brauchen. Man müßte schon alle homometrischen Strukturen mit einer gewissen, nicht geringen Anzahl von Parametern explizite ableiten, um gegen derartige Komplikationen gewappnet zu sein.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich kurz zusammenfassen: Es ist möglich, auszusagen, ob es zu einer beliebigen bestimmten Kristallstruktur eine homometrische geben kann, und welche Atomlagen diese haben muß. Pattersons Pessimismus in bezug auf die Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenanalyse ist unbegründet: Homometrie ist sehr wahrscheinlich keine verbreitete Erscheinung. Mit ihrem gelegentlichen Auftreten muß aber gerechnet werden. Ungenauigkeit der röntgenographischen Parameterbestimmung erschwert das Auffinden homometrischer Formen, und zwillingsartige Verwachsungen homometrischer Strukturen können es verhindern.

Zur erzwungenen Kondensation beim Arsenik[1]

Von Iwan N. Stranski und Günther Wolff

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 4a, 21—27 [1949]; eingegangen am 10. September 1948)

Es werden die Zusammenhänge bei der erzwungenen Kondensation im Arsenikdampf näher untersucht. Dabei ergeben sich weitere Argumente für die Vermutung, daß die erzwungene Kondensation mit einer Anregung der As_4O_6-Dampfmolekel ursächlich verknüpft ist.

Im einzelnen wird gezeigt, daß die Anregung sowohl thermisch als auch durch Ionenstoß erfolgen kann. Die Anregungsenergie wird größenordnungsmäßig bestimmt; sie umfaßt wahrscheinlich mehrere Stufen, entsprechend dem Übergang von einer teilweisen Dissoziation (Anreißung) bis zur vollständigen Dissoziation der As_4O_6-Molekel in einzelne As_2O_3-Molekel.

Die Struktur des erzwungenen Kondensates selbst ist glasig. Unter dem katalytischen Einfluß feuchter Luft nimmt es Übergangs- (Claudetit- bzw. claudetitähnliche), schließlich Arsenolithstruktur an.

Eine rechnerische Auswertung der Versuchsergebnisse gewährt tieferen Einblick in den Mechanismus der Erscheinung. Die Voraussetzung für das Zustandekommen des Effektes bildet die erhöhte Konzentration an angerissenen bzw. dissoziierten Molekeln im Verein mit einer abnorm geringen Verdampfungsgeschwindigkeit des dabei entstehenden Kondensates.

Der Effekt wird auch bei anderen Substanzen gefunden: P_2O_5, As_2S_2, P, As und Sb_2O_3.

Das regelwidrige Verhalten der Modifikationen des Arseniks gab den Anlaß zu Untersuchungen, die zur Entdeckung eines bisher unbekannten Kondensationseffektes führten[2]. In einem evakuierten, mit Platindrahtspirale ver-

[1] Gekürzte Wiedergabe der Diss. von G. Wolff, Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1948.

[2] I. N. Stranski u. A. Korb, Naturwiss. **33**, 220 [1946]; I. N. Stranski, A. Korb u. K. Becker, Z. Naturforschg. **2a**, 173 [1947].

können hier Untersuchungsmethoden, in denen die Friedelsche Regel nicht gilt, Abhilfe schaffen.

Die Parameter hängen auch von der Temperatur ab. Bei Temperaturänderung kann es vorkommen, daß zwei homometrische Strukturen *A* und *B* in eine Struktur *C* übergehen, zu der es keine homometrische gibt. Dabei könnte vielleicht *A* durch kleine Atomverschiebungen stetig in *C* übergehen; von *B* müßte aber ein Teil der Atome beim Übergang in *C* beträchtliche Wege zurücklegen.

Zweitens: Nicht selten haben in zwei homometrischen Strukturen, besonders in den partiellinversen, die Atome sehr ähnliche Umgebungen: sowohl die Anzahl wie die Abstände der umgebenden Atome sind in beiden Strukturen die gleichen, nur ihre Verteilung im Raum ist verschieden. In solchen Fällen können beide Strukturen im gleichen Kristall gewissermaßen zwillingsartig durchwachsen nebeneinander vorkommen. Dann werden mit Hilfe der Strukturanalyse überhaupt nicht die wirklichen Parameter einer der beiden homometrischen Strukturen bestimmt, sondern die Interferenz der an beiden Gittern gebeugten Strahlen kann ganz andere Parameter vortäuschen, die zu keiner homometrischen Struktur zu führen brauchen. Man müßte schon alle homometrischen Strukturen mit einer gewissen, nicht geringen Anzahl von Parametern explizite ableiten, um gegen derartige Komplikationen gewappnet zu sein.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich kurz zusammenfassen: Es ist möglich, auszusagen, ob es zu einer beliebigen bestimmten Kristallstruktur eine homometrische geben kann, und welche Atomlagen diese haben muß. Pattersons Pessimismus in bezug auf die Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenanalyse ist unbegründet: Homometrie ist sehr wahrscheinlich keine verbreitete Erscheinung. Mit ihrem gelegentlichen Auftreten muß aber gerechnet werden. Ungenauigkeit der röntgenographischen Parameterbestimmung erschwert das Auffinden homometrischer Formen, und zwillingsartige Verwachsungen homometrischer Strukturen können es verhindern.

Zur erzwungenen Kondensation beim Arsenik[1]

Von Iwan N. Stranski und Günther Wolff

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 4a, 21—27 [1949]; eingegangen am 10. September 1948)

Es werden die Zusammenhänge bei der erzwungenen Kondensation im Arsenikdampf näher untersucht. Dabei ergeben sich weitere Argumente für die Vermutung, daß die erzwungene Kondensation mit einer Anregung der As_4O_6-Dampfmolekel ursächlich verknüpft ist.

Im einzelnen wird gezeigt, daß die Anregung sowohl thermisch als auch durch Ionenstoß erfolgen kann. Die Anregungsenergie wird größenordnungsmäßig bestimmt; sie umfaßt wahrscheinlich mehrere Stufen, entsprechend dem Übergang von einer teilweisen Dissoziation (Anreißung) bis zur vollständigen Dissoziation der As_4O_6-Molekel in einzelne As_2O_3-Molekel.

Die Struktur des erzwungenen Kondensates selbst ist glasig. Unter dem katalytischen Einfluß feuchter Luft nimmt es Übergangs- (Claudetit- bzw. claudetitähnliche), schließlich Arsenolithstruktur an.

Eine rechnerische Auswertung der Versuchsergebnisse gewährt tieferen Einblick in den Mechanismus der Erscheinung. Die Voraussetzung für das Zustandekommen des Effektes bildet die erhöhte Konzentration an angerissenen bzw. dissoziierten Molekeln im Verein mit einer abnorm geringen Verdampfungsgeschwindigkeit des dabei entstehenden Kondensates.

Der Effekt wird auch bei anderen Substanzen gefunden: P_2O_5, As_2S_2, P, As und Sb_2O_3.

Das regelwidrige Verhalten der Modifikationen des Arseniks gab den Anlaß zu Untersuchungen, die zur Entdeckung eines bisher unbekannten Kondensationseffektes führten[2]. In einem evakuierten, mit Platindrahtspirale ver-

[1] Gekürzte Wiedergabe der Diss. von G. Wolff, Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1948.

[2] I. N. Stranski u. A. Korb, Naturwiss. **33**, 220 [1946]; I. N. Stranski, A. Korb u. K. Becker, Z. Naturforschg. **2a**, 173 [1947].

sehenen Gefäß entsteht ein Arsenikkondensat an der Wandung gegenüber der elektrisch geheizten und glühenden Spirale, wenn Arsenolith als Bodenkörper vorhanden ist und das Gefäß sich in einem Thermostaten bei etwa 200°* befindet.

Da der Dissoziationsgrad in der Nähe der Heizspirale empfindlich vergrößert wird, wurde vermutet, daß der Dampf noch unrekombiniert an die Wand gelangt, an der dann die Kondensation der in erhöhter Konzentration vorhandenen unabgesättigten Molekeln erfolgt. Daher wurde auch vermutet, daß das Kondensat eine Claudetit- oder claudetitähnliche glasige Struktur haben würde.

Überraschenderweise wurde jedoch bisher röntgenographisch im Kondensat stets nur das Vorhandensein von Arsenolith festgestellt. Eine direkte Entstehung von Arsenolith erscheint theoretisch allein dann verständlich, wenn man annimmt, daß die Verdampfung des sich ausscheidenden Arsenoliths durch adsorbierte aktivierte Molekeln ständig behindert wird.

Dies war der Stand des Problems zu Anfang der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Versuchsanordnung

Bei den Versuchen wird die frühere Anordnung[2] im wesentlichen beibehalten. Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, erhält das Glasgefäß mit Platindrahtspirale und Arsenolith als Bodenkörper als einzig wesentliche Änderung ein ebenfalls eingeschmolzenes und an die Glühspirale angeschweißtes Pt/Pt-Rh-Thermoelement. Der Arsenolith-Bodenkörper wird auf das sorgfältigste gereinigt und in das Glasgefäß hineinsublimiert, wobei auf absolute Feuchtigkeitsfreiheit geachtet wird. Die Glaszelle wird während des Abdampfens des Arseniks von der Hochvakuumpumpe abgeschmolzen.

Die Versuche mit der so vorbehandelten Glaszelle gliedern sich in solche, die in einem Ölthermostaten mit einem einheitlichen Temperaturbereich durchgeführt werden, und in andere mit zwei getrennten Temperaturbereichen für Bodenkörper und Kondensat. Die Teilung des Thermostaten in zwei Bereiche wird durch einen wärmeisolierenden Trennwandeinsatz erreicht, wie er aus Abb. 2 zu erkennen ist. Temperaturunterschiede bis weit über 100° lassen sich so leicht herstellen.

Die erzwungene Kondensation setzt zuerst gegenüber dem zur Wand nächsten Spiralende ein. Die Temperaturdifferenz dieses Endes der glühenden Spirale gegenüber der Ansatzstelle des Thermoelementes ergibt sich bei Drahttemperaturen von 550 bis 700° und einer Außentemperatur von 170° zu + 40°. Die Bestimmung wird in zweifacher Weise mittels einer pyrometrischen Methode durchgeführt.

Die Bestimmung der minimalen Glühdrahttemperatur geht etwa folgendermaßen vor sich: Bei konstanten Thermostatober- und -untertemperaturen wird die Temperatur des Platindrahtes zu jedem weiteren Versuche tiefer eingestellt, bis keine erzwungene Kondensation mehr auftritt. Nach jedem Versuch wird der Beschlag, dessen Verdampfungsgeschwindigkeit erst über 200° merklich wird, bei etwa 220° in den Bodenkörperteil zurücksublimiert (wobei selbstverständlich nur Arsenolithkristalle entstehen). Die Kondensation gibt sich bei ihrem Beginn durch Interferenzringe zu erkennen. Die zur exakten Bestimmung der minimalen Glühdrahttemperatur notwendige lange Versuchsdauer wurde auf 15 Min. beschränkt, um die experimentellen Bedingungen zu vereinfachen. Die erhaltenen Werte liegen so durchweg etwas höher als die wahren Werte; ihr Gang bleibt jedoch dadurch unbeeinflußt.

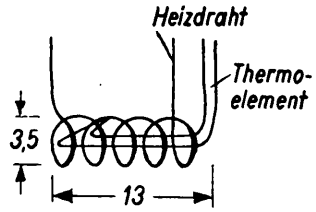


Abb. 1. Glühspirale mit angeschweißtem Thermoelement.

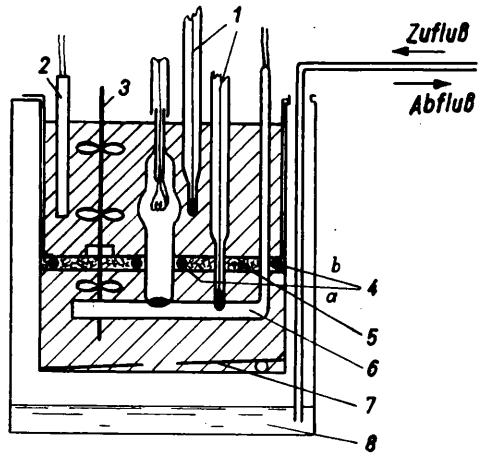


Abb. 2. Thermostatanordnung. 1 Kontaktthermometer, 2 u. 6 Heizkörper, 3 Rührer, 4 Bunadichtungen, 5 Trennwandeinsatz mit Glaswollefüllung, 7 Sedimentfang, 8 Glycerin.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 3—6 zusammengestellt. Am einfachsten, weil experimentell am leichtesten durchführbar, ist die Bestimmung der Grenztemperatur des Drahtes bei

* Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

einheitlichem Temperaturbad. Bodenkörper- und Wandaußentemperatur sind also gleich. Die sich hierbei ergebende Kurve zeigt Abb. 3. Die Kurven, die mit unterschiedlichen Wand- und Bodenkörpertemperaturen, also mit geteiltem Thermostaten, erhalten wurden, sind aus Abb. 4 zu ersehen. In Abb. 5 sind alle Ergebnisse nochmals zusammengefaßt.

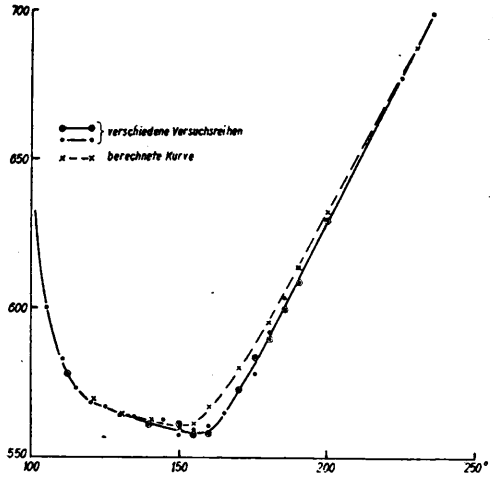


Abb. 3. Die minimale Drahttemperatur (Ordinate) als Funktion der einheitlichen Thermostattemperatur (Abszisse).

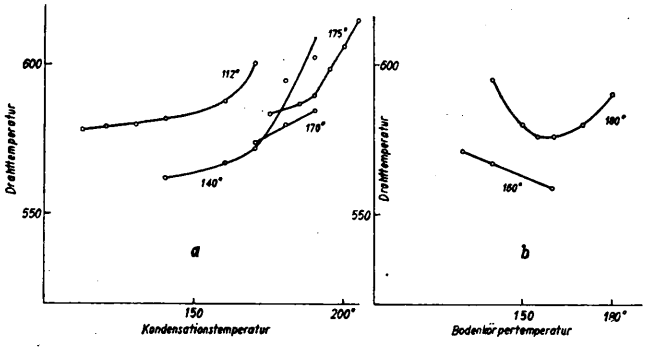


Abb. 4. Die minimale Drahttemperatur als Funktion: a) der Kondensationstemperatur bei konstanter Bodenkörpertemperatur, b) der Bodenkörpertemperatur bei konstanter Kondensationstemperatur.

Mit der mit N_2 von 0,1 mm Hg gefüllten Zelle ließ sich unter Beibehaltung der anderen Bedingungen und bei der einheitlichen Thermostattemperatur von 140° keine, oder nur eine geringe Erhöhung der minimalen Drahttemperatur gegenüber derjenigen des Versuchsgefäßes ohne Fremdgaszusatz erkennen.

Zur Untersuchung der Veränderung der Kondensationsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Drahttemperatur (T_D) wurden Versuche bei 130, 140 und 170° im ungeteilten Thermostaten gemacht. Hierbei wurden die Zeiten ermittelt, in denen sich eine bestimmte Kondensatmenge bildet. Zweckmäßigkeitshalber wurden die Zeiten bestimmt, in denen die gleiche konstante Kondensatmenge wie bei den vorigen Versuchen entstand (Sichtbarwerden der violetten Interferenzfarbe). Die negativen Logarithmen dieser Zeiten sind in Abb. 6 gegen $1/T_D$ aufgetragen.

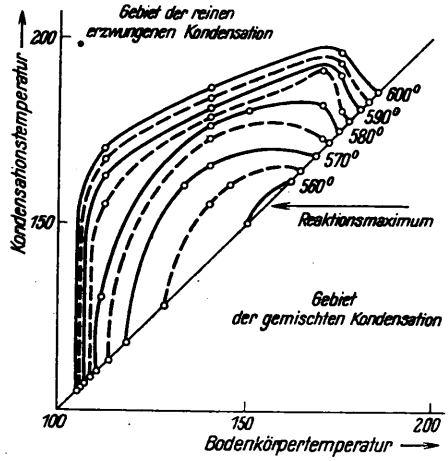


Abb. 5. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Abb. 3 und 4. Die Kurven stellen minimale Drahtisothermen dar.

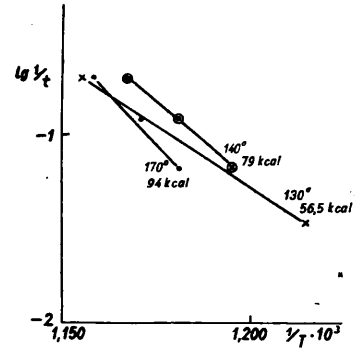


Abb. 6. Diagramm zur Bestimmung der Anregungsenergie bei verschiedenen Thermostattemperaturen. Mit t sind die Kondensationszeiten in Min. und mit T die Drahttemperaturen bezeichnet.

Die mit der monoklinen Modifikation des As_2O_3 (künstlicher Claudetit) als Bodenkörper ausgeführte erzwungene Kondensation verläuft schätzungsweise mit einer 200-mal geringeren Geschwindigkeit als die mit Arsenolith unter ähnlichen Bedingungen (Außentemperatur etwa 250°).

In einem Glasgefäß mit 2 Platinheizspiralen

(vgl. Abb. 7) wurde durch Glühen des einen dieser Drähte die ganze Menge des als Arsenolith vorhandenen Bodenkörpers erzwungen auskondensiert (was bei 190° Thermostat- und ungefähr 800° Drahttemperatur mit etwa 0,5 g As_2O_3 höchstens 15 Min. erfordert). Wurde nun bei einem zweiten Versuch nicht dieser Draht, sondern die zweite Platinspirale zum Glühen gebracht, so diente das vorher erzeugte erzwungene Kondensat als Bodenkörper für diesen nachfolgenden er-

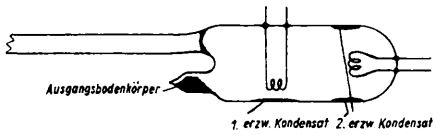


Abb. 7. Anordnung der Kondensationszelle mit zwei Glühdrahtspiralen.

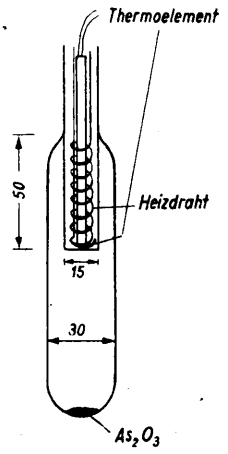


Abb. 8. Kondensationszelle aus Quarzglas.

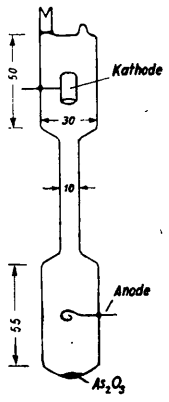


Abb. 9. Anordnung der Kondensationszelle für eine Anregung durch Ionenstoß.

zwungenen Kondensationsversuch. Auch hier erschien der Effekt, und zwar mit einer 20—30-mal geringeren Geschwindigkeit als beim ersten Versuch mit Arsenolith als Bodenkörper.

Das Quarzgefäß in Abb. 8 wurde in gleicher Weise mit Bodenkörper versehen, evakuiert und ausgeheizt, wie die erste Zelle aus Glas. Bei einer Thermostattemperatur von 200° wurde die minimale Temperatur der glühenden Wand an ihrer Gegenseite zu etwa 675° bestimmt. In diesem Gefäß erfolgte also die thermische Anregung der Dampfmolekeln an der Quarzwand selbst.

Die Erkenntnis, daß für das Auftreten des Effektes die thermische Anregung bzw. die Dissoziation der As_4O_6-Molekeln erforderlich ist, legte die Untersuchung einer Anregung durch elektrische Glimmentladung nahe. Die Gleichstrom- wie auch die Wechselstromentladung (allerdings von nur 50 Hz) zeigten sich gleich wirksam. Die erzwungene Kondensation erfolgte hierbei so schnell, daß man beispielsweise bei einer Außentemperatur von 230° das Verschwinden des Bodenkörpers und die Vergrößerung des Kondensates, vor allem gegenüber der Kathode, mit bloßem Auge verfolgen konnte*.

In einem Entladungsrohr mit verengtem mittleren Teil, wie es Abb. 9 zeigt, bildete sich ein klarer Beschlag gegenüber der Kathode, ein ebensolcher sehr dicker in dem gesamten Mittelteil. Auf dem starken Beschlag (Außentemperatur z. B. 180°) sah man Wachstumsformen von durchsichtigen Vollkugeln entstehen, die nur lose auf der Schicht haften. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch mit der Glühdrahtzelle bei hohen Spiralentemperaturen erzielt. Die Bildung eines dünnen Metallspiegels aus verdampftem Platin und Spuren von As war dabei aber nicht zu vermeiden.

Alle erzwungenen Kondensatschichten erhielten sich in absolut feuchtigkeitsfreien Versuchsgefäßen während längerer Zeiten unverändert. An der Luft wurden sie binnen weniger Tage trübe und brüchig.

Die dicken Schichten der durch Glimmentladung im verengten Mittelteil der Entladungsröhre erhaltenen Kondensate gestattete nun, eine solche Umwandlung in Röntgenkammern ohne festigende Unterlage und ohne Vorbehandlung (da z. B. die Pulverisierung von Claudetit dessen Umwandlung in Arsenolith beschleunigt) schrittweise zu verfolgen. Einfache Diagramme, die an aufeinanderfolgenden Tagen nach der Entnahme der Schicht aus dem Versuchsgefäß gemacht wurden, zeigten noch am 2. und 3. Tage die sehr breiten Röntgeninterferenzen der glasigen Struktur.

* In einem Entladungsrohr von 3 cm Durchmesser und einem Dampfdruck des As_2O_3 von ungefähr 5 mm Hg erkennt man bisweilen alle Übergänge des eng begrenzten Leuchtbandes (höheren Drucken entsprechend) über die schichtenförmigen Entladungsstufen (niederen Drucken entsprechend) bis zum völligen Verschwinden der Entladungserscheinungen. Bei Wiederholung des Versuches nach einer Strompause zeigt sich dasselbe Bild. Beim Claudetit ist diese Erscheinung besonders prägnant. An Hand dieser Erscheinung läßt sich direkt die Kondensationsgeschwindigkeit wie auch die Einstellungsgeschwindigkeit des Dampfdruckes verfolgen.

Nach dem vorübergehenden Auftreten einer Claudetit- bzw. claudetitähnlichen Struktur zeigten sich breite Linien, die klar dem Arsenolith zuzuordnen sind. Da sich der gewöhnliche und der instabile Claudetit nicht ohne weiteres unter gewöhnlichen Bedingungen umwandeln, so spricht diese Tatsache für eine Umwandlung innerhalb mikrokristalliner Bereiche. Damit sei gleichzeitig eine frühere Mitteilung[2] richtiggestellt, wonach man bei Aufnahmen von erzwungenem Kondensat stets nur die Interferenzlinien von Arsenolith feststellen könne.

Theoretischer Teil

Es gilt nun, die experimentell gefundenen Beziehungen an Hand des Gedankens, daß die erzwungene Kondensation die Folge einer erhöhten Anregung bzw. Dissoziation ist, exakt zu formulieren. Verhältnismäßig einfach gelingt die Deutung der Meßergebnisse bei der gegenseitigen Variierung der beiden Thermostattemperaturen, zu denen jeweils die minimale Drahttemperatur bestimmt wird.

Die qualitative Deutung des Diagrammes in Abb. 3 ergibt sich danach folgendermaßen: Eine Senkung der Drahttemperatur verursacht bei konstanter Dampfkonzentration eine verringerte erzwungene Kondensationsgeschwindigkeit, da sie zu einer empfindlichen Abnahme der (Anregungs- bzw.) Dissoziationsgeschwindigkeit führt. Hält man an einer konstanten Kondensationsgeschwindigkeit, d. h. an einer konstanten Dissoziationsgeschwindigkeit, fest und vergrößert andererseits die Dampfkonzentration (durch Erhöhung der Bodenkörpertemperatur), so kann man die sich dadurch ergebende Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit nur durch eine Senkung der Drahttemperatur ausgleichen. Damit ist die Deutung des Kurvenfalles bei kleinen Arsenik-Dampfdrucken mit Zunahme der Bodenkörpertemperatur gegeben.

Mit steigendem Dampfdruck steigt aber andererseits auch die Stoßzahl und damit die Rekombinationsgeschwindigkeit der dissoziierten Molekel bzw. die Desaktivierungsgeschwindigkeit der angeregten Molekel. Wird die Zunahme der dissoziierten Molekel als Folge der Zunahme der Konzentration überkompensiert durch die gleichzeitig sich einstellende Rekombinierung, so kann ein bestimmter Wert der Kondensationsgeschwindigkeit nur durch eine Erhöhung der Drahttemperatur erreicht werden. Eine merkbare Rekombinierung (Desaktivierung) kann erst dann in Erscheinung treten, wenn die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ sich klein gegenüber der Strecke Draht/Wand ($\sim$ 1 cm) ergibt. Tatsächlich beginnt auch nach Abb. 3 der Anstieg der Kurve nach höheren Thermostattemperaturwerten hin erst bei 160° Bodenkörpertemperatur. $\bar{\lambda}$ ist hier gleich 0,25 cm ($p \cong 0{,}02$ mm Hg, für $\bar{\sigma} \cong 5$ Å).

Bekräftigt werden diese Schlüsse bei der Betrachtung der Kurven, die die minimale Drahttemperatur: a) bei konstant gehaltenen Bodenkörper- und variierten Kondensationstemperaturen, bzw. b) bei konstant gehaltenen Kondensations- und variierten Bodenkörpertemperaturen darstellen.

Alle unter a) und in Abb. 4a dargestellten Systeme zeigen einen zunehmenden und um so steileren Anstieg der minimalen Drahttemperatur mit steigender Kondensationstemperatur, je höher die Bodenkörpertemperatur ist. Dies steht offenbar im Zusammenhang mit der Vergrößerung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensates mit steigender Temperatur.

Von den beiden Beispielen der unter b) und in Abb. 4b angeführten Systeme weist das Kurvenbild mit der konstanten Kondensationstemperatur von 160° mit steigender Bodenkörpertemperatur ein lineares Absinken auf, entsprechend der abnehmenden Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensates mit abnehmender Temperatur und mit steigender Dampfkonzentration. Den gleichen, nur etwas stärker abfallenden Verlauf zeigt in seinem Beginn das Diagramm mit der konstanten Kondensationstemperatur von 180° auf, was in gleicher Weise zu deuten ist. Der darauf folgende Anstieg der minimalen Drahttemperatur von 160° Bodenkörpertemperatur ab wird bedeuten, daß sich die Kondensationsgeschwindigkeit, trotz zunehmender Dampfkonzentration und abnehmender Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensates, vermindert. Auch hier wird die Rekombinierung bzw. Desaktivierung des aktivierten Molekelstromes zur Wand durch Zusammenstöße mit normalen Molekeln erfolgen.

Weiterhin stimmt die minimale Glühtemperatur der Wand in der Quarzzelle mit der des Drahtes in der Glaszelle innerhalb der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen Verhältnisse in den beiden Gefäßen über-

ein, wie ein Vergleich mit dem Versuch in der Quarzzelle zeigt. Dies beweist, daß die thermische Anregung weitgehend unabhängig vom Material der heißen Fläche erfolgt.

Wir wollen von der reaktionskinetischen Gleichung $dx/dt = k\,a$ ausgehen, in der k die Geschwindigkeitskonstante und a die Dampfkonzentration bedeuten. k stellt hierbei selbst eine Funktion der Glühfläche, der Glüh-, Bodenkörper- und Kondensationstemperatur, des Zusatzgases usw. dar. Von allen diesen Versuchsgrößen wurden bisher nur die Temperaturen variiert, während alle anderen Veränderlichen konstant blieben. So blieben auch die Kondensationsmenge x und die Kondensationszeit t konstant und damit die Kondensationsgeschwindigkeit x/t. Bei den Kurven in Abb. 6 läuft die Versuchsmethode jedoch auf eine Bestimmung der Abhängigkeit der Konstanten k von der Glühdrahttemperatur T_D hinaus. Dazu wird die Kondensationszeit t bestimmt, während der die gleiche Kondensationsmenge x wie in den früheren Versuchen erzwungen auskondensiert. Da also für jede Versuchsreihe x und a konstant bleiben, so folgt aus obiger Gleichung $\text{const} \cdot 1/t = k$. Dies gibt uns die Möglichkeit, nach der Arrheniusschen Gleichung

$$\ln k = -\frac{W}{R}\frac{1}{T_D} + A \quad \text{bzw.} \quad \ln\frac{1}{t} = -\frac{W}{R}\frac{1}{T_D} + A'$$

die Anregungsenergie W des Vorganges zu bestimmen. In Abb. 6 ist deshalb $\log 1/t$ gegen $1/T_D$ aufgetragen. Aus den Steigungen der eingezeichneten Geraden ergeben sich die nach vorigem berechneten Anregungsenergien.

Aus den Versuchen bei 130, 140 und 170° einheitlicher Thermostattemperatur ergeben sich so für die Anregungsenergien des Vorganges der erzwungenen Kondensation Werte von 56,5, 79 und 94 kcal. Die einzelnen Punktreihen zeigen einen ziemlich linearen Verlauf. Die systematische Vergrößerung ihrer Neigungen mit wachsender Thermostattemperatur weist auf eine Zunahme der Anregungsenergie mit steigender Temperatur hin.

Der Anstieg der Anregungsenergie mit zunehmender Thermostattemperatur gibt die tatsächlichen Verhältnisse wahrscheinlich richtig wieder: Zur erzwungenen Kondensation können verschieden stark aktivierte Molekel (von teilweise angeregten bis zu den voll dissoziierten) führen. Je höher die Temperatur ist, um so größer ist bekanntlich der statistische Anteil an energiereicheren Molekeln und der sich dabei ergebende Mittelwert der Anregungsenergie. Leider kann aber der Anstieg außerdem durch eine Temperaturabhängigkeit von hier noch als konstant angenommenen Größen verfälscht werden.

Nach dem Vorangehenden kann man neben der vollständigen Dissoziation* auch eine Teildissoziation der Dampfmolekel als wirksam annehmen. Letztere stellt man sich so vor, daß nur ein Teil der Bindungen innerhalb der Molekel gelöst wird, diese also gewissermaßen aufklappt. Daß solche angerissenen Doppelmolekel mit freien Valenzen eine größere Adsorptionsfähigkeit besitzen müssen, ist plausibel. Diese Art der Anregungsstufe läßt innerhalb der Adsorptionsphase auch die Möglichkeit einer Vernetzung der niedergeschlagenen Molekel durch die noch freien bzw. bei einer Umlagerung frei werdenden Valenzen zu. Die Vernetzung kann zweidimensional sein, entsprechend Abb. 10, aber auch durch Valenzen zwischen solchen aufeinander liegenden Netzebenen sich raumgitterartig äußern. Beide Fälle würden eine Art Silikat- bzw. Glasstruktur darstellen.

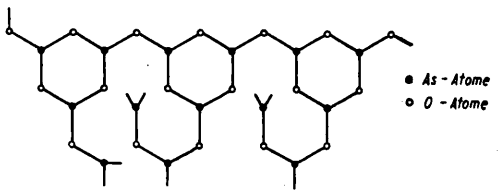


Abb. 10. Schema der vermutlichen Struktur des erzwungenen Kondensates.

* Unter Benutzung von Versuchsdaten von H. Biltz (Z. physik. Chem. **19**, 417 [1896]) folgen für den Dissoziationsgrad der Dampfphase unmittelbar am glühenden Draht bei den Verhältnissen, wie sie sich aus Abb. 3 für 150, 200 und 235° Thermostattemperatur ergeben, Werte von annähernd 0,014, 0,011 und 0,012. Unter der Annahme, daß in der unmittelbaren Drahtumgebung stets Gleichgewicht herrscht, und mit Hilfe einer Überschlagsrechnung läßt sich zeigen, daß die Zahl der dissoziierten Molekel, die die Wand erreichen, die Zahl der beim Versuch erzwungen auskondensierten übertrifft. Leider kennt man die Anregungsenergie der vollen Dissoziation (die bedeutend größer sein dürfte als die Dissoziationswärme, die ihrerseits sich nach den Biltzschen Angaben zu etwa 50 kcal abschätzen läßt) nicht, und daher auch nicht die Berechtigung für die gemachte Annahme einer praktisch momentanen Einstellung des Gleichgewichtszustandes in der Drahtumgebung.

Da die glasige Zustandsform des erzwungenen Kondensats gegenüber Arsenolith instabil ist, muß sie einen höheren Dampfdruck als jener besitzen. Ein höherer Dampfdruck spricht aber nicht auch für eine größere Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensats gegenüber der des Arsenoliths. In diesem Falle muß sogar die Verdampfungsgeschwindigkeit des erzwungenen Kondensates sehr viel kleiner ausfallen als die des Arsenoliths, wie sich aus folgender Überlegung ergibt. Die Lösung einer Molekel aus der Vernetzung würde, entsprechend den dabei zu lösenden Hauptbindungen, einer verhältnismäßig großen Energie bedürfen, wenn auch nachträglich ein Rückgewinn an Energie durch die Rekombination zur normalen Molekel erfolgt. (Spielt sich dieser Vorgang an der Kristalloberfläche ab, so schließt sich zur Überführung der adsorbierten Molekel in den Dampfraum noch ein weiterer Arbeitsbetrag an.)

Hierauf weist auch das Verhältnis der erzwungenen Kondensationsgeschwindigkeiten von etwa 200 : 20 : 1 für Claudetit, erzwungenes Kondensat und Arsenolith als Bodenkörper hin. Dieses Verhältnis ist nur als Folge der unterschiedlichen Verdampfungsgeschwindigkeiten der einzelnen Modifikationen, als Bodenkörper genommen, zu deuten. Hierüber, wie auch über die Rolle, die gewisse Katalysatoren dabei spielen können, soll an anderer Stelle* ausführlicher berichtet werden. Hier sei noch ergänzend gesagt, daß die Anregungsenergie des Verdampfungsvorganges in der Regel ein Bruchteil der Verdampfungswärme ist. In unserem Falle trifft dies für Arsenolith zu. Ausnahmsweise kann jedoch die Anregungsenergie des Verdampfungsvorganges auch wesentlich größer als die Verdampfungswärme ausfallen, wie z. B. beim Claudetit.

Zum Schlusse möge noch eine kurze theoretische Auswertung der Kurve in Abb. 3 angedeutet sein, aus der sich einige weitere Folgerungen ziehen lassen. Der Kurvenzug stellt die Temperaturkoordinaten einer minimalen und, was hier von besonderer Bedeutung ist, konstanten erzwungenen Kondensationsgeschwindigkeit dx/dt dar. dx/dt selbst ist aber die Anzahl von Molekeln, die an den glühenden Draht stößt $[F_1(T_B)]$, mal dem Bruchteil von ihnen, der an ihm aktiviert wird [Bruchteil $F(T_D)$], dann unbeschadet den Dampfraum passiert [Bruchteil $F_2(T_B)$] und schließlich von der Wand festgehalten wird [Bruchteil $F(T_K)$].

Es ist also $dx/dt = \text{const.} = F_1(T_B)\,F(T_D)\cdot F_2(T_B)\,F(T_K)$. Für die weiteren Überlegungen ist die Funktion $F(T_D)$ von besonderer Bedeutung, die gemäß der Arrhenius-Beziehung die Anregungsenergie enthält. Die Kurve läßt sich nur dann befriedigend wiedergeben, wenn man für W den Wert von etwa 52 kcal einsetzt, was mit dem oben für 130° Thermostattemperatur gewonnenen Wert von 56,5 kcal verhältnismäßig gut übereinstimmt.

Für die Wahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel, unverändert durch den Dampfraum zu gelangen, folgt die Funktion $F_2(T_B) = 1 - e^{-1/\beta Z}$. Z bedeutet hierin die Zahl der Zusammenstöße einer angeregten Molekel, die diese mit anderen Dampfmolekeln auf ihrem Wege bis zur Wand erfahren kann, und β den Stoßfaktor. Ist der Dampfdruck in der Zelle sehr gering, Z also sehr klein, so folgt für $e^{-1/\beta Z} \cong 0$, für $1 - e^{-1/\beta Z} \cong 1$, d. h. fast alle angeregten Molekel passieren als solche den Dampfraum. Ist andererseits der Sättigungsdruck sehr hoch, so folgt für $1 - e^{-1/\beta Z} \cong 1 - (1 - 1/\beta Z) = 1/\beta Z$, d. h. die Rekombination im Dampfraum ergibt sich auch aus der Kurve als proportional zur Stoßzahl. β ist kleiner als 1/5, was bedeutet, daß jede angeregte Molekel im Mittel nach mehr als 5 Zusammenstößen mit anderen Molekeln dem Kondensationsprozeß entzogen bzw. inaktiviert wird.

Schlußbemerkung

Bis jetzt ist es uns gelungen, das Auftreten des Effektes noch bei folgenden weiteren Substanzen festzustellen: P_2O_5, As_2S_2, P, As und Sb_2O_3 (beim letzten Stoff nach A. Becker-Wurster). Damit ergibt sich eine wesentliche Erweiterung des experimentell zugänglichen Gebietes.

* Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.

Ionenwanderung im Gegenstrom als Grundlage für ein elektrochemisches Austauschverfahren

(Isotopentrennung durch Gegenstromelektrolyse)

Von Hans Martin

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. 4a, 28—37 [1949]; eingegangen am 22. Dezember 1947)

Es werden Prinzip und theoretische Grundlagen einer elektrolytischen Gegenstrommethode zur Anreicherung von Isotopen mitgeteilt. Der Einzeltrennfaktor (q) ist durch ein chemisches Austauschgleichgewicht zwischen den Ionen und Neutralteilchen (oder zwischen verschiedenen Ionensorten) eines gelösten isotopen Elektrolyten verursacht. Der die Vervielfachung des Einzeltrenneffekts auf den Trennfaktor Q ($= q^l$) bewirkende Gegenstrom wird durch Ionenwanderung in einem Flüssigkeitsstrom bewirkt, der so bemessen ist, daß das dem Trennprozeß unterworfene Mischelement keine Überführung erleidet. Die Methode wird an einem Austauschgleichgewicht vom Typus $^*M^+ + MX \rightleftarrows M^+ + {}^*MX$, und zwar speziell am Beispiel der Elektrolyse einer $MgSO_4$-Lösung erläutert. Für die mit der Methode erzielbare Vervielfachung f ergibt die Rechnung erwartungsgemäß ungewöhnlich hohe Zahlen. Der Endtrennfaktor Q_e wird ohne und mit Berücksichtigung der Relaxationszeit der Austauschreaktion berechnet. Es ergibt sich, daß Q_e mit wachsender Elektrolysierfeldstärke ein Maximum durchläuft. Das Feldstärkeoptimum gestattet Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der zugrundeliegenden Ionenaustauschreaktion, die hierdurch u.U. meßbar wird. Die Ergebnisse, die auch hinsichtlich der Erforschung der Natur von Ionengleichgewichten von Interesse sind, werden kurz diskutiert. Über den zeitlichen Verlauf des Trennvorgangs werden orientierende Angaben gemacht. Zum Schluß folgt eine grundsätzliche Bemerkung zur Frage der Beweglichkeit isotoper Ionen.

Das von Urey und Mitarbb.[1] entwickelte und in der Folge mannigfach abgewandelte chemische Austauschverfahren zur Anreicherung von Isotopen beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß die Gleichgewichtskonstanten für isotope Reaktionsteilnehmer im allgemeinen nicht genau übereinstimmen, und daß daher bei heterogenen chemischen Gleichgewichten, beispielsweise bei $^{14,15}NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows {}^{14,15}NH_3\,(g) + aq.$, zwischen den beiden Phasen (hier flüssig-gasförmig) hinsichtlich der relativen Isotopenkonzentration Unterschiede auftreten, die sich dann durch die Anwendung der Gegenstrommethode in einer im Prinzip ähnlichen Weise vervielfachen lassen, wie Unterschiede in der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf in der Rektifikationssäule. Die beiden Phasen, Isotope in verschiedenem chemischen Bindungszustand enthaltend, bilden dabei gewissermaßen die Führung für die beiden nach dem Gegenstromprinzip geforderten, entgegengesetzt gerichteten Teilchenströme, die ja auf langem Weg in möglichst enger, rasche Gleichgewichtseinstellung begünstigender Berührung, aber nach dem Bindungszustand der Teilchen wohl getrennt aneinander vorbeizuführen sind.

[1] H. C. Urey u. L. Greiff, J. Amer. chem. Soc. **57**, 321 [1935]; H. C. Urey, Rep. Progr. Physics **6**, 48 [1940], dort weitere Literatur.

1. Das Prinzip

Die für das Ureysche Austauschverfahren charakteristische Verteilung des Isotopengemischs auf *zwei Phasen* dient im Grunde genommen einem sekundären Zweck, nämlich der Hervorbringung eines geordneten Gegenstroms. Gelingt es, die gerichteten, den Substanztransport besorgenden Kräfte (in der Regel die Schwerkraft) anstatt an der Phase als Ganzem, individuell *an den Teilchen selbst* angreifen zu lassen, derart, daß die Atome, die sich im chemischen Gleichgewicht gerade in dem *einen* Bindungszustand befinden, nach der einen, die Atome, die sich im *andern* Zustand befinden, in der entgegengesetzten Richtung fortbewegt werden, so muß sich das Gegenstromprinzip auch auf *homogene chemische Austauschgleichgewichte* anwenden lassen.

Eine Möglichkeit, Teilchengegenströme der so-

eben gekennzeichneten Art in einer einzigen Phase mit relativ einfachen experimentellen Hilfsmitteln hervorzurufen, ist nun in der Tat gegeben, nämlich dann, wenn es sich um Gleichgewichte handelt, an welchen *Ionen* beteiligt sind, denn dann läßt sich ja die Fortbewegung einzelner Teilchen durch ein elektrisches Feld bewirken. Man kann hier zwei Fälle unterscheiden: Im einen ist nur der *eine* Partner der Austauschreaktion ein Ion, im andern sind *beide* Partner Ionen, wobei diese dann noch gleiches oder verschiedenes Ladungsvorzeichen haben können. Als Beispiel für den letzteren Fall sei das in einer Cadmiumjodid-Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen Cd^{++}- und $[CdJ_3]^-$-Ionen angeführt, welches, als Austauschgleichgewicht geschrieben, $^*Cd^{++} + [CdJ_3]^- \rightleftarrows Cd^{++} + [^*CdJ_3]^-$ lautet (Cd und *Cd zwei Isotope). Im elektrischen Feld wandern die Cd^{++}-Ionen in der einen Richtung, die $[CdJ_3]^-$-Ionen, Cadmium in anderem Bindungszustand enthaltend, wandern, den Gegenstrom bildend, in der anderen Richtung. Als Beispiel für den ersten Fall können wir die eingangs erwähnte Austauschreaktion zwischen NH_4^+ und NH_3 nehmen, wenn wir sie jetzt als reine Lösungsreaktion formulieren: $^{14}NH_4^+(aq) + {}^{15}NH_3(aq) \rightleftarrows {}^{15}NH_4^+(aq) + {}^{14}NH_3(aq)$. Der zum NH_4^+-Ionen-Hinstrom gehörige Gegenstrom der elektrisch neutralen Teilchen (NH_3) läßt sich hier, wie im folgenden noch näher erläutert werden soll, durch Aufrechterhaltung eines dem Ionenstrom entgegen gerichteten Flüssigkeitsstroms erzwingen.

Teilchenhin- und -rückstrom vollziehen sich bei solcher Arbeitsweise unter Bedingungen, die eine *Annäherung der Reaktionsteilnehmer auf den geringsten überhaupt möglichen Abstand* gewährleisten. Wenn man bedenkt, daß damit die Einstellzeit des Verteilungsgleichgewichts zwischen Strom und Gegenstrom so kurz wie die Abklingzeit einer Ionenaustauschreaktion wird, so sieht man qualitativ sofort, daß bei der elektrochemischen Austauschmethode — sie sei kurz Gegenstromelektrolyse genannt — gegenüber allen bisherigen Anwendungen des Gegenstromprinzips hinsichtlich des Raum- und Zeitbedarfs für eine vorgegebene Vervielfachungswirkung unvergleichlich günstigere Voraussetzungen gegeben sind.

Von solchen Überlegungen ausgehend, haben wir bereits bei Kriegsende die theoretische und — nachdem unter allerdings schwierigsten Arbeitsverhältnissen im Institut die äußeren Voraussetzungen dazu geschaffen waren — gemeinsam mit E. Ruhtz sowie mit W. Jach und E. Voß die experimentelle Entwicklung der gegenstromelektrolytischen Methode an Hand geeigneter Versuchssubstanzen in Angriff genommen. Über die experimentellen Ergebnisse hoffen wir in Kürze berichten zu können[2].

Inzwischen ist in Amerika von Brewer, Madorsky, Westhaver und Mitarbb.[3] über eine Trennung der K- und der Cl-Isotope durch einen countercurrent electromigration genannten Prozeß berichtet worden, bei welchem die isotopen Ionen gegen einen Flüssigkeitsstrom anwandern, der so bemessen ist, daß das leichter bewegliche leichte Isotop sich gerade noch stromaufwärts, das schwere schon stromabwärts bewegt. Dieses Trennprinzip berührt sich mit dem unseren stärker, als es in Anbetracht der verschiedenen Grundlagen scheinen mag[3a]; andererseits führt die Diskussion unseres Prinzips, die anschließend kurz durchgeführt werden soll, zu Ergebnissen, die bei allen auf Ionenwanderung fußenden Trennversuchen[21,22] grundsätzlich mit in Betracht zu ziehen sind, und daher, namentlich auch nach dem Bekanntwerden der zitierten amerikanischen Arbeiten, von allgemeinerem Interesse sein dürften.

2. Die Methode

Zur Vereinfachung der Beschreibung und Diskussion sei den folgenden Erörterungen eine spezielle Versuchssubstanz, und zwar ein binärer

[2] Über die Theorie der Methode wurde im Dezember 1946 im Physikalisch-chemischen Colloquium der Universität Kiel vorgetragen.

[3] A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Dibeler, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten u. J. G. Reid jr. J. Res. nat. Bur. Standards **38**, 137 [1947]; J. W. Westhaver, daselbst **38**, 169 [1947]; S. L. Madorsky u. S. Straus, daselbst **38**, 185 [1947].

[3a] Aus den Originalarbeiten ist ersichtlich, daß den Ausgangspunkt der amerikanischen Untersuchungen die seit langem bestehende[17], aber bis dahin nicht bestätigte[18–20] Vermutung bildet, daß zwei gelöste isotope Ionen im elektrischen Feld verschieden schnell wandern. Die zum Nachweis dieses Effektes benutzte Methode, die zugleich eine kontinuierliche Isotopenanreicherung gestattet, ist im Prinzip mit der unseren identisch. Die bei unseren Überlegungen im Vordergrund stehenden chemischen Austauschgleichgewichte werden auch in den amerikanischen Arbeiten als mögliche Ursache des Elementareffektes erwähnt, doch wird der Gedanke dort nicht weiter verfolgt. Vgl. auch Anm. 5a, 12a, 22a.

Elektrolyt, zugrunde gelegt. Als solchen wählen wir Magnesiumsulfat.

In einer konzentrierten wäßrigen $MgSO_4$-Lösung werden neben freien (hydratisierten) Mg^{++}-Ionen auch an das SO_4^{--}-Ion gebundene, also neutrale Ionendipole oder Moleküle vorliegen, für welche wir kurz $MgSO_4 \cdot aq$ schreiben wollen[4]. Wir haben dann die Austauschreaktion

$$^*Mg^{++} \cdot aq + MgSO_4 \cdot aq \rightleftarrows Mg^{++} \cdot aq + {}^*MgSO_4 \cdot aq\,, \qquad (1)$$

wobei *Mg etwa das gegen das Hauptisotop ^{24}Mg seltenere ^{26}Mg bedeuten soll. Es kommt nun nach dem eingangs Gesagten darauf an, innerhalb der Lösung einen Magnesium-Kreislauf zu erzeugen, derart, daß das Magnesium dauernd in der Form von Mg^{++}-Ionen von einer Stelle der Lösung nach einer entfernten anderen und von dieser in der Form von undissoziiertem $MgSO_4$ wieder zurück zum Ausgangspunkt transportiert wird. Ein solcher Kreislauf ist mit der in Abb. 1 stark schematisiert angedeuteten Versuchsanordnung und Arbeitsweise im Prinzip leicht realisierbar.

Die Lösung befindet sich in einer elektrolytischen Zelle, die, abgesehen von erforderlichen, in Abb. 1 fortgelassenen Regelvorrichtungen und Vorrichtungen für die Heran- und Fortschaffung verbrauchter und anfallender Chemikalien, im wesentlichen aus einem längeren Mittelteil, dem Trenn- oder Austauschraum R (Länge L), und aus einem Kathoden- und einem Anodenraum (K und A) besteht. Der Austauschraum, der im Prinzip ein dickes Rohr sein könnte, ist in Wirklichkeit in ein Bündel dünner Röhrchen aufgeteilt, die zur Abführung der Stromwärme von außen gekühlt und, zur Vermeidung störender Konvektion, mit feiner Quarzwatte oder dergl. angefüllt werden können.

Bei der gewöhnlichen Elektrolyse würde sich kathodisch $Mg(OH)_2$, anodisch H_2SO_4 bilden. Beide Vorgänge lassen sich unterbinden, indem man, wie in Abb. 1 angedeutet ist, in einem der Stromstärke entsprechenden Tempo kontinuierlich der Kathodenflüssigkeit Schwefelsäure, der Anodenflüssigkeit Bariumhydroxydlösung zuführt; durch die Ba-Ionen werden die überschüssigen (d. h. die als H_2SO_4 zugeführten) SO_4-Ionen als unlösliches $BaSO_4$ aus dem System entfernt. Man sieht, daß auf diese Weise die in der Apparatur vorhandene Gesamtmenge an $MgSO_4$ zeitlich konstant bleibt. Allerdings würde bei der normalen Elektrolyse das $MgSO_4$ allmählich aus dem Anodenraum in den Kathodenraum überführt werden. Bei der Anordnung der Abb. 1 fließt dem Kathodenraum kontinuierlich Wasser zu, und zwar so schnell, daß die $MgSO_4$-Konzentration in der Kathodenflüssigkeit konstant bleibt; im Anodenraum wird die $MgSO_4$-Konzentration dadurch konstant gehalten, daß aus der Anodenflüssigkeit Wasser im richtigen Tempo kontinuierlich verdampft wird. Auf solche Weise wird in dem Austauschraum R ein der Wanderungsrichtung der Mg^{++}-Ionen entgegengesetzt gerichteter *Flüssigkeitsstrom* erzeugt, *der gerade so groß ist, daß im Mittel keine Überführung von Magnesium stattfindet.* Die mit dem Flüssigkeitsstrom als neutrale $MgSO_4$-Teilchen schwimmenden Mg-Atome bilden dann einen Teilchenstrom, der dem Teilchenstrom der im elektrischen Feld (durch die entgegenströmende Flüssigkeit

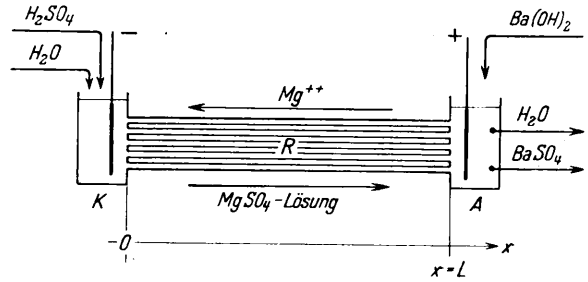


Abb. 1. Prinzip der Gegenstromelektrolyse. Beispiel für eine Versuchsanordnung zur Trennung der Mg-Isotope.

verlangsamt) wandernden freien Mg^{++}-Ionen entgegengesetzt gleich ist[5]. Die Stärke des Flüssigkeitsstromes und damit auch die zu seiner Aufrechterhaltung zu- und abzuführende Wassermenge ergibt sich dabei sofort wie folgt:

Wenn durch den Gesamtquerschnitt S des Trennraums (R) in 1 sec W cm³ Lösung fließen, so ist die Zahl (in Mol) der Neutralteilchen, die mit diesem Strom pro sec durch 1 cm² des Querschnitts befördert werden,

$$\frac{W}{S} c \bar{a}\,; \qquad (2)$$

$\bar{a}$ sei der Assoziationsgrad der Lösung bei der Konzentration c (mol cm^{-3}), d. h. der Bruchteil des nicht in freie Ionen dissoziierten Salzes. Die Zahl der im Spannungsgefälle $\Delta P/L$ in umgekehrter Richtung wandernden freien Kationen (Mg^{++})

[4] Ob es sich hierbei nur um elektrostatische Ionenassoziate ($Mg^{++}aq \cdot SO_4^{--}aq$) im Sinne Bjerrums (ohne Durchstoßung der Hydrathülle) oder um undissoziierte Moleküle ($Mg^{++}SO_4^{--}) \cdot aq$ handelt, ist vorderhand unwesentlich. Diese Frage wird erst wichtig, wenn man nach der Größe des Isotopieeffektes fragt.

[5] Das gilt auch für den Grenzfall, daß *nur* freie Ionen vorhanden wären. Hier würden dann die Kationen relativ zur Apparatur gerade stillstehen, wenn man, wie wir es hier tun wollen, davon absieht, daß die isotopen Ionen selbst nicht genau gleich schnell wandern werden (vgl. Schlußkapitel).

ist dann (in mol cm^{-2} sec^{-1})

$$(w_+ - W/S)\, c\, (1-\bar{a})\,, \tag{3}$$

wobei

$$w_+ = \frac{1}{1-\bar{a}}\,\frac{\Lambda_+}{F}\,\frac{\Delta P}{L} \tag{3a}$$

die Geschwindigkeit der Kationen in der ruhenden Lösung, Λ_+ die Ionen-Äquivalentleitfähigkeit und F die Faradaysche Konstante bedeutet. Gleichsetzen der beiden Teilchenströme liefert, wenn man noch (mittels $\Lambda_+ = \mathfrak{N}_+ \Lambda_c = \mathfrak{N}_+ \cdot \varkappa/c_{\ddot{A}}$) die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c des Salzes, die Überführungszahl $\mathfrak{N}_+$ des Kations, die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ (Ω^{-1} cm^{-1}) und die Äquivalentkonzentration $c_{\ddot{A}}$ (val·cm^{-3}) der Lösung einführt,

$$\begin{aligned} W = w_+(1-\bar{a})S &= \frac{\Lambda_+}{F}\,\frac{\Delta P}{L}\,S \\ &= \frac{\Lambda_c \mathfrak{N}_+}{F}\,\frac{\Delta P}{L}\,S = \frac{\varkappa \mathfrak{N}_+}{c_{\ddot{A}} F}\,\frac{\Delta P}{L}\,S. \end{aligned} \tag{4}$$

In dem Prinzipbeispiel der Abb. 1 wird die im Anodenraum anfallende Schwefelsäure durch Ba-Ionen beseitigt. Dazu sei bemerkt, daß natürlich auch andere Arbeitsweisen denkbar sind. So ist es z. B. auch möglich, die Schwefelsäure zu verdampfen, oder, wenn die Vermehrung der Anodenflüssigkeitsmenge nicht stört, sie etwa durch Magnesiumcarbonat, -oxyd oder -metall zu neutralisieren. Auf versuchstechnische Fragen, die im übrigen von Fall zu Fall sehr verschieden sind, soll jedoch hier, wo es nur auf das Prinzipielle ankommt, nicht eingegangen werden.

3. Der Anreicherungsgrad

Der theoretisch erzielbare Anreicherungsgrad ist gegeben durch den Einzeltrennfaktor q, der hier gleich der Gleichgewichtskonstanten K der Austauschreaktion (1) ist, und durch die Vervielfachung f. Wir setzen fest, daß das mit * ausgezeichnete Isotop unter den Neutralteilchen mit dem Molenbruch γ_a, unter den freien Ionen mit dem Molenbruch γ_+ vertreten sei, und definieren

$$q = \frac{\gamma_a}{1-\gamma_a} \Big/ \frac{\gamma_+}{1-\gamma_+}\,. \tag{5}$$

Ist $q > 1$, so reichert sich *Mg bei der Gegenstromelektrolyse im Anodenraum an. Über die Höhe der hierbei erzielbaren Vervielfachung gibt dann die folgende Überlegung Auskunft.

Wir fragen nach dem sekundlichen Transport $\dot{n}$ des anzureichernden ausgezeichneten Isotops (in mol/sec), d. h. nach dem Überschuß der den Querschnitt S des Trennraums an der Stelle x in 1 sec in der positiven x-Richtung passierenden über die dieselbe Stelle in der umgekehrten Richtung passierenden Teilchen dieses Isotops. Hierbei setzen wir zunächst voraus, daß das Austauschgleichgewicht durch die Ionenwanderung *nicht merklich beeinflußt* wird, daß also Gl. (5) an jeder Stelle und zu jeder Zeit gültig bleibt. Dann haben wir, wenn c_+ und $\mathfrak{w}_+$ die Konzentration bzw. die Translationsgeschwindigkeit der freien Kationen und c_a und $\mathfrak{w}_a$ die entsprechenden Größen der neutralen Moleküle bedeuten,

$$\dot{n} = \gamma_a c_a |\mathfrak{w}_a| S - \gamma_+ c_+ |\mathfrak{w}_+| S - D\frac{d\gamma c}{dx}\,S. \tag{6}$$

Das letzte Glied trägt der Tatsache Rechnung, daß sich im Verlauf des durch die beiden ersten Glieder erfaßten Anreicherungsprozesses in der x-Richtung ein Konzentrationsanstieg ausbildet, der eine teilweise Rückdiffusion zur Folge hat. D ist die Diffusionskonstante des Salzes, γc die Konzentration des ausgezeichneten Isotops in der Lösung.

Nun ist der durch das elektrische Feld bewirkte *Gesamtstrom* an Isotopen (Mg + *Mg) entgegengesetzt gleich dem durch den Flüssigkeitsstrom W bewirkten Isotopenstrom, also

$$c_+ |\mathfrak{w}_+| S = c_a |\mathfrak{w}_a| S = W c_a = W \bar{a}\, c\,; \tag{7}$$

ferner darf wegen $\gamma_+ \simeq \gamma_a \simeq \gamma$ an Stelle von Gl. (5)

$$\begin{aligned} q - 1 &\simeq \frac{\gamma_a}{\gamma_+} - \frac{1-\gamma_a}{1-\gamma_+} \qquad \text{oder} \\ \gamma_a - \gamma_+ &\simeq (q-1)\gamma_+(1-\gamma_+) \simeq (q-1)\gamma(1-\gamma) \end{aligned} \tag{8}$$

geschrieben werden. Berücksichtigt man (7) und (8), so lautet die Transportgleichung (6) einfach

$$\dot{n} = (q-1) W \bar{a}\, c\, \gamma(1-\gamma) - DSc\frac{d\gamma}{dx}\,. \tag{9}$$

Durch fortgesetzte Elektrolyse wird ein stationärer Endzustand erreicht, in welchem Trennung durch Ionenwanderung und Wiedervermischung durch Diffusion gleich schnell erfolgen, also $\dot{n} = 0$ ist. Es gilt dann die Differentialgleichung

$$(q-1) W \bar{a}\, \gamma (1-\gamma) - DS\frac{d\gamma}{dx} = 0 \tag{10}$$

deren Lösung den gesuchten Gesamttrennfaktor

$$Q_e \cdot \frac{\gamma/(1-\gamma)}{\gamma_0/(1-\gamma_0)} = e^{(q-1)\,W\,a\,L/DS} \qquad (11)$$

liefert, wobei γ_0 und γ jetzt die Molenbrüche an den Stellen $x = 0$ und $x = L$, d. h. in der Kathoden- und Anodenflüssigkeit bedeuten. Wenn wir noch mittels Gl. (4) an Stelle von W wieder elektrische Größen einführen, so erhalten wir schließlich für den Endtrennfaktor Q_e und die Endvervielfachung f_e

$$Q_e = e^{(q-1)f_e} \simeq q^{f_e},$$

$$f_e = \frac{\Lambda_+ a}{FD}\,\Delta P = \frac{\Lambda_c \mathfrak{N}_+ \bar{a}}{FD}\,\Delta P = \frac{\varkappa \mathfrak{N}_+ a}{c_{\ddot{A}} FD}\,\Delta P\,.^{5a,\,5b} \qquad (12)$$

Nach Gl. (12) ist der Elektrodenabstand (Trennraumlänge L) auf die durch Gegenstromelektrolyse mit vorgegebener Spannung (ΔP) erzielbare Vervielfachung (f) des Austauscheffektes ($q-1$) ohne Einfluß. Mit der Spannung wächst die Vervielfachung proportional an. Die Gültigkeit dieser Aussage ist an eine wichtige Voraussetzung geknüpft, die im folgenden besprochen werden soll.

4. Berücksichtigung der Relaxationszeit der Austauschreaktion

Nach den Gln. (11) und (12) sollte der Trennfaktor Q_e mit der angelegten Feldstärke $\Delta P/L$, d. h. mit der Stärke des Teilchenhin- und -rückstroms (Zirkulationsstrom) beliebig anwachsen, während es bekanntlich bei allen anderen Anwendungen des Gegenstromprinzips — Rektifikation, chemisches Austauschverfahren, Clusiussches Trennrohr, Gegenstrom-Ultrazentrifuge usw. — eine *optimale* Zirkulationsgeschwindigkeit gibt, bei welcher Q_e den größtmöglichen Wert Q_e^0 annimmt. Der Unterschied ist durchaus charakteristisch, aber er bleibt offenbar nur so lange bestehen, als die bei der Herleitung der Ausdrücke (11) und (12) gemachte Voraussetzung, daß das Austauschgleichgewicht unabhängig von der Ionenwanderung immer vollständig eingestellt sein soll, noch zu Recht besteht. Die Frage, bei welchen Feldstärken *unvollständige Gleichgewichtseinstellung* zu erwarten ist, soll im folgenden erörtert werden.

Bei den bisher bekannten Gegenstromverfahren ist die Begrenzung der Zirkulationsgeschwindigkeit nach oben dadurch bedingt, daß der *Teilchenaustausch zwischen Strom und Gegenstrom* wegen der räumlichen Trennung der beiden Ströme notwendig über eine verhältnismäßig große Entfernung (mittlerer Abstand d) und daher *langsam* erfolgt. Die Einstelldauer des Verteilungsgleichgewichts (Relaxationszeit τ) ist also durch die *Dauer τ_D eines über eine Strecke d erfolgenden Diffusionsprozesses* gegeben. Nach einer früher mitgeteilten Überlegung[6] muß nun, wenn der maximal mögliche Trennungsgrad erreicht werden soll, dafür gesorgt werden, daß ein Teilchen im Strom innerhalb einer Zeit, die der Relaxationszeit $\tau = \tau_D$ gleich ist, durch Translation einen Weg zurücklegt, der gerade gleich der Diffusionsstrecke

$$d = \sqrt{2\bar{D}\tau_D} \qquad (13)$$

ist, woraus dann für die *optimale Translationsgeschwindigkeit* folgt

$$w^0 = d/\tau = d/\tau_D = 2D/d = \sqrt{2\bar{D}/\tau_D}\,. \qquad (14)$$

Bei der Gegenstromelektrolyse ist die Relaxationszeit τ durch die *Einstellzeit der chemischen Austauschreaktion* gegeben. Um sie zu bestimmen, gehen wir von der Gleichung aus, die man erhält, wenn man die von v. Smoluchowski[7] für die Koagulationsgeschwindigkeit kolloider Teilchen angegebene auf normale bimolekulare Reaktionen ohne Reaktionshemmung anwendet. Nach dieser Gleichung ist die Zahl der Zusammenstöße, die pro sec in 1 cm³ zwischen zwei

[5a] An Stelle von $\ln Q_e = (q-1)\,\bar{a}\Lambda_+ \cdot \Delta P/FD$ (Gl. 12) findet Westhaver[3] einen Ausdruck, der in der hier benutzten Schreibweise ähnlich, und zwar $(q-1)\,\Lambda_+ \cdot \Delta P/FD$ lautet, worin aber q nicht wie in Gl. (12) eine Gleichgewichtskonstante, sondern das Geschwindigkeitsverhältnis w_1/w_2 zweier isotoper Ionen bedeutet.

[5b] Bei der Herleitung von Gl. (12) ist stillschweigend vorausgesetzt, daß die Translationsgeschwindigkeiten w_a und w_+ auch quer zur x-Richtung örtlich konstant sind. Das ist aber in praxi nur unvollkommen realisierbar, so daß die experimentellen f_e-Werte mehr oder weniger hinter den nach Gl. (12) berechneten zurückbleiben werden. Fragen dieser Art sind in den Arbeiten von Brewer, Madorsky, Westhaver u. Mitarbb.[3] experimentell und theoretisch ausführlich behandelt.

[6] H. Martin u. W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A, **189**, 219, 317 [1941].

[7] M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. **92**, 129 [1927].

Teilchensorten mit ähnlichen Radien r und Diffusionskonstanten D bei den Konzentrationen c_1 und c_2 stattfinden, durch

$$16\,\pi\,D r\,N_L^2\,c_1\,c_2 \tag{15}$$

gegeben. Bei unserer Austauschreaktion treten an Stelle von c_1 und c_2 die Konzentrationen $c_a = c\,\bar{a}$ und $c_+ = c\,(1-\bar{a})$ des Mischelements in seinen zwei verschiedenen Bindungszuständen; an Stelle von (15) tritt also

$$16\,\pi\,D r\,N_L^2\,c^2\,\bar{a}\,(1-\bar{a})\,.^{8} \tag{16}$$

Teilen wir durch $N_L\,c$, die Gesamtzahl der am Austauschgleichgewicht beteiligten Teilchen in 1 cm³, so erhalten wir die Zahl der Stöße, die 1 Atom des Mischelements mit einem im anderen Bindungszustand befindlichen in 1 sec erleidet,

$$Z = 16\,\pi\,D r\,N_L\,c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})\,; \tag{17}$$

die Zeit, auf welche im Mittel 1 Stoß entfällt, wird

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{16\,\pi\,D r\,N_L\,c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})} = \tau\,. \tag{18}$$

Das ist offenbar die Einstellzeit des Austauschgleichgewichts zwischen Strom und Gegenstrom, vorausgesetzt, daß *jeder Stoß erfolgreich* ist, d. h. zu einem Isotopenaustausch führt.

Während der Zeit τ erleiden nun die Teilchen nach Gl. (13) durch Diffusion in vorgegebener Richtung im Mittel eine Verschiebung um den Betrag

$$\lambda = \sqrt{2\,D\,\tau}\,. \tag{19}$$

Von dem gleichen Betrag muß nach der Optimumsbedingung (14) die Strecke sein, um die sich bei der Gegenstromelektrolyse ein Ion im elektrischen Feld gegen seine Umgebung, d. h. gegen seinen Reaktionspartner, in der Zeit τ fortbewegt. Rückdiffusion und Unvollständigkeit der Gleichgewichtseinstellung werden demnach am günstigsten aufeinander abgestimmt sein, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit $w_+ = |\mathfrak{w}_+| + |\mathfrak{w}_a|$ gerade den Wert

$$w_+^0 = \lambda/\tau = \sqrt{2\,D/\tau} = 4\,D\sqrt{2\,\pi\,N_L\,r\,c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})} \tag{20}$$

hat. Setzt man diesen Ausdruck in die zwischen w_+ und der Feldstärke $\Delta P/L$ bestehende Beziehung

$$w_+ = \frac{\Lambda_c\,\mathfrak{N}_+}{F}\,\frac{1}{1-\bar{a}}\,\frac{\Delta P}{L} \tag{3a}$$

ein, so folgen für die *optimale Feldstärke*, d. h. für die Feldstärke, bei welcher der Trennfaktor Q_e seinen größtmöglichen Wert Q_e^0 erreicht, die Ausdrücke

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^0 = \frac{F(1-\bar{a})}{\Lambda_c\,\mathfrak{N}_+}\sqrt{\frac{2\,D}{\tau}} = \frac{4\,F D}{\Lambda_c\,\mathfrak{N}_+}$$

$$\cdot\sqrt{2\,\pi\,N_L\,r\,c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})^3} = \frac{4\,F}{\Lambda_c\,\mathfrak{N}_+}\sqrt{\frac{D R\,T c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})^3}{3\,\eta}}\,, \tag{21}$$

deren letzten man erhält, wenn man noch die Zähigkeit η des Lösungsmittels mittels des Stokesschen Gesetzes einführt oder an Stelle von (18)

$$\tau = \frac{3\,\eta}{8\,k\,T}\,\frac{1}{N_L\,c\,\bar{a}\,(1-\bar{a})} \tag{18a}$$

verwendet.

Nun verlaufen zwar viele Ionenreaktionen unmeßbar schnell; doch heißt das, da wir uns hier in einem meßtechnisch unzugänglichen Gebiet befinden, keineswegs, daß bei allen diesen Reaktionen praktisch keine, d. h. eine gegen die thermische Energie (RT) vernachlässigbar kleine Aktivierungsenergie (A) vorhanden und somit die Diffusion der Teilchen zueinander der allein geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist.

Wir tragen der Möglichkeit, daß nicht die Diffusion, sondern die eigentliche *Reaktion* geschwindigkeitsbestimmend ist, in der Weise Rechnung, daß wir in den Gln. (18) bis (21) an Stelle von τ die größere Relaxationszeit

$$\tau_R = \frac{1}{\xi}\,\tau \tag{22}$$

treten lassen, wobei ξ den Bruchteil der erfolgreichen Stöße bedeutet, der im wesentlichen durch

[8] Genauer müßte es an Stelle von (15) für verschiedene Teilchen $4\pi\,(D_1 + D_2)\,(r_1 + r_2)\,N_L^2\,c_1\,c_2$ heißen. Da aber die Diffusionskonstanten der Reaktionsteilnehmer einer Ionenaustauschreaktion wegen der Hydratation im allgemeinen nicht sehr verschieden sein werden, ist es wohl berechtigt, wie in (15) geschehen, mit Mittelwerten D und r zu rechnen. Für D nehmen wir einfach den Diffusionskoeffizienten des Salzes, zumal die Berechnung einer „Stoßzahl" bei gelösten Teilchen ohnehin etwas problematisch ist (vgl. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II, 2, S. 1144 f.).

$\exp(-A/RT)$ gegeben ist. Entsprechend ist in Gl. (19) λ durch ein größeres

$$\lambda_R = \sqrt{2D\tau_R} = \lambda/\sqrt{\xi} \qquad (19a)$$

zu ersetzen. An Stelle von Gl. (21) kommt dann für die *optimale Feldstärke allgemein*

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^0 = \frac{F(1-\bar{a})}{\Lambda_c \mathfrak{N}_+}\sqrt{\frac{2D}{\tau_R}} = \frac{4FD}{\Lambda_c \mathfrak{N}_+}\sqrt{2\pi N_L r c \bar{a}(1-\bar{a})^3 \xi} = \frac{4F}{\Lambda_c \mathfrak{N}_+}\sqrt{\frac{DRTc\bar{a}(1-\bar{a})^3}{3\eta}}\,\xi\,. \qquad (23)$$

Mit der Herleitung der Ausdrücke (21) und (23) ist die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Gleichungen (11) und (12) beantwortet: *Proportionalität zwischen Endvervielfachungswirkung (f_e) und Elektrolysierspannung (ΔP) besteht nur, solange*

$$\Delta P \ll L(\Delta P/L)^0 \qquad (24)$$

bleibt. In der Nähe der Optimalfeldstärke wandern die Ionen so schnell in Gebiete anderer Konzentration γ ein, daß sich das Austauschgleichgewicht nurmehr annähernd, aber nicht vollständig nachstellen kann.

Die durch die Gln. (21) und (23) hergestellte quantitative Beziehung zwischen der optimalen Elektrolysierspannung und der Relaxationszeit der Austauschreaktion ist bemerkenswert. *Sie gibt im Prinzip die Möglichkeit, die Messung der Relaxationszeit (τ_R) von Ionenreaktionen in kondensierten Systemen auf die Messung einer optimalen Feldstärke $(\Delta P/L)^0$ zurückzuführen* und damit die in der Regel extrem hohe Geschwindigkeit solcher Reaktionen u. U. meßbar zu machen. Die Frage freilich, *welche* von mehreren in Frage kommenden Reaktionen die für einen beobachteten Isotopieeffekt maßgebende ist, wird nicht immer ohne weiteres zu beantworten sein. Hier könnte aber die Tatsache, daß τ_R und, wie im folgenden noch hervorzuheben sein wird, der Einzeleffekt $(q-1)$ von der *Art* der von der Reaktion betroffenen Bindungen abhängen, interessante Hinweise liefern.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß sich eine *Verallgemeinerung von Gl. (12)*, die auch im Gebiet $\Delta P/L \gtrsim (\Delta P/L)^0$ gültig ist, leicht angeben läßt auf Grund der früher in anderem Zusammenhang gefundenen Beziehung[9]

$$f_e = \frac{2s}{s^2+1} f_e^0\,, \qquad (25)$$

durch welche die Endvervielfachung bei optimaler Zirkulationsgeschwindigkeit (f_e^0) mit der bei s-facher Optimalgeschwindigkeit (f_e) verknüpft ist. Unter Benutzung von Gl. (23) findet man so an Stelle von (12) *allgemein*:

$$f_e = \frac{s}{s^2+1}\,\frac{\Lambda_c \mathfrak{N}_+ \bar{a}}{FD}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)^0 L = \frac{2s}{s^2+1}\,\frac{\bar{a}(1-\bar{a})L}{\sqrt{2D\tau_R}} = \frac{4s}{s^2+1}\,\bar{a}^{3/2}(1-\bar{a})\;L\left(\frac{RTc\xi}{3\eta D}\right)^{1/2}, \qquad (26)$$

wobei

$$s \equiv \frac{w}{w^0} = \frac{\Delta P/L}{(\Delta P/L)^0}\,. \qquad (27)$$

5. Weitere Diskussion an Hand spezieller Versuchsdaten ($MgSO_4$-Lösung)

Für die Gegenstromelektrolyse einer 1-*m.* wäßrigen Magnesiumsulfatlösung mit 100 V bei 5 cm Elektrodenabstand ergibt sich nach Gl. (12) in runden Zahlen mit $\Lambda_c = 50$, $\mathfrak{N}_+ = 0{,}25$, $D = 0{,}55 \cdot 10^{-5}$, $F = 96\,500$

$$f_e = 2300\;\bar{a}\,.$$

Als Assoziationsgrad errechnet sich nach Bjerrum[10] für $c = 10^{-3}$ mol cm^{-3} $\bar{a} \simeq 0{,}86$, womit $f_e \simeq 2000$ wird. Nun wird der Isotopieeffekt $(q-1)$ in einem Austauschgleichgewicht zwischen Ionen und bloß assoziierten Ionenpaaren zwar außerordentlich gering sein; da aber der f_e-Wert ungewöhnlich groß ist, erhält man u. U. trotzdem beobachtbare Trennfaktoren, so hier beispielsweise schon $Q_e \simeq e^{0{,}2} \simeq 1{,}2$ für $q = 1{,}0001$, d. h. für den Fall, daß die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) nur um 0,1 ‰ von 1 abweicht.

Nun werden unter den elektrisch neutralen Teilchen einer Elektrolytlösung neben assoziierten Ionenpaaren (mit einem von Fall zu Fall freilich zwischen 0 oder fast 0 und 1 schwankenden Anteil) auch echte, undissoziierte *Moleküle*[11] vertreten sein. Für $MgSO_4$ ergibt sich, wenn man mit dem von C. W. Davies[12] angegebenen Wert der thermodynamischen Konstante des Dissoziationsgleichgewichtes ($6{,}3 \cdot 10^{-3}$) rechnet, daß in der 1-*m.* Lösung etwa $^1/_3$ des Salzes undissoziiert

[9] Vgl. H. Martin u. W. Kuhn[6], S. 260 u. 281.
[10] N. Bjerrum, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mathfysiske Medd. (7) **9** [1929].
[11] Vgl. Anm. 4.
[12] Vgl. Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik **6**, II, W. Ulich, S. 253; G. Kortüm, Elektrolytlösungen. Leipzig 1941, S. 232.

vorliegen sollte. Rechnete man nur mit echten Molekülen, so wäre $a \simeq 0{,}33$ statt 0,86 und somit nach (12) auch f_e entsprechend kleiner; trotzdem könnte Q_e *größer* sein, da im Austauschgleichgewicht undissoziierte *Moleküle* wesentlich größere Isotopieeffekte $(q-1)$ liefern werden als assoziierte *Ionenpaare*.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, daß die Gegenstromelektrolyse pro Längeneinheit des Trennraums *ungewöhnlich hohe Vervielfachungen* (f) zu liefern vermag und daß es daher mit Hilfe von handlichen Apparaturen möglich sein wird, *auch sehr geringfügige Isotopieeffekte an Ionengleichgewichten meßbar und u. U. der praktischen Isotopentrennung nutzbar zu machen*[12a]. Genauere Messungen solcher Effekte versprechen *Aufschlüsse über die Natur der zugrunde liegenden Elektrolytgleichgewichte* zu liefern, indem für verschiedene Gleichgewichte (z. B. Ion—Ionenpaar, Ion — Molekül) verschiedene isotopische Spezifität zu erwarten ist.

Wir wollen für unser obiges Versuchsbeispiel noch die *Relaxationszeit* (τ, τ_R) und die *optimale Feldstärke* $(\Delta P/L)^0$ berechnen. Man wird vermuten, daß Reaktionen vom Typ Gl. (1) praktisch ungehemmt verlaufen, daß also $\xi \approx 1$ ist (Gl. 22). Dann findet man mit $\bar{a} = 0{,}86$, $c = 10^{-3}$, $T = 300$, $\eta = 0{,}01$ nach Gl. (18a) $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec und mit den schon angegebenen Zahlenwerten von D, Λ_c und $\mathfrak{N}_+$ nach Gl. (21) 10^5 V/cm.

Derart hohe Feldstärken lassen sich bei Gleichstromelektrolysen überhaupt nicht realisieren, und man sieht, daß es bei den angenommenen Versuchsdaten ($\Delta P/L = 20$ V/cm) tatsächlich berechtigt war, Q_e und f_e nach Gl. (12) und nicht nach Gl. (26) zu berechnen. Es ist aber zu beachten und interessant, daß schon in dem Fall, daß in Wirklichkeit beispielsweise $\xi = 10^{-6}$ wäre, die Austauschreaktion also in $\tau_R \approx 10^{-3}$ sec ablife — d. i. immer noch unmeßbar schnell —, die Optimalfeldstärke nach Gl. (23) auf $(\Delta P/L)^0 \cong 100$ V/cm absinken und somit in ein experimentell ohne weiteres zugängliches Feldstärkegebiet rücken würde[13].

6. Geschwindigkeit des Trennprozesses

Die Frage nach dem *zeitlichen Verlauf* der Gegenstromelektrolyse soll hier nicht näher erörtert werden, zumal der Verlauf von Gegenstromprozessen im Rahmen der Beschreibung spezieller Trennverfahren (Clusiussches Trennrohr[14], Ultrazentrifuge[6] u. a.) in der Literatur ausführlich theoretisch behandelt ist und gewisse hierbei entwickelte Gedankengänge und Resultate allgemeingültig[15] und leicht auf andere Fälle übertragbar sind. Zur Orientierung seien jedoch einige speziell für das elektrochemische Austauschverfahren gültige Ausdrücke kurz mitgeteilt.

Für den Fall, daß ein seltenes Isotop *in kontinuierlichem Betrieb* angereichert werden soll, derart, daß unter Konstanthaltung der Ausgangskonzentration γ_0 im einen Elektrodenraum dem anderen laufend das auf $\gamma = Q\,\gamma_0$ ($Q\,\gamma_0$ noch $\ll 1$) angereicherte Isotop entnommen wird, ergibt sich (durch Integration von Gl. (9) mit $\dot{n} \neq 0$ und $1 - \gamma \cong 1$) für den zulässigen *Zapfstrom* $\dot{n}$ (mol sec^{-1}) oder für die in 1 sec verarbeitbare Menge Lösung $\dot{V}$ (cm^3 sec^{-1})

$$\frac{\dot{n}}{\gamma_0 c} = \dot{V} = (q-1)\,W\bar{a}\,\frac{Q_e - Q}{Q_e - 1} = (q-1)\,\frac{\Lambda_c \mathfrak{N}_+ \bar{a}}{F}\,\frac{\Delta P}{L}\,\frac{Q_e - Q}{Q_e - 1}\,S. \tag{28}$$

Für das besprochene Versuchsbeispiel ergibt sich so für $S = 1$ cm^2, falls z. B. $q = 1{,}0001$, $Q_e = 1{,}2$ ist und $Q = 1{,}1$ werden soll, $\dot{V} = 10^{-7}$ cm^3/sec $\cong 0{,}01$ cm^3/d, falls $q = 1{,}001$, $Q_e = 7{,}4$ und $Q = 3{,}7$, $\dot{V} \cong 0{,}1$ cm^3/d.

Die *Wartezeit* für die Ausbildung des Trennfaktors Q, die dem Zapfbeginn notwendigerweise vorauszugehen hat, und deren Kenntnis auch bei *nicht kontinuierlicher Arbeitsweise* wichtig ist, ist, wenn Q seinen Höchstwert Q_e bis auf $\approx$ $^1/_3$ annähern soll — $(Q_e - Q)/(Q_e - 1) \approx {}^1/_3$; Einstellung des stationären Endzustandes zu etwa $^2/_3$ — von der Größenordnung

$$\Theta \approx \frac{1}{s^2 + 1}\,\frac{L^2}{D}\,\frac{V_R + V_A}{V_R}. \tag{29}$$

Für den Fall, daß das Volumen V_A des Vorratsbehälters, in welchem sich das seltene Isotop anreichert, klein gegen das Trennraumvolumen V_R ist, wird in obigem Versuchsbeispiel, wo $s \ll 1$, $L = 5$ und $D = 0{,}55 \cdot 10^{-5}$ war, $\Theta \approx 25$ Tage. Genauer findet man die Annäherung von Q an Q_e mit fortschreitender Zeit t unter Benutzung von Gl. (28) zu

$$Q = Q_e - (Q_e - 1)\exp\left(-\frac{(q-1)\,\bar{a}\,W}{(Q_e - 1)\,V_A}\,t\right), \tag{30}$$

[12a] Brewer, Madorsky, Westhaver u. Mitarbb.[3] haben in etwa 10 cm langen Trennräumen für die Isotope ^{39}K und ^{41}K Trennfaktoren $Q \approx 1{,}5$ erzielt.

[13] *Niedrige* $(\Delta P/L)^0$*-Werte* können nach Gl. (21) auch bei $\xi \approx 1$ auftreten 1. bei *starken* Elektrolyten, wenn nur die Bildung *echter Moleküle* zum Isotopieeffekt beiträgt, indem nach der Elektrolyttheorie in vielen Fällen mit extrem *kleinen Assoziationsgraden a* zu rechnen ist; 2. bei *schwachen* Elektrolyten, indem hier extrem *kleine Dissoziationsgrade* $1 - a$ vorkommen; 3. bei *kleinen Elektrolytkonzentrationen c*. In allen drei Fällen wird allerdings nach Gl. (28) auch die Mengenausbeute $(\dot{n})$, in Fall 1 und 2 nach Gl. (12) außerdem der Anreicherungsgrad gering.

[14] Vgl. z. B. R. Fleischmann u. H. Jensen, Das Trennrohr, Ergebn. exakt. Naturwiss. **20** [1942]; dort weitere Literatur.

[15] Besondere diesbezügl. Hinweise z. B. bei: W. Walcher, Isotopentrennung. Ergebn. exakt. Naturwiss. **18** [1939]; W. Kuhn u. H. Martin, Z. physik. Chem., Abt. A, **189**, 317 [1941]; A. Klemm, Z. Physik **123**, 10 [1944].

worin dann $(Q_e - 1) V_A/(q-1)\bar{a}W$ wie Θ wieder eine Relaxationszeit darstellt.

7. Schlußbetrachtung nebst einer Bemerkung zur Frage der Beweglichkeit isotoper Ionen

Nach der vorliegenden Untersuchung sollte der durch Ionenwanderung im Gegenstrom erzielbare Gesamttrennfaktor wegen der *endlichen Einstelldauer* des Austauschgleichgewichts mit steigender Elektrolysierfeldstärke $\Delta P/L$ ein *Maximum* erreichen[16]. Das Feldstärkeoptimum $(\Delta P/L)^0$ ist *nicht* zu erwarten, wenn der Einzeltrenneffekt $(q-1)$, der in jedem Fall auf geringen *Unterschieden in den elektrischen Leitfähigkeiten* der Isotopen beruht, nicht, wie hier vorausgesetzt ist, ein durch chemische Gleichgewichte bedingter *Ionen-Konzentrationseffekt*, sondern ein durch unterschiedliche Beweglichkeiten (der freien Ionen) bedingter *Ionen-Geschwindigkeitseffekt* ist.

Die Frage, ob isotope Ionen (im gleichen chemischen Bindungzustand einschl. Solvatationszustand) in kondensierten Systemen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, ist bereits von Lindemann[17] theoretisch untersucht und bejahend beantwortet worden. Die Richtigkeit dieser Vorhersage ist später, namentlich unter dem Eindruck zahlreicher negativer Versuche[18, 19], einen solchen Geschwindigkeitseffekt in wäßrigen Lösungen nachzuweisen, wieder in Zweifel gezogen worden, oder man machte (als isotopisch unspezifisch angesehene) chemische Vorgänge, wie Molekülbildung und -Hydratation[19, 20] der Ionen, für die extreme Geringfügigkeit der an sich nach der kinetischen Theorie der Ionenwanderung erwarteten Masseneffekte verantwortlich. A. Klemm u. Mitarbb.[21, 22], die als erste über erfolgreiche Versuche zum Nachweis eines Wanderungseffektes berichteten, hatten als Versuchssubstanzen α-Silberjodid[21] und eine Lithiumchloridschmelze (mit einem KCl-Gehalt)[22], also nicht-hydratisierte Ionen gewählt. Brewer, Madorsky, Westhaver u. Mitarbb.[3], die nunmehr auch über Erfolge bei wäßrigen Lösungen berichtet haben, finden für die hydratisierten Ionen K^+ und Cl^- Einzeleffekte von einer Größe, die der Herabsetzung des relativen Massenunterschiedes der Ionen durch deren Beladung mit H_2O-Molekeln tatsächlich annähernd entspricht[22a].

Zu der *Deutung* der beobachteten Trenneffekte als *Geschwindigkeitseffekte* sei nun bemerkt, daß diese Interpretation in jedem Falle so lange als unvollständig (wenn nicht unrichtig) anzusehen ist, wie der Nachweis fehlt, daß *Gleichgewichtseffekte* nicht im Spiele sind (oder sich gegenseitig kompensieren).

Unter dem Gesichtspunkt von Austauschgleichgewichten würden Isotopieeffekte gerade bei hydratisierten Ionen zu erwarten sein: es genügte, für Isotope verschiedene Hydratationsgrade anzunehmen. Im Falle der zitierten Klemmschen Versuche[22] würde die beobachtete anodische Anreicherung von ^7Li auf der Basis von Austauschgleichgewichten etwa wie folgt deutbar sein: Angenommen, es fänden sich in der LiCl-Schmelze außer Li^+- und Cl^--Ionen z. B. negativ geladene $[LiCl_x]$-Komplexe; dann wandern bei der Klemmschen Versuchsanordnung, bei welcher eine unterschichtete $PbCl_2$-Schmelze (mit Kohleelektrode) Anode ist, außer Cl^--Ionen auch $[LiCl_x]$-Komplexe in Richtung auf die stauende Grenzfläche $LiCl - PbCl_2$. Dort wird der Komplex zerstört (die Cl^--Ionen passieren die Grenze und scheiden aus), die anfallenden Li^+-Ionen wandern, einen Gegenstrom zum $[LiCl_x]$-Strom bildend, zurück. Die Vorgänge tragen also alle Kennzeichen, die wir in Abb. 1 als charakteristisch für die Vorgänge im rechten Teil jenes Gegenstromelektrolyseurs erkannten[23, 23a]. Die Betrachtung läßt sich u. U. auch auf feste Elektrolyte, so auf die von Klemm beobachtete Anreicherung von ^{109}Ag an einer gegen α-AgJ gepreßten Kohleanode[21] ausdehnen:

[16] Vgl. demgegenüber A. Klemm, Z. Physik **123**, 10 [1944].

[17] A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **99**, 102 [1921].

[18] J. Kendall u. Mitarbb., Proc. Nat. Acad. Sci. **9**, 75 [1923]; **10**, 458 [1924].

[19] J. E. G. Pilley, Philos. Mag. J. Sci. **49**, 889 [1925].

[20] E. R. Jette, Philos. Mag. J. Sci. **3**, 258 [1927]; J. Kendall, Nature [London] **150**, 136 [1942].

[21] A. Klemm, Naturwiss. **32**, 69 [1944]; Z. Naturforschg. **2a**, 9 [1947].

[22] A. Klemm, H. Hintenberger u. Ph. Hoernes, Z. Naturforschg. **2a**, 245 [1947].

[22a] Der Befund steht in Einklang damit, daß die Autoren bei K^+ keinen Einfluß des Gegenions (SO_4^{--}, Cl^-) oder der Salzkonzentration auf den Elementareffekt innerhalb der — für eine sichere Ausschließung von Austauschwirkungen allerdings wohl nicht ausreichenden — Reproduzierbarkeit der Versuche festgestellt haben.

[23] Vielleicht kann die von Klemm und Mitarbb.[22] bei der Schmelzelektrolyse von LiCl + KCl gemachte Beobachtung, daß der Elementareffekt, am relativen Massenunterschied gemessen, bei K größer als bei Li ist, als Hinweis auf die Mitwirkung von Austauscheffekten angesehen werden.

[23a] Neuerdings hat A. Klemm für den elementaren Trennfaktor q einen allgemeinen Ausdruck angegeben, in welchem dem Vorhandensein von Gleichgewichtseffekten neben dem kinetischen Effekt Rechnung getragen ist (Z. Naturforschg. **3a**, 127 [1948]).

Vom Standpunkt der (hier in Wirklichkeit wandernden) Kohleanode aus betrachtet, haben wir einen ankommenden Teilchenstrom, bestehend aus im AgJ-Gitter fest gebundenen Ag-Ionen, und einen Teilchengegenstrom, bestehend aus den im elektrischen Feld (mehr oder weniger) frei beweglichen Ag-Ionen. Hier würde man freilich weniger von einem chemischen Austauschgleichgewicht als vielmehr von einem Fehlordnungsgleichgewicht im Kristall sprechen.

Eine exakte Vorausberechnung von Austauschgleichgewichten in kondensierten Systemen dürfte allerdings, gleichgültig, ob es sich um Solvatations-, Dissoziations- oder Fehlordnungsgleichgewichte handelt, noch auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen[24]. Deshalb wird es vorderhand notwendig sein, die Frage, ob oder inwieweit ein beobachteter Trenneffekt ein *Gleichgewichtseffekt* (Konzentrationseffekt) oder ein *kinetischer Effekt* (Geschwindigkeitseffekt) oder beides ist, experimentell durch Variation der Versuchsbedingungen und -substanzen zu entscheiden. Bei derartigen Untersuchungen wird die Tatsache eine Rolle spielen, daß beim Vorliegen von Austauschgleichgewichten, wie gezeigt wurde, außer der Größe der Austauschkonstanten K die Elektrolytkonzentration (c, $\bar{a}$) sowie u. U. die Trägheit der Gleichgewichtseinstellung (Relaxationszeit τ, τ_R) die Größe des Trennfaktors bestimmen.

[24] Vgl. H. C. Urey, J. chem. Soc. [London] **1947**, 562.

Inhomogene Störstellenverteilungen in Trockengleichrichtern

Von Eberhard Spenke

Siemens-Schuckertwerke A.G., Dienststelle Pretzfeld bei Erlangen

(Z. Naturforschg. **4a**, 37—51 [1949]; eingegangen am 5. Juni 1948)

Das Ziel der Arbeit besteht darin, festzustellen, ob beobachtbare Erscheinungen hervorgerufen werden, wenn die Störstellendichte in einem Trockengleichrichter nicht homogen ist, sondern eine Veränderlichkeit mit der Entfernung von der Deckelelektrode zeigt.

Zunächst wird in § 1 eine streng gültige Form der Kennliniengleichung abgeleitet, die zu ihrer Auswertung die Kenntnis des Potentialverlaufes quer durch die Randschicht voraussetzt. Ihre Anwendung bietet deshalb manchmal gewisse Vorteile gegenüber der zunächst vorliegenden Form, die die Kenntnis des Verlaufs der Defektelektronen-Konzentration erfordert. Eine aus der streng gültigen Beziehung abgeleitete Gleichungsform

$$i = \varkappa_R E_R \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right) \qquad (1,08)$$

dürfte für alle praktisch in Frage kommenden Belastungsfälle genügend genaue Resultate ergeben. In § 2 werden Beziehungen zwischen dem Konzentrationsverlauf der Störstellen und der an der Randschicht liegenden Gesamtspannung bzw. der Randfeldstärke E_R abgeleitet, die zur Auswertung von (1,08) erforderlich sind. Neu dürfte aber die Berücksichtigung einer bei ortsveränderlicher Störstellendichte auch im quasineutralen Halbleiterinnern vorhandenen *Boltzmann-Feldstärke* sein. Mit diesen Mitteln wird im § 3 der Einfluß ortsveränderlicher Störstellendichte bei *Sperrbelastungen* untersucht. Hier gelingt es, für den differentiellen Widerstand dU/di einen ähnlich einfachen Zusammenhang mit der Störstellenkonzentration herzustellen, wie dies W. Schottky bereits für die differentielle Kapazität gelungen ist. Leider dürften aber die bei den technischen Gleichrichtern nicht zu vernachlässigenden Feldemissions- und Paßleitungseffekte die Widerstandsbeziehung im Gegensatz zur Kapazitätsbeziehung ungültig machen. Im § 4 werden einige sprunghafte Störstellenverteilungen bei *Flußbelastungen* untersucht. Es zeigt sich, daß im Flußgebiet nach der vorliegenden Theorie der differentielle Widerstand praktisch stets exponentiell mit der Flußspannung abnehmen muß, wobei die Abklingspannung gleich dem Temperaturäquivalent $\mathfrak{V} = kT/e$ ist.

Die ursprüngliche Randschichttheorie der Trokkengleichrichter ging von einer Reihe von Hypothesen aus, die in der ersten breiteren Darstellung von W. Schottky[1] ausführlich aufgezählt worden sind. Daß einige dieser Voraussetzungen bei den technischen Gleichrichtern nur

[1] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939]; insbes. S. 393.

Vom Standpunkt der (hier in Wirklichkeit wandernden) Kohleanode aus betrachtet, haben wir einen ankommenden Teilchenstrom, bestehend aus im AgJ-Gitter fest gebundenen Ag-Ionen, und einen Teilchengegenstrom, bestehend aus den im elektrischen Feld (mehr oder weniger) frei beweglichen Ag-Ionen. Hier würde man freilich weniger von einem chemischen Austauschgleichgewicht als vielmehr von einem Fehlordnungsgleichgewicht im Kristall sprechen.

Eine exakte Vorausberechnung von Austauschgleichgewichten in kondensierten Systemen dürfte allerdings, gleichgültig, ob es sich um Solvatations-, Dissoziations- oder Fehlordnungsgleichgewichte handelt, noch auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen[24]. Deshalb wird es vorderhand notwendig sein, die Frage, ob oder inwieweit ein beobachteter Trenneffekt ein *Gleichgewichtseffekt* (Konzentrationseffekt) oder ein *kinetischer Effekt* (Geschwindigkeitseffekt) oder beides ist, experimentell durch Variation der Versuchsbedingungen und -substanzen zu entscheiden. Bei derartigen Untersuchungen wird die Tatsache eine Rolle spielen, daß beim Vorliegen von Austauschgleichgewichten, wie gezeigt wurde, außer der Größe der Austauschkonstanten K die Elektrolytkonzentration (c, $\bar{a}$) sowie u. U. die Trägheit der Gleichgewichtseinstellung (Relaxationszeit τ, τ_R) die Größe des Trennfaktors bestimmen.

[24] Vgl. H. C. Urey, J. chem. Soc. [London] **1947**, 562.

Inhomogene Störstellenverteilungen in Trockengleichrichtern

Von Eberhard Spenke

Siemens-Schuckertwerke A.G., Dienststelle Pretzfeld bei Erlangen

(Z. Naturforschg. **4a**, 37—51 [1949]; eingegangen am 5. Juni 1948)

Das Ziel der Arbeit besteht darin, festzustellen, ob beobachtbare Erscheinungen hervorgerufen werden, wenn die Störstellendichte in einem Trockengleichrichter nicht homogen ist, sondern eine Veränderlichkeit mit der Entfernung von der Deckelektrode zeigt.

Zunächst wird in § 1 eine streng gültige Form der Kennliniengleichung abgeleitet, die zu ihrer Auswertung die Kenntnis des Potentialverlaufes quer durch die Randschicht voraussetzt. Ihre Anwendung bietet deshalb manchmal gewisse Vorteile gegenüber der zunächst vorliegenden Form, die die Kenntnis des Verlaufs der Defektelektronen-Konzentration erfordert. Eine aus der streng gültigen Beziehung abgeleitete Gleichungsform

$$i = \varkappa_R E_R \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right) \qquad (1,08)$$

dürfte für alle praktisch in Frage kommenden Belastungsfälle genügend genaue Resultate ergeben. In § 2 werden Beziehungen zwischen dem Konzentrationsverlauf der Störstellen und der an der Randschicht liegenden Gesamtspannung bzw. der Randfeldstärke E_R abgeleitet, die zur Auswertung von (1,08) erforderlich sind. Neu dürfte aber die Berücksichtigung einer bei ortsveränderlicher Störstellendichte auch im quasineutralen Halbleiterinnern vorhandenen *Boltzmann-Feldstärke* sein. Mit diesen Mitteln wird im § 3 der Einfluß ortsveränderlicher Störstellendichte bei *Sperrbelastungen* untersucht. Hier gelingt es, für den differentiellen Widerstand dU/di einen ähnlich einfachen Zusammenhang mit der Störstellenkonzentration herzustellen, wie dies W. Schottky bereits für die differentielle Kapazität gelungen ist. Leider dürften aber die bei den technischen Gleichrichtern nicht zu vernachlässigenden Feldemissions- und Paßleitungseffekte die Widerstandsbeziehung im Gegensatz zur Kapazitätsbeziehung ungültig machen. Im § 4 werden einige sprunghafte Störstellenverteilungen bei *Flußbelastungen* untersucht. Es zeigt sich, daß im Flußgebiet nach der vorliegenden Theorie der differentielle Widerstand praktisch stets exponentiell mit der Flußspannung abnehmen muß, wobei die Abklingspannung gleich dem Temperaturäquivalent $\mathfrak{V} = kT/e$ ist.

Die ursprüngliche Randschichttheorie der Trokkengleichrichter ging von einer Reihe von Hypothesen aus, die in der ersten breiteren Darstellung von W. Schottky[1] ausführlich aufgezählt worden sind. Daß einige dieser Voraussetzungen bei den technischen Gleichrichtern nur

[1] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939]; insbes. S. 393.

sehr schlecht oder gar nicht erfüllt sind, darüber bestand schon bei Aufstellung der Theorie kein Zweifel. Da weiter zwischen dem tatsächlichen Verhalten technischer Gleichrichter und den Aussagen der Theorie noch erhebliche Diskrepanzen zu beobachten sind — und zwar keineswegs nur etwa in quantitativer Hinsicht —, so kann es nicht verwundern, daß mehrere Versuche unternommen wurden, jeweils eine bestimmte dieser Voraussetzungen aufzugeben und die Folgen davon zum mindesten qualitativ zu diskutieren. Hier ist zunächst wieder Schottky[2] selbst zu nennen, der die Änderung der Randdichte der Defektelektronen durch Schottky-Emission und die lokale Wirkung der Störstellen prüfte. Weiter haben F. Rose und H. Schmidt[3] die Hypothese von der Unbeweglichkeit der Störstellen aufgegeben und dadurch erhebliche Erfolge in der Deutung der Formierungs- und Alterungserscheinungen erzielt. Schon 1939 wies aber W. Schottky[4] darauf hin, daß „man beim weiteren Ausbau der Theorie nicht um die Betrachtung von Problemen herumkommen wird, bei denen sich innerhalb einer Raumladungsschicht die Störstellendichte erheblich ändert", und so soll in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, welche beobachtbaren Effekte zu erwarten sind, wenn die Störstellendichte nicht mehr ortsunabhängig ist. Dabei soll allerdings der Rahmen der „thermischen" Theorie nicht verlassen werden, d. h. es wird nach wie vor angenommen, daß die Randdichte der Defektelektronen durch eine Austrittsarbeit Metall-Halbleiter bestimmt wird und daher bei allen Fluß- und Sperrbelastungen konstant denselben Wert beibehält.

Schottky ist es in seiner „Vereinfachten Theorie" bereits gelungen, eine für *beliebige* Störstellenverteilungen gültige Beziehung für die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität C von der Spannung U anzugeben. Dies wird im folgenden durch eine ebenfalls für beliebige Störstellenverteilungen geltende Beziehung für den Realteil des differentiellen Widerstandes ergänzt werden, die allerdings nur im Sperrgebiet gilt. Im übrigen ist es aber nicht möglich — und auch nicht nötig —, die Voraussetzung der beliebigen Störstellenverteilung in ihrer umfassenden Allgemeinheit beizubehalten. Die Betrachtung gewisser typischer Störstellenverteilungen wird genügen, um einen Überblick darüber zu gewinnen, welche beobachtbaren Effekte durch die Ungleichmäßigkeit der Störstellenverteilung hervorgerufen werden. Eine strenge Durchrechnung inhomogener Störstellenverteilungen stößt auf sehr erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Aber nach den Erfolgen, die Schottky in seiner „Vereinfachten Theorie" bei der homogenen Störstellenverteilung erzielen konnte, dürfte sich eine strenge Behandlung der inhomogenen Störstellenverteilungen auch erübrigen. In dieser „Vereinfachten Theorie" ergibt sich aus einem Näherungsansatz über die Raumladung der Randschicht zunächst der Potentialverlauf $V(x)$. Die Ermittlung der Defektelektronenverteilung $n(x)$ erfordert noch weitere, u. U. komplizierte Integrationen. Es ist infolgedessen von Vorteil, in § 1 eine Form der Strom-Spannungsbeziehung anzugeben, die schon allein mit Kenntnis des Potentialverlaufs $V(x)$ ausgewertet werden kann. Insbesondere wird sich eine am Schluß des § 1 entwickelte Näherungsform dieser Gleichung als sehr bequem herausstellen. Bevor man dies jedoch wirklich übersieht, müssen in § 2 Potential- und Feldstärkenverlauf auch bei beliebiger Störstellenverteilung ermittelt werden. Nach Bereitstellung dieser Hilfsmittel können dann die unmittelbaren Zusammenhänge zwischen der Störstellenverteilung und der Abhängigkeit des differentiellen Widerstandes von der Vorspannung untersucht werden, und zwar geschieht das in § 3 für das Sperrgebiet und in § 4 für das Flußgebiet.

§ 1. Die Kennlinienberechnung bei bekanntem Potentialverlauf

Den Ausgangspunkt jeder Kennlinienberechnung bildet die folgende Feststellung[5]:

„Die Klemmspannung an den Elektroden eines Halbleiters ist, sofern die Randdichten vom Strom nicht beeinflußt werden und solange durch die angelegten Felder keine Polarisation von Doppelschichten an den Grenzen Halbleiter—Metall stattfindet, von der Diffusionsspannung unabhängig und numerisch gleich der Ohmschen Spannung.

[2] W. Schottky, Z. Physik **118**, 539 [1942]; diese Arbeit wird im folgenden als „Vereinfachte Theorie" zitiert.

[3] F. Rose u. H. Schmidt, Z. Naturforschg. **2a**, 226 [1947].

[4] W. Schottky[1], s. insbes. Abschn. 5 u. S. 390.

[5] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **18**, 225 [1939]; namentlich S. 244 u. Gl. (7.11).

die dem durchgehenden Strom und der ortsabhängigen Leitfähigkeit der einzelnen Halbleiterschichten entspricht."

Ihre quantitative Formulierung findet diese Feststellung in der Gleichung

$$U = i \int_0^L \frac{dx}{e\,b\,n_{\oplus}(x)}, \qquad (1,01)$$

in der U die Klemmenspannung zwischen den Punkten $x = 0$ und $x = L$ des Halbleiters, i die Stromdichte, $n_{\oplus}(x)$ die Dichte der Defektelektronen in der Entfernung x von der Deckelektrode, b die Beweglichkeit der Defektelektronen und $e = +4{,}8 \cdot 10^{-10}$ ESE das elektrische Elementarquantum bedeutet. Es soll nun aus (1,01) eine Beziehung zwischen U und i abgeleitet werden, die an Stelle der Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ den Potentialverlauf $V(x)$ enthält. Diese beiden Größen sind unmittelbar miteinander durch die Kontinuitätsgleichung verknüpft, die besagt, daß die Summe von Diffusionsstrom $-eDn'_{\oplus}(x)$ und Feldstrom $E(x)\,e\,b\,n_{\oplus}(x)$ an jeder Stelle x den konstanten Betrag i ergeben muß. Berücksichtigt man $E(x) = -V'(x)$ und die Einsteinsche Beziehung $D = b\,\mathfrak{V}$ mit $\mathfrak{V} = kT/e$ = Voltäquivalent der Temperatur T, so erhält man

$$n'_{\oplus}(x) + \frac{V'(x)}{\mathfrak{V}}\, n_{\oplus}(x) + \frac{i}{e\,b\,\mathfrak{V}} = 0\,. \qquad (1,02)$$

Durch Integration dieser inhomogenen linearen Differentialgleichung erster Ordnung ergibt sich

$$n_{\oplus}(x) = e^{-\frac{V(x)}{\mathfrak{V}}} \left\{ C - \frac{i}{e\,b\,\mathfrak{V}} \int_0^x e^{+\frac{V(x)}{\mathfrak{V}}}\, dx \right\}. \qquad (1,03)$$

Zur Festlegung der Integrationskonstanten benutzen wir die Forderung, daß an der Deckelektrode $x = 0$ die Defektelektronendichte $n_{\oplus}$ den Wert n_R und das Potential den Wert $V(0)$ hat. Es ergibt sich dann

$$n_{\oplus}(x) = e^{-\frac{V(x)}{\mathfrak{V}}} \left\{ n_R\, e^{+\frac{V(0)}{\mathfrak{V}}} - \frac{i}{e\,b\,\mathfrak{V}} \int_0^x e^{+\frac{V(x)}{\mathfrak{V}}}\, dx \right\}. \qquad (1,04)$$

Hiermit ist die Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ bereits auf das Potential $V(x)$ zurückgeführt, und wir werden durch Einsetzen von (1,04) in (1,01) unser Ziel erreichen:

$$U = +\mathfrak{V} \ln \frac{1}{1 - \frac{1}{\mathfrak{V}} \frac{i}{e\,b\,n_R} \int_0^L e^{+\frac{V(x)-V(0)}{\mathfrak{V}}}\, dx}\,.$$

Auflösung nach der Stromdichte i und Einführung der Randleitfähigkeit $\varkappa_R = e\,b\,n_R$ ergibt die Kennliniengleichung

$$i = \varkappa_R\, \mathfrak{V}\, \frac{1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}}{\int_{x=0}^{x=L} e^{+\frac{V(x)-V(0)}{\mathfrak{V}}}\, dx}\,. \qquad (1,05)$$

Zur Auswertung dieser Form der Kennliniengleichung ist also nur der Verlauf des Potentials $V(x)$ erforderlich. Damit ist das Ziel des § 1 erreicht. Eine sehr wertvolle Vereinfachung läßt sich aber noch durch folgende Annäherungsmethode erzielen. Das Potential $V(x)$ fällt von der Deckelektrode nach dem Halbleiterinnern hin monoton ab. Es hat also in der Deckelektrode seine größten Werte. Entsprechend dem Exponentialcharakter des Integranden werden also nur die elektrodennahen Teile des ganzen Integrationsbereiches $0 - L$ wesentliche Beiträge zum Wert des Integrals liefern. Hier kann aber der Potentialverlauf durch seine Anfangstangente angenähert werden:

$$V(x) \approx V(0) - E_R\, x\,. \qquad (1,06)$$

Das fragliche Integral im Nenner von (1,05) wird dann

$$\int_{x=0}^{L} e^{-\frac{E_R}{\mathfrak{V}} x}\, dx = +\frac{\mathfrak{V}}{E_R}\,. \qquad (1,07)$$

Hier ist konsequenterweise der Beitrag der oberen Integralgrenze $x = L$ wieder weggelassen worden. Mit (1,07) ergibt sich aus der streng gültigen Beziehung (1,05) die Annäherungsgleichung[6]

$$i = \varkappa_R\, E_R \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right). \qquad (1,08)$$

[6] Diese Gleichung ist von W. Schottky ungefähr in dieser Form schon 1942 veröff. worden. Ein dort noch vorhandener Nenner wurde inzwischen in unveröff. Arbeiten von ihm als unwesentlich erkannt. K. Lehovec hatte mir diese Gleichung Anfang 1947 gesprächsweise ebenfalls mitgeteilt.

§ 2. Potential- und Feldstärkenverlauf in der Randschicht

Die Auswertung der Kennliniengleichung (1,05) bzw. (1,08) erfordert die Kenntnis der Randfeldstärke E_R bzw. des Potentialverlaufes $V(x)$ quer durch die Randschicht. Ausgangspunkt für diesbezügliche Ermittlungen bildet die Poissonsche Gleichung

$$V''(x) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\varrho(x). \qquad (2,01)$$

Gemäß den Ansätzen der „Vereinfachten Theorie“[2], die wir hier sinngemäß auf den Fall ortsveränderlicher Störstellendichte übertragen wollen, wird der geringe Beitrag der Defektelektronen zur Raumladung innerhalb der Randschicht ($0 < x < l$) vernachlässigt und

$$\varrho(x) = -e\,n_{A-}(x) \qquad (2,02)$$

[$n_{A-}(x)$ = Konzentration der negativ geladenen Störstellen an der Stelle x] gesetzt. Jenseits der Randschichtgrenze ($x > l$) wird Quasineutralität angenommen. Damit erhält die Poissonsche Gleichung (2,01) die Form

$$V''(x) = +\frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(x). \qquad (2,03)$$

Sie ist im Intervall $0 < x < l$ zu integrieren. An der Grenze $x = l$ darf aber aus weiter unten ausführlicher zu besprechenden Gründen im Fall ortsveränderlicher Störstellendichte die Feldstärke nicht vernachlässigt werden, sondern es muß die Randbedingung

$$E = E(l) \quad \text{für} \quad x = l \qquad (2,04)$$

angesetzt werden. Ein- bzw. zweimalige Integration von (2,03) ergibt

$$E(x) = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\int_{y=x}^{y=l} n_{A-}(y)\,dy + E(l) \qquad (2,05)$$

und

$$V(x) - V(l) = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\int_{z=l}^{z=x}\int_{y=l}^{y=z} n_{A-}(y)\,dy\,dz + E(l)(l-x),$$

oder mit Hilfe einer partiellen Integration

$$V(x) - V(l) = +\frac{4\pi e}{\varepsilon}\int_{y=x}^{y=l}(y-x)\,n_{A-}(y)\,dy + E(l)(l-x). \qquad (2,06)$$

Es ist nützlich, das Zustandekommen der Gln. (2,05) und (2,06) auch anschaulich zu verstehen (s. Abb. 1 u. 2). Man muß sich zu diesem Zwecke ins Gedächtnis zurückrufen, daß eine Ladungsschicht $e\,n_{A-}(y)\,dy$ zwischen der Deckelektrode $x = 0$ und ihrem eigenen Ort $x = y$ ein homogenes Kondensatorfeld $\frac{4\pi}{\varepsilon} e\,n_{A-}(y)\,dy$ hervorruft, außerhalb dieser Strecke aber gar kein Feld. An einer Stelle x können also zum Feld nur diejenigen Ladungsschichten etwas beitragen, für die diese Stelle

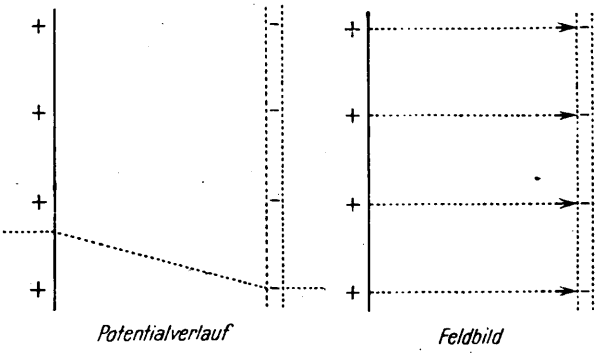


Abb. 1. Die Wirkung *einer* Ladungsschicht.

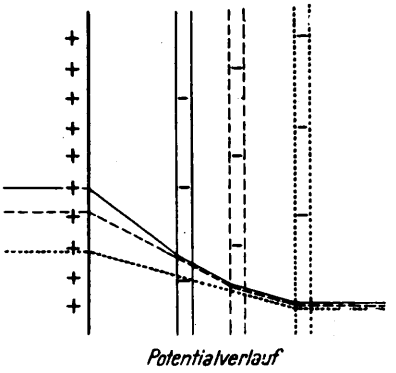


Abb. 2. Superposition mehrerer Ladungsschichten.

eine „innerhalb-Stelle“ ist. Das sind aber die Schichten rechts von x oder diejenigen mit $y > x$. Das gibt für den von den Raumladungen der Randschicht herrührenden Anteil den Beitrag

$$\int_{y=x}^{y=l} \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(y)\,dy,$$

dem sich dann noch das auch im quasineutralen Halbleiterinnern vorhandene Feld $E(l)$ überlagert, womit sich (2,05) ergibt. Potentialmäßig lautet die analoge Überlegung, daß eine Ladungsschicht $e\,n_{A-}(y)\,dy$ zwischen Deckelektrode $x = 0$ und ihrem eigenen Ort $x = y$ einen linearen Potentialverlauf $+\frac{4\pi}{\varepsilon} e\,n_{A-}(y)\,dy \cdot (y-x)$ hervorruft. Außerhalb dieser Strecke ist dagegen das von dieser einzelnen Schicht hervorgeru-

fene Potential konstant. Die Wirkung mehrerer Schichten überlagert sich, wobei aber zu beachten ist, daß jede Schicht nur „links" von sich wirkt, so daß an einer Stelle x nur die rechts davon gelegenen Schichten, also diejenigen mit $y > x$, einen Beitrag liefern. Superponiert man noch den von der Grenzfeldstärke $E(l)$ herrührenden linearen Potentialabfall $E(l)\,(l-x)$, so ergibt sich (2,06).

Für die Verwendung in der Kennliniengleichung (1,08) ist nun von besonderem Interesse die Randfeldstärke E_R, für die sich aus (2,05) mit $x = 0$

$$E_R = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{y=0}^{l} n_{A-}(y)\,dy + E(l) \qquad (2,07)$$

ergibt. Auch von (2,06) hat der Spezialfall $x = 0$ besonderes Interesse:

$$V(0) - V(l) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{y=0}^{y=l} y\, n_{A-}(y)\,dy + E(l)\,l. \qquad (2,08)$$

In den Gln. (2,06) und (2,07) kommt nämlich immer noch die Randschichtbreite l vor, die ja bei einer Verwendung dieser Gleichungen für eine Kennlinienberechnung durch die Klemmenspannung U ausgedrückt werden muß. Dazu kann nun gerade (2,08) dienen; denn das gesamte, zwischen den Punkten $x = 0$ und $x = l$ liegende Potentialgefälle $V(0) - V(l)$ ist[7] gleich der Summe von

Diffusionsspannung $\quad V_D = \mathfrak{V} \ln \dfrac{n_{\oplus}(l)}{n_{\oplus}(0)} \qquad (2,09)$

und

Ohmscher Spannung $\quad \dfrac{i}{e\,b} \int_0^l \dfrac{dx}{n_{\oplus}(x)}. \qquad (2,10)$

Letztere ist aber, wie eingangs des § 1 näher auseinandergesetzt, gleich der Klemmenspannung U. Berücksichtigt man nun noch, daß an der Randschichtgrenze $x = l$ gemäß den Schottkyschen Vereinfachungen $n(l) = n_{A-}(l)$ ist und weiter, daß die Randdichte $n(0)$ der Defektelektronen mit n_R bezeichnet zu werden pflegt, so ergibt sich aus (2,08), (2,09) und (2,10)

$$V(0) - V(l) = V_D + U = \mathfrak{V} \ln \frac{n_{A-}(l)}{n_R} + U = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{y=0}^{y=l} y\, n_{A-}(y)\,dy + E(l)\,l. \qquad (2,11)$$

[7] W. Schottky u. E. Spenke[5], namentlich Gl. (7,03) u. S. 242.

Diese Gleichung dient also dazu, die Randschichtbreite l durch die Klemmenspannung U auszudrücken, wenn (2,06) bzw. (2,07) zur Kennlinienberechnung verwendet werden.

Der einfachste Fall, an dem das ganze Verfahren explizit vorgeführt werden soll, ist der Fall konstanter Störstellendichte $n_{A-}(x) \equiv n_{A-}$. Es würde freilich zu weit führen, dabei die vollständige Formel (1,05) in Verbindung mit (2,06) zu benutzen. Über dieses Verfahren nur so viel, daß es zu der in einer früheren Arbeit[8] gefundenen Form

$$\gamma = \frac{e^{+u} - 1}{\sqrt{2} \cdot \psi(\sqrt{v_D + u})} \qquad (2,12)$$

der Kennliniengleichung führt. Ausführlicher dagegen wollen wir uns mit dem Näherungsverfahren befassen, das (1,08) und (2,07) benutzt. (2,07) liefert mit $n_{A-}(x) \equiv n_{A-}$ und Vernachlässigung der Bahnfeldstärke $E(l)$

$$E_R = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}\, l. \qquad (2,13)$$

Die Randschichtbreite l wird auf die Klemmenspannung U zurückgeführt durch Verwendung von (2,11), die in dem Falle $n_{A-}(x) \equiv n_{A-}$ die Gestalt

$$V_D + U = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-} \int_0^l y\,dy = \frac{1}{2} \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}\, l^2 \qquad (2,14)$$

annimmt und somit

$$l = \sqrt{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{4\pi e\, n_{A-}}} \sqrt{V_D + U} \qquad (2,15)$$

liefert, so daß

$$E_R = \sqrt{2} \sqrt{\frac{4\pi e\, n_{A-}}{\varepsilon}} \sqrt{V_D + U} \qquad (2,16)$$

wird. (1,08) gibt dann

$$i = \varkappa_R \sqrt{\frac{8\pi e}{\varepsilon} n_{A-}} \sqrt{V_D + U} \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right). \qquad (2,17)$$

Von dieser Kennliniengleichung konnte aber bereits früher[9] nachgewiesen werden, daß sie für

[8] E. Spenke, Z. Physik, im Erscheinen, Gl. (2,02). Dort auch Erklärung der dimensionslosen Strom- und Spannungsmaße γ und u sowie der Transzendenten $\psi(\sqrt{v_D + u})$.

[9] E. Spenke[8], Zusatz bei der Korrektur.

alle praktisch in Frage kommenden Belastungsfälle die Ergebnisse der Theorie mit völlig ausreichender Genauigkeit wiedergibt. Dies gibt uns Veranlassung, in § 3 auch bei der Behandlung ortsveränderlicher Störstellenverteilungen sofort von der handlicheren Näherungsbeziehung (1,08) auszugehen.

§ 3. Die Wirkungen ortsveränderlicher Störstellendichte auf die Sperrkennlinie

Bei Belastungen in Sperrichtung kann in

$$i = \varkappa_R E_R \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right) \qquad \begin{matrix}(1,08\\ \text{bzw. } 3,01)\end{matrix}$$

das Exponentialglied in der Klammer vernachlässigt werden:

$$i = \varkappa_R E_R \quad \text{für} \quad U \gg \mathfrak{V}. \qquad (3,02)$$

Aus Gründen, deren Aufzählung im einzelnen zu weit führen würde, sind durch die Ortsveränderlichkeit der Störstellendichte nicht allzu starke Effekte zu erwarten. Deshalb empfiehlt es sich, statt der Stromspannungskennlinie (3,02) das empfindlichere Kriterium des differentiellen Widerstandes zu benutzen und zu der bekannten Darstellung überzugehen, die $R_{\text{diff}} = dU/di$ als Funktion der Vorspannung U zeigt. Aus (3,02) folgt zunächst

$$\frac{1}{R_{\text{diff}}} = \frac{di}{dU} = \varkappa_R \frac{dE_R}{dl}\frac{dl}{dU}. \qquad (3,03)$$

Zur Berechnung der beiden Faktoren dE_R/dl und dl/dU stehen die Gleichungen (2,07) und (2,11) zur Verfügung. Aus (2,07) folgt

$$\frac{dE_R}{dl} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(l) + \frac{dE(l)}{dl}$$

$$= \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(l)\left[1 + \frac{\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{dE}{dl}}{e n_{A-}(l)}\right]. \qquad (3,04)$$

Zur Berechnung von dl/dU wird (2,11) differenziert:

$$\mathfrak{V}\frac{n'_{A-}(l)}{n_{A-}(l)} + \frac{dl'}{dl} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} l\, n_{A-}(l) + E(l) + l\frac{dE(l)}{dl}$$

$$= \frac{4\pi e}{\varepsilon} l\, n_{A-}(l)\left[1 + \frac{\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{dE}{dl}}{e n_{A-}(l)}\right] + E(l). \qquad (3,05)$$

Jetzt muß aber — wie schon zu Beginn des § 2 angekündigt — einiges über die Verhältnisse an der Randschichtgrenze $x = l$ und die dort herrschende Feldstärke $E(l)$ gesagt werden. Die im angrenzenden Halbleiterinnern herrschende Quasineutralität[10] verlangt nämlich, daß die Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ dem Verlauf der ortsveränderlichen Störstellenkonzentration $n_{A-}(x)$ folgt, also ebenfalls ortsveränderlich ist. In einem Konzentrationsgefälle fließt aber ein Diffusionsstrom $-eDn'_{\oplus}(x)$, der zum mindesten im stromlosen Zustand durch einen entgegengesetzten Feldstrom $eb n_{\oplus}(x) E(x)$ kompensiert werden muß:

$$eb n_{\oplus}(x) E(x) - eDn'_{\oplus}(x) = 0, \qquad (3,06)$$

was zu einer Boltzmann-Beziehung zwischen Potential- und Konzentrationsverlauf führt[11]. Aber auch bei Stromdurchgang herrscht im ganzen Halbleiter — mit Ausnahme eines Teiles der Randschicht in unmittelbarer Nachbarschaft der Deckelektrode — mit sehr großer Annäherung Boltzmann-Verteilung[12]. Dieses konnte jedenfalls für den Fall konstanter Störstellenverteilung rechnerisch nachgewiesen werden. Die außerdem[12] gegebene überlegungsmäßige Begründung läßt aber unmittelbar erkennen, daß dies im Falle ortsveränderlicher Störstellendichte ebenfalls für

[10] Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem Zusammenhang das Wort „quasineutral" etwas anders als sonst gebraucht wird. Gewöhnlich spricht man von Quasineutralität dann, wenn man betonen will, daß in einem neutralen Gebiet nicht im Sinne der Kontinuumsphysik auch bei Betrachtung beliebig kleiner Volumenelemente gleich viel positive wie negative Elektrizität enthalten ist, sondern daß die Unterteilung des fraglichen Gebietes in immer kleinere Volumenelemente nicht weiter getrieben werden darf, wenn die in den einzelnen Volumenelementen enthaltenen Teilchenzahlen nicht mehr sehr groß gegen Eins sind. Wird die Unterteilung trotzdem weiter getrieben, so sind in einem Gebiet, das in diesem Sinne quasineutral ist, Volumenelemente mit einem positiven und solche mit einem negativen Ladungsüberschuß regellos durcheinander gewürfelt, so daß im Mittel die Gesamtladung doch wieder gleich Null wird. Das Halbleiterinnere ist in diesem Sinne nicht quasineutral. Vielmehr nähert sich — im Fall konstanter Störstellendichte — die Defektelektronendichte nur asymptotisch der Dichte der negativen Störstellen, und so hat auch jedes makroskopische Volumenelement des Halbleiterinnern eine negative Überschußladung. Diese übrigbleibende Überschußladung ist aber klein gegen die sich gegenseitig fast kompensierenden Ladungen der Störstellen und der Defektelektronen, und so wäre es vielleicht angebracht, an Stelle von quasineutralem Halbleiterinneren den Ausdruck „fast neutrale Zone" zu gebrauchen.

[11] E. Spenke[8], § 3, Fußnote 12.

[12] E. Spenke[8], § 3 und Abb. 2.

große Teile der Randschicht und a fortiori im quasineutralen Halbleiterinnern gelten muß, und daß daher auch dort (3,06) mit großer Annäherung angesetzt werden kann. Mit $D = b\,\mathfrak{V}$ und der für das quasineutrale Halbleiterinnere definitionsgemäß geltenden Beziehung $n_{\oplus}(x) \approx n_{A-}(x)$ ergibt sich für $x \gg l$ eine Boltzmann-Feldstärke

$$E(x) = \mathfrak{V}\,\frac{n'_{A-}(x)}{n_{A-}(x)}, \qquad (3,\,07)$$

die also im allgemeinen auch von Ort zu Ort variieren wird. Durch diese Ortsveränderlichkeit ist aber auch im Halbleiterinnern das Vorhandensein von Raumladungen bedingt, deren Dichte sich aus der Divergenz der Kraftlinien berechnet:

$$\varrho(x) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\,\frac{dE}{dx}. \qquad (3,\,08)$$

Der Begriff des quasineutralen Halbleiterinnern läßt sich nun dahingehend präzisieren, daß dort die für die Ortsveränderlichkeit der Boltzmann-Feldstärke erforderliche Raumladung $\varrho(x)$ sehr klein gegen die durch die Defektelektronenladung fast kompensierte Raumladung $e\,n_{A-}(x)$ der Störstellen ist:

$$\frac{\varrho(x)}{e\,n_{A-}(x)} = \frac{\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\frac{dE}{dx}}{e\,n_{A-}(r)} \ll 1 \quad \text{für} \quad x \gg l. \qquad (3,\,09)$$

Kehren wir nach diesen Ausführungen wieder zu den Gln. (3,03), (3,04) und (3,05) zurück. Auf Grund von (3,07) ergibt sich zunächst aus (3,05)

$$\frac{dU}{dl} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\,l\,n_{A-}(l)\left[1 + \frac{\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\frac{dE}{dl}}{e\,n_{A-}(l)}\right]. \qquad (3,\,10)$$

Hier — übrigens auch in (3,04) — kann auf Grund von (3,09) der zweite Summand in der eckigen Klammer vernachlässigt werden, so daß wir schließlich

$$\frac{dU}{dl} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\,l\,n_{A-}(l) \qquad (3,\,11)$$

und

$$\frac{dE_R}{dl} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\,n_{A-}(l) \qquad (3,\,12)$$

erhalten. Wird mit diesen Werten Gl. (3,02) ausgewertet, so ergibt sich

$$R_{diff} = \frac{1}{\varkappa_R}\,l. \qquad (3,\,13)$$

Wird zur Berechnung von R_{diff} nicht die vereinfachte Gleichung (3,02), sondern die volle Gleichung (1,08) verwendet, so ergibt sich $R_{diff} = \frac{l}{\varkappa_R}\left[1 + \left(\frac{l\,E_R}{\mathfrak{V}} - 1\right)e^{-U/\mathfrak{V}}\right]^{-1}$. Man sieht, daß zur Gültigkeit von (3,13) nicht die Bedingung $U \gg \mathfrak{V}$ genügt, sondern $\frac{l\,E_R}{\mathfrak{V}}\,e^{-U/\mathfrak{V}} \ll 1$ zu fordern ist. Bei homogener Störstellenverteilung gilt $l\,E_R = 2\,(V_D + U)$ [dies folgt z. B. durch Multiplikation von (2,15) und (2,16)], so daß also $2\,(V_D + U)\,e^{-U/\mathfrak{V}} \ll 1$ zu fordern ist. Für V_D sind Werte in der Größenordnung von 0,25 bis 0,75 Volt anzusetzen. Man rechnet leicht nach, daß für $U \gtrsim 0{,}15$ bis 0,2 Volt die Gültigkeit von (3,13) gesichert ist. Bei der Sperrstromcharakteristik (3,08) ist für die Gültigkeit der Näherung (3,02) nur die Bedingung $U \gtrsim 0{,}075$ Volt erforderlich. Man sieht auch hieran wieder, daß die $R_{diff}\,(U)$-Kennlinie ein empfindlicheres Kriterium als die $i\,(U)$-Charakteristik ist. Die annähernde Gültigkeit der Boltzmann-Verteilung von $n_{\oplus}$ ist auch bei Stromdurchgang dann gesichert, wenn die resultierende Stromdichte i klein gegenüber den sich gegenseitig fast kompensierenden Feld- und Diffusionsströmen ist. Diese Bedingung

$$i \ll e\,D n'_{\oplus}(x) = e\,b\,\mathfrak{V}\,n'_{A-}(x)$$

wird bei den großen Stromdichten (0,5 A/cm²) des hohen Flußgebiets selbst durch so starke Störstellengefälle wie $1 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ pro 1 µ nicht mehr erfüllt. Bei schwachen Flußbelastungen und in Sperr-Richtung ist sie aber erfüllt, sobald nennenswerte Störstellengefälle vorhanden sind.

Die Gln. (3,11) und (3,12) hat Schottky[13] in der „Vereinfachten Theorie" durch etwas vereinfachte Überlegungen, in denen von der Variabilität der Diffusionsspannung $V_D = \mathfrak{V} \ln \frac{n_{A-}(l)}{n_R}$ und von der Boltzmann-Feldstärke abgesehen wurde, abgeleitet und dazu benutzt, die für die Störstellenbestimmung wichtige Gleichung

$$\frac{d(1/C^2)}{dU} = \frac{8\pi}{\varepsilon e}\,\frac{1}{n_{A-}(l)}$$

aufzustellen. Wir wollen dies hier auch noch kurz anschließen, weil wir dann wohl alle, auch für variable Störstellendichte gültigen Beziehungen beieinander haben. Bei einer Verbreiterung der Randschichtdicke l um dl nimmt die Raumladung $e\int_0^l n_{A-}(x)\,dx$ und damit auch die auf der Gegenelektrode induzierte Ladung um den Betrag

$$dQ = e\,n_{A-}(l)\,dl \qquad (3,\,14)$$

[13] W. Schottky[2], s. namentlich S. 553.

zu. Dividiert man durch die mit dieser Verbreiterung dl gemäß (3,11) verbundene Klemmenspannungserhöhung dU, so ergibt sich die differentielle Kapazität $C = dQ/dU$ der Randschicht

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{1}{l}. \qquad (3, 15)$$

Die gleichzeitige Existenz der beiden Gleichungen (3,13) und (3,15) zeigt, daß sich nach der bisherigen Theorie die Randschicht bei Sperrbelastungen wenigstens für tiefe Frequenzen wie eine Schicht der Dicke l mit der Dielektrizitätskonstante ε und der einheitlichen Leitfähigkeit $\varkappa_R$ verhält.

Schottky hat nun die etwas umgeschriebene Gleichung (3,11)

$$dU = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(l)\, l\, dl = \frac{2\pi e}{\varepsilon} n_{A-}(l)\, d(l^2)$$

benutzt, um hier die Randschichtbreite l gemäß (3,15) durch die Kapazität C auszudrücken und damit die bereits zitierte Beziehung

$$\frac{d\,1/C^2}{dU} = \frac{8\pi}{\varepsilon e} \frac{1}{n_{A-}(l)} \qquad (3, 16)$$

zu gewinnen. Analog kann man aber aus (3,13) die Randschichtbreite l durch R_{diff} ausdrücken und erhält

$$\frac{dR^2_{diff}}{dU} = \frac{\varepsilon}{2\pi e} \frac{1}{\varkappa_R^2} \frac{1}{n_{A-}(l)}. \qquad (3, 17)$$

Schließlich kann man die Gln. (3,13) und (3,15) miteinander multiplizieren und erhält dann

$$R_{diff}\, C = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{1}{\varkappa_R}. \qquad (3, 18)$$

Alle diese drei Beziehungen, (3,16), (3,17) und (3,18), sind für beliebige Störstellenverteilungen gültig; die letzten beiden sind aber an die Voraussetzung einer genügend großen Sperrbelastung ($U \gg \mathfrak{V}$) geknüpft. (3,16) ist — wie schon erwähnt — von Schottky angegeben worden und wurde seitdem oft zur Bestimmung der Störstellenverteilung verwendet. Ihre große physikalische Bedeutung braucht kaum noch einmal unterstrichen zu werden. (3,17) könnte an und für sich sehr gut zu einer Kontrolle der Ergebnisse von (3,16) verwendet werden; denn auch in ihr trifft man, genau wie in (3,16), auf die Proportionalität mit der reziproken Störstellenkonzentration $1/n_{A-}(l)$. Division beider Gleichungen müßte also ein von der Vorspannung und damit von l unabhängiges Ergebnis zeigen, was aber in (3,18) schon auf einfachere Weise erzielt werden konnte.

Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt nun aber, daß (3,18) nicht besonders gut erfüllt ist. Eine Auswertung beispielsweise

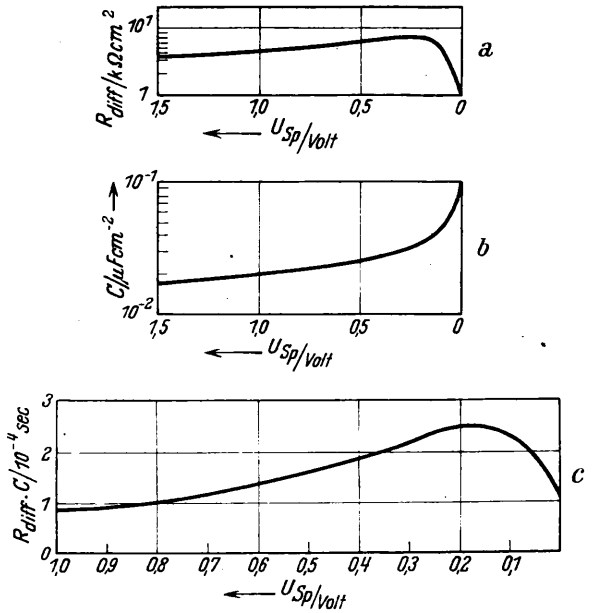


Abb. 3. Zur Auswertung von Gl. (3,18). a und b: R_{diff} und C für einen Bi/Se-Gleichrichter nach Schmidt[14] (insbes. S. 767). Die Ordinatenwerte sind logarithmisch aufgetragen. c: $R_{diff}C$ in Abhängigkeit von der Sperrspannung.

der Messungen von A. Schmidt[14] hat das in Abb. 3 gezeigte Ergebnis. Das Produkt $R_{diff}C$ nähert sich also mit wachsender Sperrspannung U keineswegs einem konstanten Wert. Die Auswertung von (3,18) zur Ermittlung von $\varkappa_R$ wird damit unmöglich. Einen Hinweis für das Zustandekommen der Abweichungen gibt das Verhalten des differentiellen Widerstandes R_{diff}. Nach (3,17) ist hier für konstante Störstellendichte im Sperrgebiet ($U \gg \mathfrak{V}$) ein spannungsunabhängiger Wert von dR^2_{diff}/dU zu erwarten[15]. Würde die Stör-

[14] A. Schmidt, Z. Physik **117**, 754 [1941], namentlich S. 767.

[15] Tatsächlich ergibt ja auch die Durchrechnung des Falles konst. Störstellendichte für $U \gg \mathfrak{V}$ $R_{diff} \sim \sqrt{V_D + U}$, also $R^2_{diff} \sim (V_D + U)$ und damit für dR^2_{diff}/dU Spannungsunabhängigkeit; siehe z. B. W. Schottky[2], namentlich S. 547.

stellendichte von der Deckelektrode in das Halbleiterinnere hinein abnehmen, so wäre mit steigendem U und damit auch wachsendem l in (3,17) ein kleinerer $n_{A^-}(l)$-Wert einzusetzen und R^2_{diff} müßte steigen, was einem stärkeren Anstieg als $\sqrt{V_D+U}$ von R_{diff} selbst entsprechen würde. Würde dagegen die Störstellendichte von der Deckelektrode ins Halbleiterinnere hinein ansteigen, so wäre für R_{diff} ein langsamerer Anstieg als $\sqrt{V_D+U}$ zu erwarten. Das Äußerste, was aber nach (3,17) in dieser Beziehung möglich wäre, wäre ein Konstantbleiben von R_{diff} mit steigender Sperrspannung U, wozu bereits unendlich hohe Störstellengehalte weiter innen im Halbleiter erforderlich wären[16]. Tatsächlich ist aber wohlbekannt, daß nach Überschreitung von etwa 1 Volt Sperrspannung der differentielle Widerstand wieder *fällt*, was im Rahmen der bisherigen Theorie in keiner Weise erklärt werden kann.

Wir stoßen hier also wieder auf die auch von Schottky schon betonte Tatsache, daß im Sperrgebiet Paßleitungserscheinungen und Feldemissionseffekte, letztere womöglich durch Störstellenanschwemmungen vor der Deckelektrode wesentlich überhöht, die Erscheinungen zu beherrschen beginnen. Dadurch werden die Beziehungen (3,17) und (3,18) leider sehr stark entwertet, und es ist demgegenüber ein sehr glücklicher Umstand, daß man zu (3,16) weiter Vertrauen haben darf, denn für die die Kapazität bestimmenden Ladungsstauungserscheinungen spielen die zusätzlich durch Feldemissions- und Paßleitungseffekte in die Randschicht eindringenden Defektelektronen (wegen ihrer, gemessen an der Störstellendichte, immer noch sehr geringen Anzahl) eine verschwindende Rolle. Verglichen mit der infolge der Randverarmung an und für sich äußerst niedrigen Defektelektronenzahl dagegen können die zusätzlich durch Paßleitung und Feldemission in die Randschicht gelangenden Defektelektronen eine Überhöhung auf das Vielfache ausmachen und deshalb den differentiellen Widerstand R_{diff} wesentlich senken.

Zusammenfassend ist also über das Sperrgebiet zu sagen, daß mit (3,17) eine sehr vollständige Beschreibung der im Rahmen der bisherigen Theorie durch eine Inhomogenität der Störstellenverteilung zu erwartenden Wirkungen auf die Stromspannungskennlinie gelungen ist. Durch die Paßleitungs- und Feldemissionseffekte sind aber die Aussagen der bisherigen Theorie im Sperrgebiet weitgehend entwertet.

§ 4. Die Wirkung ortsveränderlicher Störstellendichte auf die Flußkennlinie

Bei Belastungen in Flußrichtung wird in

$$i = \varkappa_R E_R \left(1 - e^{-\frac{U}{\mathfrak{V}}}\right) \qquad \begin{matrix}(1,08\\ \text{bzw. } 4,01)\end{matrix}$$

zweckmäßigerweise

$$i = -i_{Fl} \quad \text{und} \quad U = -U_{Fl}$$

gesetzt:

$$i_{Fl} = \varkappa_R E_R \left(e^{\frac{U_{Fl}}{\mathfrak{V}}} - 1\right). \qquad (4,02)$$

Für einigermaßen wesentliche Flußbelastungen gilt

$$U_{Fl} \gg \mathfrak{V}, \qquad (4,03)$$

und in der Klammer kann das Glied -1 neben dem Exponentialglied vernachlässigt werden:

$$i_{Fl} = \varkappa_R E_R e^{\frac{U_{Fl}}{\mathfrak{V}}}. \qquad (4,04)$$

Die Art der Störstellenverteilung wirkt sich über die Raumladungsverhältnisse nur auf den Faktor E_R in dieser Gleichung aus. Die Variation dieses Faktors mit der Klemmenspannung U dürfte aber, verglichen mit der des Exponentialgliedes, kaum merkbar sein. Jedenfalls wird bei konstanter Störstellendichte[17]

$$E_R = \sqrt{\frac{8\pi e n_{A^-}}{\varepsilon}}\sqrt{V_D - U_{Fl}} \sim \sqrt{V_D - U_{Fl}}, \qquad (4,05)$$

und es ist kaum zu erwarten, daß sich der Charakter von E_R bei inhomogener Störstellenverteilung wesentlich ändert. Es dürften also im Flußgebiet noch weniger als im Sperrgebiet durch die Inhomogenität der Störstellenverteilung wesentliche Effekte eintreten. Deshalb empfiehlt es sich, bei weiteren Untersuchungen einerseits von vornher-

[16] Anschaulich ist ja auch ohne weiteres verständlich, daß nach der bisherigen Theorie ein Anwachsen des Randschichtwiderstandes mit steigender Sperrspannung nur dadurch verhindert werden kann, daß die Randschichtgrenze auf ein Gebiet unendlich hoher Störstellendichte stößt und dadurch ihrem weiteren Eindringen in das Halbleiterinnere auch bei erhöhter Sperrspannung ein Ende gesetzt wird.

[17] W. Schottky[2], Gl. (7).

ein Störstellenverteilungen mit krassen Inhomogenitäten zugrunde zu legen, andererseits diese Fälle in mehr überschlägiger Weise zu behandeln.

Es werden also im weiteren Störstellenverteilungen untersucht, bei denen die Störstellendichte n_{A-} an einer Stelle $x = a$ unstetig von einem Wert n_I auf einen Wert n_A springt (s. Abb. 4), und zwar wird zunächst $n_I < n_A$ angesetzt. Diese Annahme schematisiert die Verhältnisse, wie sie beim Vorhandensein einer „chemischen" Sperrschicht[18] zu erwarten sind. Gerechnet wird selbstverständlich wieder mit Methoden der „Vereinfachten Theorie", d. h. daß bis zu einer Stelle $x = l$ strenge Neutralität angesetzt wird, während in der Rand-

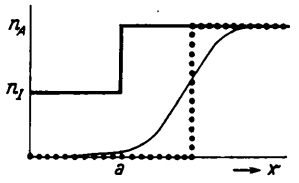


Abb. 4. Sperrbelastung.

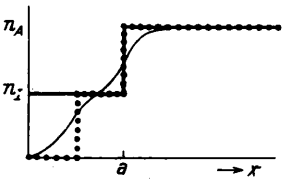


Abb. 5. Flußbelastung mit Überschwemmungsdichten.

Konzentrationsverlauf der Störstellen und Defektelektronen. Fall der „chemischen Sperrschicht".
——— Konzentrationsverlauf der Störstellen.
——— Wirklicher Konzentrationsverlauf der Defektelektronen.
····· Fingierter Konzentrationsverlauf der Defektelektronen zum Zweck der Raumladungsberechnung.

schicht ($0 < x < l$) die Raumladung der Defektelektronen gänzlich vernachlässigt wird. Der wirkliche Verlauf der Defektelektronendichte (dünn ausgezogen in Abb. 4) wird also bei der Berechnung der Raumladung durch den punktiert eingezeichneten Verlauf ersetzt. Dagegen werden kaum Bedenken bestehen, solange l wesentlich größer als a ist. Je mehr sich aber der punktiert eingezeichnete senkrechte Absturz der Defektelektronendichte der Stufe in der Störstellenverteilung nähert (bei steigender Flußbelastung und demgemäß schmäler werdender Randschicht), und ganz besonders, wenn die Randschichtbreite l kleiner als a geworden ist (Abb. 5), werden Bedenken entstehen, weil dann durch den punktierten Defektelektronenverlauf die für inhomogene Störstellenverteilungen typischen Überschwemmungseffekte gerade nicht erfaßt werden. Die Folge davon ist tatsächlich auch, daß sich bei dieser Rechenmethode Knicke und sogar Sprünge im Verlaufe der Stromspannungskennlinie bzw. der $R_{\mathrm{diff}}(U)$-Kurve ergeben, die natürlich keine reale Bedeutung haben. Eine strenge Durchrechnung gestufter Störstellenverteilungen würde $R_{\mathrm{diff}}(U)$-Kurven liefern, die sanfter und ausgeglichener sind als diejenigen, die sich mit dem gestrichelten Verlauf der Defektelektronendichte ergeben. Diese Bemerkung erhält sogleich Bedeutung, wenn bei der Behandlung des Störstellenverlaufes nach Abb. 4 oder 5 die Spannung U, beispielsweise von starken Flußbelastungen kommend, denjenigen Wert U_a passiert, bei dem das Ende der Defektelektronen-Verarmungsschicht, also der gestrichelte senkrechte Absturz gerade mit der Stufe $x = a$ der Störstellenverteilung zusammenfällt. In Abb. 6 und 7 ist der Zustand kurz vor- und kurz nachher dargestellt, wobei im Gegensatz zu den bisherigen Bildern auch noch die Potentialverläufe in den Darstellungen darüber angedeutet sind.

[18] W. Schottky[1], s. namentlich S. 388.

Auf S. 42 wurde im einzelnen ausgeführt, daß im quasineutralen Halbleiterinnern der Potentialverlauf $V(x)$ und die Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ durch die Boltzmann-Beziehung

$$n_{\oplus}(x) = e^{-\frac{V(x)}{\mathfrak{V}}}$$

miteinander gekoppelt sind. Da die Sprungstelle $x = a$ der Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ schon im quasineutralen Teil liegen soll, muß also eine entsprechende Sprungstelle im Potentialverlauf bei $x = a$ angenommen werden. Die physikalische Entstehung dieses Potentialsprunges hat man sich ungefähr folgendermaßen vorzustellen: die Defektelektronendichte macht in Wirklichkeit den n_{A-}-Sprung nicht exakt mit. Es treten gewisse Überschwemmungseffekte auf, wodurch beiderseits der Sprungstelle $x = a$ solche Raumladungen entstehen, daß der entsprechende Potentialverlauf gesichert ist. Je enger die Defektelektronendichte $n_{\oplus}(x)$ den n_{A-}-Sprung mitmacht, desto mehr entarten diese Raumladungen zu einer Doppelschicht, die den in Abb. 7 gezeichneten Potentialsprung hervorruft.

In Abb. 6 mußte als gesamter Potentialabfall über der Randschicht $V_D + U_a$ eingetragen werden, dagegen in Abb. 7 die Größe $V_{D_I} + U_a$, wobei

$$V_{D_I} = V_D - \mathfrak{V} \ln \frac{n_A}{n_I}. \qquad (4,06)$$

Im ersten Fall ist nämlich $n(l) = n_A$ und dementsprechend die Diffusionsspannung

$$\mathfrak{V} \ln \frac{n_{\oplus}(l)}{n_{\oplus}(0)} = \mathfrak{V} \ln \frac{n_A}{n_R} = V_D, \qquad (4,07)$$

während im zweiten Fall $n(l) = n_I$ ist und dementsprechend die Diffusionsspannung den Wert

$$\mathfrak{V} \ln \frac{n_\oplus(l)}{n_\oplus(0)} = \mathfrak{V} \ln \frac{n_I}{n_R} = \mathfrak{V} \ln \frac{n_A}{n_R} - \mathfrak{V} \ln \frac{n_A}{n_I}$$

$$= V_D - \mathfrak{V} \ln \frac{n_A}{n_I} \qquad (4,08)$$

erhält. Da also bei Verwendung der schematisierten punktierten Defektelektronenverteilungen bei derselben Spannung, U_a verschiedene Potentialverläufe angesetzt werden, je nachdem man sich der Spannung U_a von Sperr- oder von Flußbelastungen her nähert, so muß sich bei dieser Spannung U_a eine Unstetigkeitsstelle in der Stromspannungskennlinie bzw. in der $R_{diff}(U)$-Kurve ergeben. Abb. 8 zeigt nun den nach (4,02) errechneten differentiellen Widerstand in Abhängigkeit von der Spannung U, und zwar für den Fall

$n_I = n_A/4$,
$U_A = -16\,\mathfrak{V} = 16\,\mathfrak{V}$ Flusspannung $= -U_{Fl_a}$,
$V_D = 30\,\mathfrak{V}$.

Verfolgt man die Kurve von hohen Flußbelastungen her, so fällt sie zunächst mit einer Kurve

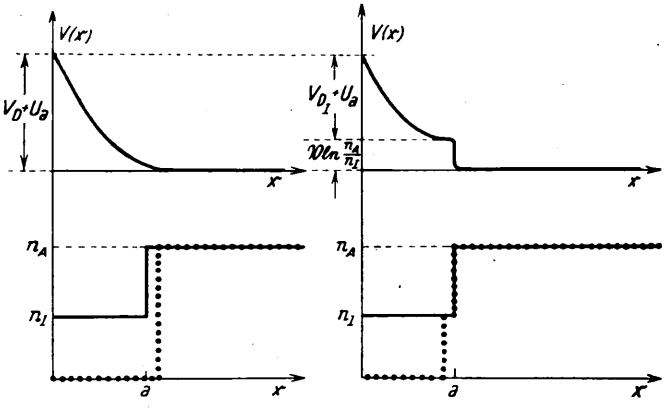


Abb. 6. Abb. 7.

Verlauf von Defektelektronendichte n_A und Potential $V(x)$ für $l = a + \delta$ (Abb. 6) und für $l = a - \delta$ (Abb. 7).

zusammen, die sich ergeben würde, wenn die elektrodennahe *niedrige* Störstellendichte $n_A/4$ durchweg im ganzen Halbleiter herrschen würde. Dies gilt bis $-U_a = +U_{Fl_a} = +16\,\mathfrak{V}$. Die an dieser Stelle tatsächlich vorhandene Unstetigkeit ist so gering, daß sie sich der zeichnerischen Darstellung entzieht. Von da ab muß die Kurve geringere differentielle Widerstände aufweisen, als

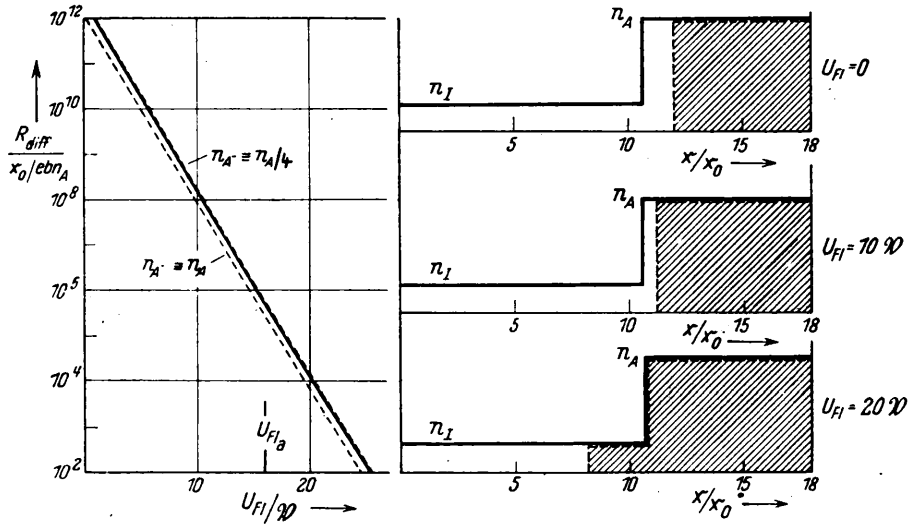


Abb. 8. Der differentielle Widerstand der *Randschicht* in Abhängigkeit von der Fluß-Vorspannung U_{Fl}. $n_I = n_A/4$, $U_{Fl_a} = 16\,\mathfrak{V}$, $V_D = 30\,\mathfrak{V}$*. In den drei Abb. rechts ist dargestellt, wie mit steigender Flußspannung ($U_{Fl} = 0$; $10\,\mathfrak{V}$; $20\,\mathfrak{V}$) die Defektelektronenwolke (schraffiert) gegen die Deckelektrode vorrückt. Für die gestrichelte Gerade *oberhalb* der ausgezogenen Geraden liegt durchwegs niedrige Störstellendichte $n_{A-} \equiv n_A/4$ vor. Für die gestrichelte Gerade *unterhalb* der ausgezogenen Geraden liegt durchwegs hohe Störstellendichte $n_{A-} \equiv n_A$ vor.

* In dieser und den folgenden Darstellungen ist als Spannungseinheit $\mathfrak{V} = kT/e$ und als Widerstandseinheit x_0/ebn_A verwendet worden. S. hierzu W. Schottky u. E. Spenke[5], namentlich S. 238.

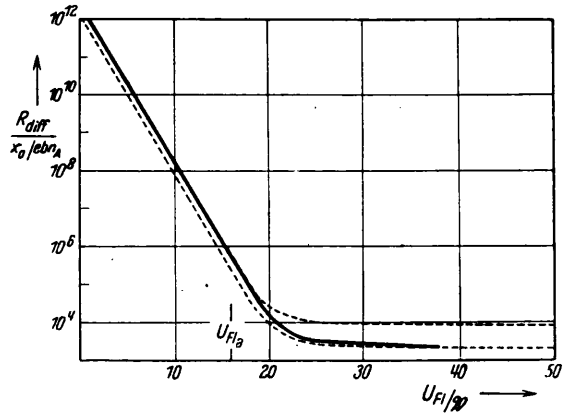


Abb. 9. Der differentielle Widerstand des *ganzen* Gleichrichters.

$$n_I = n_A/4; \quad U_{Fl_a} = 16\,\mathfrak{V}; \quad V_D = 30\,\mathfrak{V}.$$

Bei der Berechnung des Bahnwiderstandes wurden folgende Werte zugrunde gelegt: Gesamtdicke der Halbleiterschicht ca. 50 μ;

$$\varkappa_A = e\,b\,n_A = 2 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1};$$

$$b = 1\,\frac{\mathrm{cm\,sec}^{-1}}{\mathrm{Volt\,cm}^{-1}}; \quad \mathfrak{V} = \frac{1}{40}\,\mathrm{Volt}; \quad \varepsilon = 6{,}3\,.$$

es der Annahme $n_{A-} \equiv n_A/4$ entsprechen würde. Sie muß also von dieser Grenzkurve nach unten hin abweichen.

Nun zeigt die tatsächliche Durchrechnung überraschenderweise, daß diese Abweichung bis zur Spannung 0 noch so gering geblieben ist, daß sie zeichnerisch bei dem gewählten Maßstab nicht in Erscheinung tritt. Überlegungsmäßig muß die Kurve schließlich in diejenige, in Abb. 8 ebenfalls gezeichnete Kurve übergehen, die gleichmäßig *hoher* Störstellendichte quer durch den ganzen Halbleiter, also $n_{A-} \equiv n_A$, entspricht. Aus den Gleichungen ist auch ersichtlich, daß das bei hohen Sperrspannungen tatsächlich der Fall sein würde. Im Flußgebiet ist aber davon noch nichts zu bemerken.

Der Übergang zwischen den beiden Grenzkurven $n_{A-} \equiv n_A/4$ und $n_{A-} \equiv n_A$ vollzieht sich also extrem langsam und sanft. Nimmt man nun die oben gemachte Bemerkung hinzu, daß die Abweichungen der tatsächlichen von der schematisierten Defektelektronenverteilung die Übergänge noch mehr verschleifen werden, so darf das Ergebnis wohl als gesichert gelten, daß in dem betrachteten Fall die Kurve praktisch mit demjenigen $R_{diff}(U)$-Verlauf zusammenfällt, der sich für homogene *niedrige* Störstellendichte $n_A/4$ ergibt. Im übrigen muß noch bemerkt werden, daß in Abb. 8 nur der Widerstand der an Defektelektronen verarmten Randschicht aufgetragen ist. Bei hohen Flußspannungen kann der in Reihe liegende Bahnwiderstand nicht mehr vernachlässigt werden, seine Berücksichtigung ergibt die Kurven der Abb. 9. Hier ist wesentlich, daß für hohe Flußbelastungen, bei denen der Bahnwiderstand den Randschichtwiderstand überwiegt, die der gestuften Störstellenverteilung entsprechend dick gezeichnete Kurve sich der Grenzkurve mit dem niedrigen Widerstand nähert. Das ist verständlich, denn bei der gestuften Störstellenverteilung

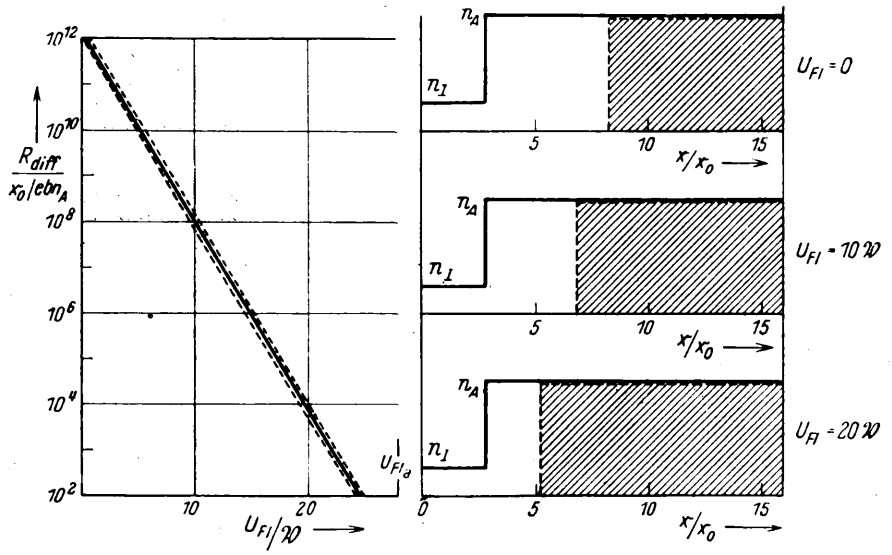


Abb. 10. Der differentielle Widerstand der *Randschicht*. $n_I = n_A/4$; $U_{Fl_a} = 29\,\mathfrak{V}$; $V_D = 30\,\mathfrak{V}$.

nach Abb. 4 und 5 herrscht ja im Halbleiterinnern, dem Sitz des Bahnwiderstandes, die hohe Leitfähigkeit. Eine Kurve, die zunächst mit der *oberen* Grenzkurve zusammenfällt, sich dann aber dem *niedrigen* Bahnwiderstand nähert, ist nun aber keineswegs für die inhomogene Störstellenverteilung charakteristisch. Man würde sie auch mit homogener Störstellenverteilung erreichen, wenn die Störstellendichte im ganzen Halbleiter den niedrigen Wert hätte. Daß der Bahnwiderstand dann trotzdem den niedrigen Wert hat, könnte eine Folge einer geringeren Gesamtdicke des Halbleiters sein.

Hiernach sieht es so aus, als ob die Stufe in der Störstellenverteilung keine charakteristischen Effekte im $R_{\text{diff}}(U)$-Verlauf hervorbringen würde. Einer gegebenen $R_{\text{diff}}(U)$-Kurve lassen sich scheinbar eine homogene und beliebig viel gestufte Störstellenverteilungen zuordnen.

Bevor wir diesen Schluß aber endgültig hinnehmen, muß untersucht werden, wieweit das Fehlen charakteristischer Effekte im Kurvenverlauf etwa an die speziellen Werte $n_I = n_A/4$, $U_a = -16\,\mathfrak{V}$ und $V_D = 30\,\mathfrak{V}$ gebunden ist. Man könnte vielleicht erwarten, den scheinbar sehr langsam einsetzenden Übergang von der oberen zur unteren Grenzkurve im beobachtbaren Gebiet zwischen Bahnwiderstandszone und 0-Zustand anzutreffen, wenn die der Stufe entsprechende Spannung U_a dicht vor der Diffusionsspannung liegt. Deshalb wird der Fall $U = 29\,\mathfrak{V}$ unter Beibehaltung von $n_I = n_A/4$ und $V_D = 30\,\mathfrak{V}$ in Abb. 10 dargestellt. Hier fällt die $R_{\text{diff}}(U)$-Kurve zwar nicht mehr mit der oberen Grenzkurve zusammen, und es ist auch die schwache Andeutung eines Überganges von der oberen zur unteren Grenzkurve zu bemerken. Im großen und ganzen verläuft aber die Kurve im beobachtbaren Gebiet einfach in der Mitte zwischen oberer und unterer Grenzkurve und zeigt infolgedessen keine charakteristischen Abweichungen von dem bei homogener Störstellenverteilung zu erwartenden Gang. Man könnte nun noch daran denken, daß der Unterschied zwischen n_I und n_A noch nicht groß genug ist, um beobachtbare Gänge hervorzurufen. Deshalb wurde schließlich noch der Fall $n_I = n_A/100$, $U_a = 29\,\mathfrak{V}$ und $V_D = 30\,\mathfrak{V}$ durchgerechnet. Aber auch hier (Abb. 11) zeigt sich kein schneller Übergang von der oberen zur unteren Grenzkurve. Genau wie die Grenzkurve verläuft die $R_{\text{diff}}(U)$-Kurve ziemlich genau wie $e^{-U/\mathfrak{V}}$, wie ein Vergleich mit der schraffiert angedeuteten exakten $e^{-U/\mathfrak{V}}$-Geraden ergibt.

Es ist also wohl der Schluß erlaubt, daß auch beim Vorliegen chemischer Sperrschichten der differentielle Widerstand von der Spannung 0 bis in das Gebiet hoher Flußspannungen hinein praktisch wie $e^{-U/\mathfrak{V}}$ abfallen muß. Ist dieses Ergebnis

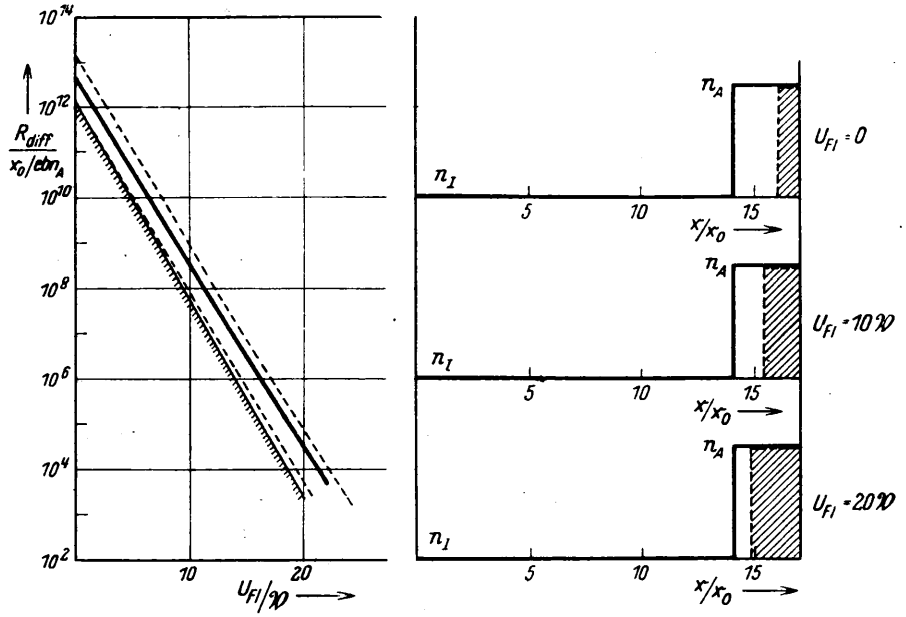


Abb. 11. Der differentielle Widerstand der *Randschicht*. $n_I = n_A/100$; $U_{Fl_a} = 29\,\mathfrak{V}$; $V_D = 30\,\mathfrak{V}$.

Universitätsbibliothek Regensburg

nun, wenn auch nicht an die quantitativen Einzelheiten, so doch vielleicht an den Gesamtcharakter der zugrunde gelegten Störstellenverteilung gebunden? Um das zu entscheiden, werden im weiteren Verteilungen untersucht, bei denen, umgekehrt wie bisher, an die Deckelelektrode zunächst einmal eine störstellenreiche Schicht angrenzt, verglichen mit der der übrige Halbleiter einen niedrigeren Störstellengehalt hat. Ausgehend von den bei den chemischen Sperrschichten gemachten Erfahrungen, legen wir sogleich eine Verteilung mit extremen Eigenschaften zugrunde. Wir verlegen wieder die „Übergangsspannung U_a", bei der die Randschichtgrenze bei Steigerung der Flußbelastung aus dem störstellenarmen in das störstellenreiche Gebiet übergehen würde, ganz dicht unter die Diffusionsspannung V_D [$V_D = 30\,\mathfrak{V}$, $U_{Fl_a} = 29\,\mathfrak{V}$]. In der dann nur dünnen Anreicherungsschicht setzen wir die Störstellendichte n_I 10^2-mal höher als im übrigen Halbleiter an: $n_I = 100\, n_A$. Die Durchrechnung ergibt nun wiederum eine Kurve, die zwar einen schwachen Übergang von der unteren zur oberen Grenzkurve zeigt. Er ist aber ebenfalls nicht genügend stark ausgeprägt, um experimentell deutlich von anderen Verläufen unterschieden werden zu können (Abb. 12). Man muß bei der Beurteilung der in Abb. 12 gezeigten Ergebnisse weiter berücksichtigen, daß die obere Grenzkurve und die der stufenförmigen Verteilung entsprechende, dick gezeichnete Kurve ja noch nicht den Bahnwiderstand von der Größenordnung $2 \cdot 10^{+3}$ berücksichtigen. Die den Gesamtwiderstand (Rand- und Bahnwiderstand) zeigende Kurve wird bei hohen Flußbelastungen in diesen Bahnwiderstandswert umbiegen, so daß ihr Verlauf unterhalb $2 \cdot 10^{+3}$ uninteressant ist. Dann bleibt also von einem Übergang zwischen oberer und unterer Grenzkurve noch weniger übrig. Das ist insofern interessant, als der mit steigender Flußspannung von der oberen zur unteren Grenzkurve sich vollziehende Übergang (wie er bei Störstellenverteilungen mit Störstellenanschwemmung an die Deckelelektrode zu erwarten ist) eine Versteilerung des $R_{\text{diff}}(U)$-Verlaufs mit sich bringen würde, und man also zunächst daran denken könnte, daß die durch

$$\frac{d \ln R_{\text{diff}}}{dU_{\text{Fl}}} = -\frac{1}{U_{\text{Abkling}}}$$

definierte Abklingspannung den Wert des Temperaturäquivalentes unterschreitet. Etwas derartiges scheint nicht eintreten zu können. Ein strenger Beweis dafür ist mit Vorstehendem natürlich nicht erbracht. Aber gesichert dürfte nunmehr der Schluß sein, daß sich im Flußgebiet etwa vorhandene Inhomogenitäten der Störstellenverteilung im $R_{\text{diff}}(U)$-Verlauf nicht wesentlich bemerkbar machen.

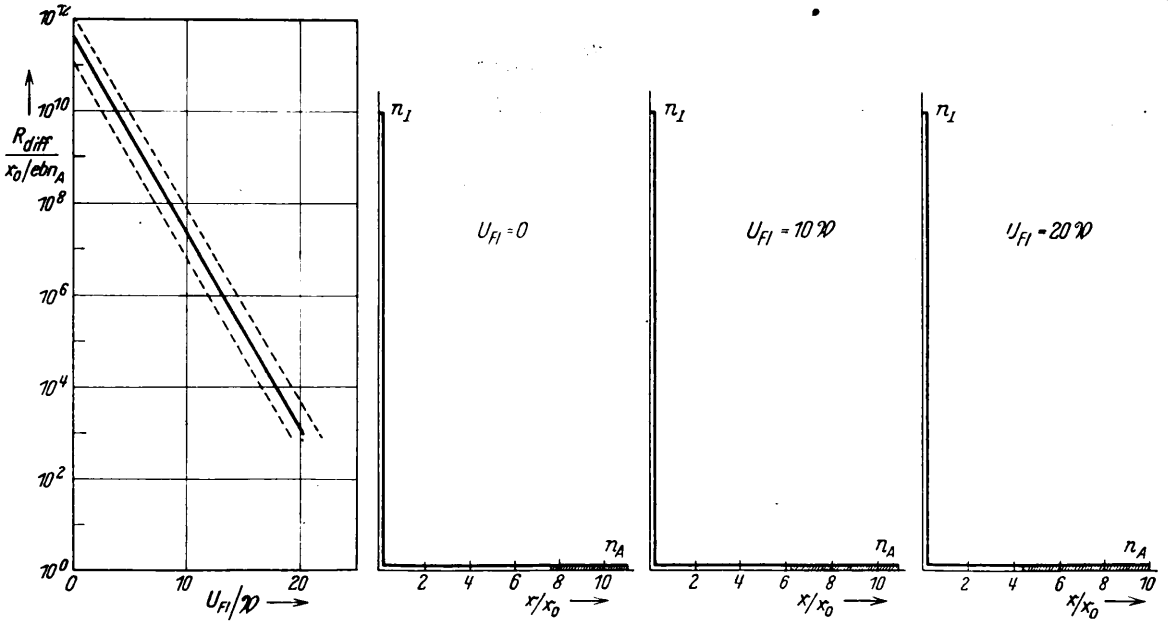


Abb. 12. Der differentielle Widerstand der *Randschicht*. $n_I = 100\, n_A$; $U_{Fl_a} = 29\,\mathfrak{V}$; $V_D = 30\,\mathfrak{V}$.

Dieses Ergebnis läßt sich auf folgende Weise dem Verständnis näher bringen: Bei Flußbelastung wird der Gesamtstrom in der unmittelbaren Nachbarschaft der Deckelektrode praktisch als reiner Diffusionsstrom geführt[19]. Inhomogenitäten der Störstellenverteilung haben zunächst einmal Einfluß auf die Raumladung, damit auf die Feldstärke und damit schließlich auf den Feldstrom. Das Defektelektronengefälle und damit der Diffusionsstrom und damit weiter der Gesamtstrom bei Flußbelastung werden erst in sehr indirekter Weise von der Störstellenverteilung beeinflußt.

[19] Geht man zu weiter in den Halbleiter hinein liegenden Schichten über, so steigen zwar sehr bald der Diffusionsstrom und der (auch bei nicht allzu extremen Flußbelastungen in der Randschicht noch in Sperrichtung fließende) Feldstrom rapide an und bewirken unter annähernder gegenseitiger Kompensation eine boltzmannähnliche Verteilung der Defektelektronen. Hierfür muß aber die Defektelektronendichte um mehrere Zehnerpotenzen gestiegen sein, denn der andere Faktor des Feldstromes, die Feldstärke, sinkt ja sogar — wenn auch langsam — mit der Entfernung von der Deckelektrode. Wegen ihrer bereits erhöhten Defektelektronendichte tragen diese Schichten also nichts mehr zum Widerstandsintegral $\int dx / e\, b\, n_{\oplus}(x)$ bei, so daß Kennlinie und differentieller Widerstand auch im Flußgebiet von solchen Schichten bestimmt werden, in denen der Strom im wesentlichen als Diffusionsstrom geführt wird. Das gilt natürlich nur so lange, bis mit einer weiter steigenden Flußbelastung der Bahnwiderstand das Bild beherrscht.

Elektronenstreuung und Bildentstehung im Übermikroskop*

Von Bodo v. Borries

Aus dem Werner-Werk M der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt

(Z. Naturforschg. 4 a, 51—70 [1949]; eingegangen am 27. Februar 1948)

Aus der Intensitätsverteilung einfach *elastisch* gestreuter Elektronen folgt, daß praktisch alle Elektronen, wenn sie überhaupt einmal einen elastischen Stoß erhalten haben, schon außerhalb des bilderzeugenden Strahls verlaufen. Als *Aufhellungsdicke* wird diejenige Objektmassendicke bezeichnet, welche *im Mittel* jedes Elektron des Primärstrahls *einmal* zur elastischen Streuung bringt, so daß nach Durchlaufen der Aufhellungsdicke noch der $1/e$-te Teil ($= 36{,}8\,\%$) *ohne* elastische Streuung verblieben ist. Die Aufhellungsdicke wird als Funktion der Strahlspannung für die verschiedenen Objektsubstanzen berechnet und dargestellt; sie gibt mit guter Näherung diejenige Objektdicke an, die im Übermikroskop noch aufgehellt und mit gutem Auflösungsvermögen abgebildet wird.

Bei den einfach *unelastisch* gestreuten Elektronen kann man zwei Anteile unterscheiden: der eine Anteil wird ebenfalls verhältnismäßig weit abgestreut, so daß er zu einer weiteren Schwächung des bilderzeugenden Kernstrahls führt; der andere Anteil wird nur sehr wenig gestreut, so daß er im Kernstrahl verbleibt, diesen verbreitert und chromatisch inhomogen macht. Als *Bremsdicke* wird diejenige Massendicke des Objekts bezeichnet, die *im Mittel* jedes Elektron des Primärstrahls *einmal* zu unelastischer Streuung bringt. Die Bremsdicke wird ebenfalls für eine Anzahl von Streusubstanzen und als Funktion der Strahlspannung berechnet. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die Aufhellungsdicke und im wesentlichen von der diamagnetischen Suszeptibilität abhängig. Für ein Beispiel wird die Intensitätsverteilung des durch verschieden dicke Objektschichten gegangenen Strahls nach Richtung und Geschwindigkeit quantitativ aufgezeichnet. Die sich daraus für die Deutung der Bildentstehung ergebenden Folgerungen werden diskutiert.

In der Übermikroskopie durchdringt ein nahezu paralleler Elektronenstrahl praktisch einheitlicher Geschwindigkeit eine dünne Materieschicht, das Objekt. Dabei wird einerseits das Objekt beeinflußt, andererseits der Strahl modifiziert. Das Objekt nimmt Leistung und elektrische Ladung auf, wobei es erwärmt und ionisiert wird. Das Ausmaß dieser Wirkungen, die im allgemeinen unerwünschte Nebeneffekte der elektronischen Abbildungsmethode sind, hat der Verf. in einer Veröffentlichungsreihe über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop eingehender unter-

* VII. Mitt. über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop.

Dieses Ergebnis läßt sich auf folgende Weise dem Verständnis näher bringen: Bei Flußbelastung wird der Gesamtstrom in der unmittelbaren Nachbarschaft der Deckelektrode praktisch als reiner Diffusionsstrom geführt[19]. Inhomogenitäten der Störstellenverteilung haben zunächst einmal Einfluß auf die Raumladung, damit auf die Feldstärke und damit schließlich auf den Feldstrom. Das Defektelektronengefälle und damit der Diffusionsstrom und damit weiter der Gesamtstrom bei Flußbelastung werden erst in sehr indirekter Weise von der Störstellenverteilung beeinflußt.

[19] Geht man zu weiter in den Halbleiter hinein liegenden Schichten über, so steigen zwar sehr bald der Diffusionsstrom und der (auch bei nicht allzu extremen Flußbelastungen in der Randschicht noch in Sperrichtung fließende) Feldstrom rapide an und bewirken unter annähernder gegenseitiger Kompensation eine boltzmannähnliche Verteilung der Defektelektronen. Hierfür muß aber die Defektelektronendichte um mehrere Zehnerpotenzen gestiegen sein, denn der andere Faktor des Feldstromes, die Feldstärke, sinkt ja sogar — wenn auch langsam — mit der Entfernung von der Deckelektrode. Wegen ihrer bereits erhöhten Defektelektronendichte tragen diese Schichten also nichts mehr zum Widerstandsintegral $\int dx / e\, b\, n_{\oplus}(x)$ bei, so daß Kennlinie und differentieller Widerstand auch im Flußgebiet von solchen Schichten bestimmt werden, in denen der Strom im wesentlichen als Diffusionsstrom geführt wird. Das gilt natürlich nur so lange, bis mit einer weiter steigenden Flußbelastung der Bahnwiderstand das Bild beherrscht.

Elektronenstreuung und Bildentstehung im Übermikroskop*

Von Bodo v. Borries

Aus dem Werner-Werk M der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt

(Z. Naturforschg. 4 a, 51—70 [1949]; eingegangen am 27. Februar 1948)

Aus der Intensitätsverteilung einfach *elastisch* gestreuter Elektronen folgt, daß praktisch alle Elektronen, wenn sie überhaupt einmal einen elastischen Stoß erhalten haben, schon außerhalb des bilderzeugenden Strahls verlaufen. Als *Aufhellungsdicke* wird diejenige Objektmassendicke bezeichnet, welche *im Mittel* jedes Elektron des Primärstrahls *einmal* zur elastischen Streuung bringt, so daß nach Durchlaufen der Aufhellungsdicke noch der $1/e$-te Teil ($= 36{,}8\,\%$) *ohne* elastische Streuung verblieben ist. Die Aufhellungsdicke wird als Funktion der Strahlspannung für die verschiedenen Objektsubstanzen berechnet und dargestellt; sie gibt mit guter Näherung diejenige Objektdicke an, die im Übermikroskop noch aufgehellt und mit gutem Auflösungsvermögen abgebildet wird.

Bei den einfach *unelastisch* gestreuten Elektronen kann man zwei Anteile unterscheiden: der eine Anteil wird ebenfalls verhältnismäßig weit abgestreut, so daß er zu einer weiteren Schwächung des bilderzeugenden Kernstrahls führt; der andere Anteil wird nur sehr wenig gestreut, so daß er im Kernstrahl verbleibt, diesen verbreitert und chromatisch inhomogen macht. Als *Bremsdicke* wird diejenige Massendicke des Objekts bezeichnet, die *im Mittel* jedes Elektron des Primärstrahls *einmal* zu unelastischer Streuung bringt. Die Bremsdicke wird ebenfalls für eine Anzahl von Streusubstanzen und als Funktion der Strahlspannung berechnet. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die Aufhellungsdicke und im wesentlichen von der diamagnetischen Suszeptibilität abhängig. Für ein Beispiel wird die Intensitätsverteilung des durch verschieden dicke Objektschichten gegangenen Strahls nach Richtung und Geschwindigkeit quantitativ aufgezeichnet. Die sich daraus für die Deutung der Bildentstehung ergebenden Folgerungen werden diskutiert.

In der Übermikroskopie durchdringt ein nahezu paralleler Elektronenstrahl praktisch einheitlicher Geschwindigkeit eine dünne Materieschicht, das Objekt. Dabei wird einerseits das Objekt beeinflußt, andererseits der Strahl modifiziert. Das Objekt nimmt Leistung und elektrische Ladung auf, wobei es erwärmt und ionisiert wird. Das Ausmaß dieser Wirkungen, die im allgemeinen unerwünschte Nebeneffekte der elektronischen Abbildungsmethode sind, hat der Verf. in einer Veröffentlichungsreihe über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop eingehender unter-

* VII. Mitt. über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop.

sucht und ihre Bedeutung umrissen[1]. Die Wirkung des Objekts auf den Abbildungsstrahl, die eine Zerstreuung sowie Einbuße an Geschwindigkeit und Intensität zur Folge hat, ist dagegen eine notwendige Voraussetzung für die Bildentstehung und soll in diesem Zusammenhange Gegenstand der Betrachtung in der vorliegenden Arbeit sein.

Wie sich herausstellen wird, werden im Übermikroskop nur solche Schichtdicken merklich aufgehellt und mit gutem Auflösungsvermögen dargestellt, die so dünn sind, daß die Strahlelektronen im Mittel nur je einige wenige Streuprozesse erlitten haben. Die Verhältnisse werden also wesentlich beherrscht durch die Gesetze, die für einen einzelnen Streuakt gelten. Daher soll zunächst die Streuwirkung des Einzelatoms betrachtet werden. Dann ist zu untersuchen, welche Strahlungscharakteristik jenseits eines massebehafteten Objektpunkts nach Richtung, Intensität und Geschwindigkeit infolge der elastischen und unelastischen Streuprozesse vorliegt. Schließlich soll aus der Kenntnis der Strahlungscharakteristik ein Beitrag zu den Fragen der Kontrastentstehung und der Durchdringungsgrenze geleistet werden.

Eine verständnisvolle Deutung des übermikroskopischen Bildes ist um so eher möglich, je besser die Anschauung des Betrachters von den Einflüssen ist, denen der bilderzeugende Strahl beim Passieren des Objekts unterliegt. An der Klärung dieser Fragen dürfte daher nicht nur der theoretische Elektronenoptiker interessiert sein, sondern ebenso jeder, der mit dem Übermikroskop arbeitet, auf welchem Fachgebiet er auch tätig sein möge. Aus diesem Grunde hat sich der Verf. mit der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, neben der Untersuchung der Verhältnisse auch eine anschauliche Darstellung der Ergebnisse zu bringen. Es wurden daher zahlreiche Abbildungen, in denen die Abhängigkeiten quantitativ dargestellt sind, entworfen und berechnet; sie sollen auch dem physikalisch weniger geschulten Leser ein Gefühl für die in Frage stehenden Größen und Größenverhältnisse vermitteln.

1. Elektronenstreuung am Einzelatom

Das betrachtete Atom, welches sich in der Bahn unseres nahezu parallelen Strahls schneller Elektronen befinden möge, besteht aus dem positiv geladenen Kern, der bei einem Durchmesser von nur etwa 10^{-12} bis 10^{-13} cm praktisch die gesamte Masse des Atoms enthält, und der Elektronenhülle. Der von letzterer erfüllte Raum, das Atomvolumen, hat einen Durchmesser von wenigen 10^{-8} cm ($= 1$ Å). Da der Durchmesser jedes einzelnen Elektrons einige 10^{-13} cm beträgt und nur von gleicher Größenordnung wie der Kern ist, handelt es sich bei dem Atom also um ein locker gebautes, im wesentlichen aus massefreiem Raum bestehendes Gebilde. Es ist daher verständlich, daß die schnellen Elektronen des Strahls das Atom zu durchdringen vermögen. Sie geraten dabei in die von den geladenen Korpuskeln — positiven Kernen und negativen Elektronen — ausgehenden elektrischen Felder, deren Wirkungen sie um so stärker unterliegen, je länger sie im Atom verweilen, d. h. je langsamer sie sind. Alle Einflüsse, die eine durchsetzte materielle Schicht auf den Elektronenstrahl ausübt, nehmen daher (abgesehen von extrem langsamen Elektronen) mit steigender Voltgeschwindigkeit U des Strahles ab.

Die bei der Durchquerung des Atoms auftretenden Vorgänge können zunächst nach den klassischen Vorstellungen als gegenseitige Stöße bewegter, geladener Korpuskeln aufeinander behandelt werden. Wo notwendig, können dann quantenmechanische Korrekturen angebracht werden. Als ablenkende Teilchen kommen für die Strahlelektronen die Atomkerne und die Atomelektronen in Betracht.

Der Atomkern hat die Masse $A M_0$ (A = Atomgewicht, M_0 = Elementarmasse = $1{,}660 \cdot 10^{-24}$ g) und die positive Ladung Ze (Z = Ordnungszahl, e = Elementarladung = $1{,}601 \cdot 10^{-19}$ Coulomb). Da die Masse selbst des Wasserstoffkernes bereits 1835-mal größer ist als die des Elektrons, bleibt der Atomkern beim Stoß gegenüber dem bewegten Strahlelektron praktisch in Ruhe. Das Elektron gibt dann keine Energie an den Atomkern ab, sondern verläßt das Atom nach der Durchquerung mit unveränderter Geschwindigkeit, aber veränderter Richtung. Man bezeichnet daher die *Streuung am Kern* als *elastische Streuung*. Das gestreute Elektron beschreibt, aus dem Unendlichen kommend, die Bahn eines Hyperbelastes, in

[1] B. v. Borries, Die energetischen Daten und Grenzen der Übermikroskopie, VI. Mitt. über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop, Optik 3, 321—377, 389—412 [1948]; dort Zitate der I.—V. Mitt.

dessen innerem Brennpunkt der Atomkern sitzt. Der Winkel ϑ, um den die Elektronenbahn abgeknickt wird, ist dabei um so größer, je näher das Elektron am Kern vorbeifährt, je kleiner also

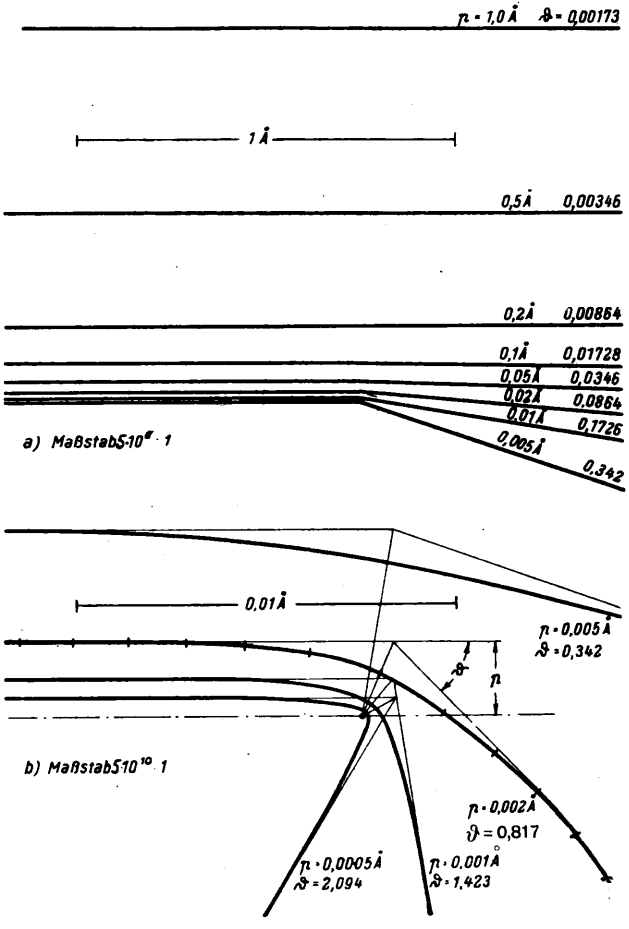


Abb. 1. Streuung von 50 kV schnellen Elektronen an einem Kohlenstoffkern. $U = 50000$ V; $v = 1{,}326 \cdot 10^{10}$ cm/sec; $Z = 6$. Vgl. Gl. (1). Die Marken an der Bahn $p = 0{,}002$ Å kennzeichnen Zeitintervalle von je 10^{-21} sec. Der Abstand bis zum nächsten Kohlenstoffkern beträgt im Maßstab der Abb. 1a etwa 10 cm, im Maßstab der Abb. 1b etwa 10 m. Die relativistische Korrektur ist nicht berücksichtigt.

der Zielabstand p, d. h. das Lot vom Kern auf die ursprüngliche Elektronenbahn ist.

$$\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{e}{m v^2}\,\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 p} = 7{,}2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{V\,cm}\,\frac{Z}{Up}\,. \quad (1)$$

In Abb. 1 sind die sich für 50000 V-Elektronen bei Kohlenstoff ($Z = 6$) als Streuatom ergebenden Verhältnisse maßstäblich für eine Reihe von p-Werten dargestellt (ohne Berücksichtigung der relativistischen Korrektur). Man erkennt, daß die schnellen Elektronen eine beträchtliche Ablenkung nur erfahren, wenn der Zielabstand p sehr klein gegen den Atomdurchmesser ist. Da aber die Abstände der Atomkerne voneinander in festen Körpern nach mehreren Å messen, müssen Zielabstände unter $p = 0{,}01$ Å ($\vartheta = 0{,}173$ in unserem Beispiel) sehr selten bleiben. Im allgemeinen wird es sich also beim Elementarakt um kleine Ablenkungen handeln; wenn man sich nur für die Hauptmenge der beeinflußten Elektronen interessiert, genügt es daher, die Betrachtung auf die kleinen Winkel zu beschränken. — Eine der in Abb. 1 gezeichneten Bahnen (für $p = 0{,}002$ Å) ist mit Zeitmarkierungen versehen, die je ein Intervall von 10^{-21} sec kennzeichnen. Man ersieht daraus, daß sich der Stoß in außerordentlich kurzer Zeit vollzieht und daß die Geschwindigkeit des Strahlelektrons innerhalb des Atoms infolge der Beschleunigung im Anziehungsfelde des Kerns vorübergehend zu einem Maximum am Punkt größter Kernnähe anwächst, um dann in symmetrischer Weise wieder abzufallen. Die kinetische Energie ist in unserem Beispiel beim Eintritt des Elektrons in das Bild bereits auf das 1,18-fache, am Scheitelpunkt der Hyperbel auf das 2,38-fache des ursprünglichen Werts eU erhöht.

Die Streuung der Strahlelektronen an den Atomelektronen ist insofern komplizierter, als hier ein Teil der Energie des stoßenden Elektrons auf das (abgesehen von der Massenkorrektur) gleich schwere Atomelektron übertragen wird. Das streuende Elektron kann als ursprünglich ruhend angesehen werden, da seine Geschwindigkeit innerhalb des Atoms gegenüber der von schnellen Strahlelektronen klein ist. Das streuende Atomelektron nimmt bei Annäherung des Strahlelektrons Bewegungsenergie auf und behält diese auch nach dessen Vorbeifahren bei. Die Verhältnisse sind in Abb. 2 für 50000 V-Elektronen maßstäblich (jedoch ohne Berücksichtigung der relativistischen Korrektur) dargestellt. Die Ablenkung ϑ der Bahn des stoßenden Elektrons ist

$$\operatorname{tg}\vartheta = 2\,\frac{e}{m v^2}\,\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 p} = 14{,}4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{V\,cm}\,\frac{1}{Up}\,. \quad (2)$$

Die Bahn des gestoßenen Elektrons bildet mit der des stoßenden nach Beendigung des Vorgangs einen rechten Winkel. (Bei großer Strahl-

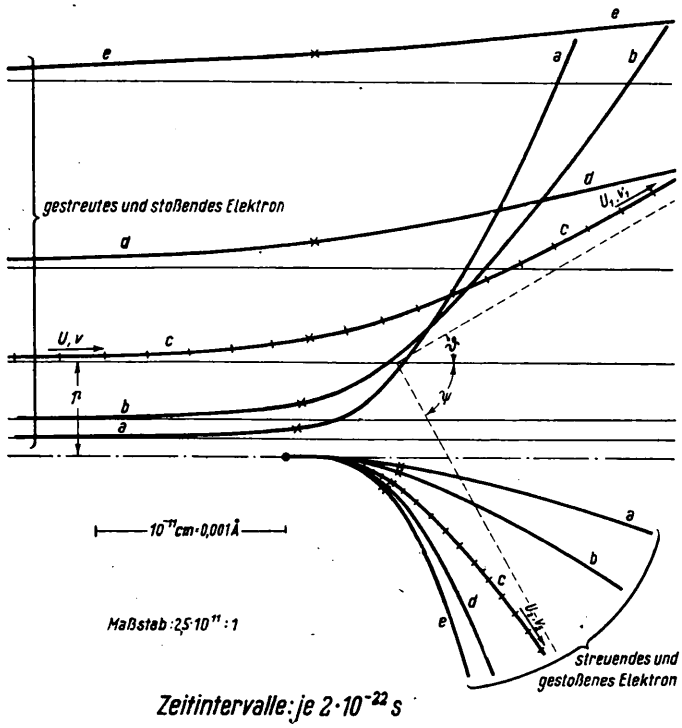


Abb. 2. Streuung von 50 kV schnellen Elektronen an einem Atomelektron. $U = 50000$ V; $v = 1{,}326 \cdot 10^{10}$ cm/sec; $\vartheta + \psi = 90°$. Vgl. Gl. (2).

Kurven			a	b	c	d	e
Zielabstand p		cm	10^{-12}	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	10^{-11}	$2 \cdot 10^{-11}$
Gestreutes und stoßendes Elektron	Streuwinkel	°	70,9	55,3	30,0	16,1	8,2
	Voltgeschw.	V	5370	16280	37500	46170	48980
	Geschwindigkeit	10^{10} cm/sec	0,434	0,756	1,148	1,274	1,313
Streuendes und gestoßenes Elektron	Streuwinkel	°	19,1	34,7	60,0	73,9	81,8
	Voltgeschw.	V	44630	33720	12500	3830	1020
	Geschwindigkeit	10^{10} cm/sec.	1,252	1,089	0,663	0,367	0,189

Die schrägen Kreuze auf den Bahnen markieren die Stellen, an denen die beiden Elektronen ihren kleinsten gegenseitigen Abstand haben. Die Marken an den Bahnen c kennzeichnen Zeitintervalle von je $2 \cdot 10^{-22}$ sec. Der Abstand bis zum nächsten Atomelektron beträgt im Maßstab der Abb. 2 im Mittel etwa 20 m. Die relativistische Korrektur ist nicht berücksichtigt.

geschwindigkeit ist der Winkel infolge der relativistischen Korrektur kleiner.) Man erkennt, daß bei der Streuung am Atomelektron rückläufige Bahnen nicht möglich sind. Bei großen Zielabständen p wird das stoßende Strahlelektron nur wenig abgelenkt und verlangsamt, während das gestoßene Atomelektron stark seitlich mit kleiner Geschwindigkeit abgelenkt wird. Bei kleinen Zielabständen vertauschen sich die Rollen: Das gestoßene Elektron fliegt fast in der Richtung und fast mit der Energie des stoßenden weiter, wohingegen dieses mit kleiner Geschwindigkeit stark seitlich abgelenkt wird. Im Grenzfall des zentralen Stoßes ($p = 0$) kommt das Strahlelektron zur Ruhe, und das Atomelektron fliegt mit dessen Geschwindigkeit geradlinig weiter. Da dem Elektron die Individualität mangelt, kann man mit keinem Experiment zwischen gestoßenem und stoßendem Elektron unterscheiden.

An der in Abb. 2 an Bahn c angebrachten Zeitmarkierung kann man erkennen, wie das stoßende Elektron allmählich verzögert wird, während es durch die elektrostatische Abstoßung Energie auf das gestoßene Elektron überträgt, so daß dieses, wie es ebenfalls die Zeitmarkierung zeigt, allmählich beschleunigt wird. Während des Ablenkungsvorganges ist ein beträchtlicher Teil der ursprünglich rein kinetischen Energie des Strahlelektrons in potentielle Energie des elektrischen Feldes umgewandelt, und zwar beim Elektron c in Abb. 2 am Eintritt in das Bild schon 14 % und an der Stelle kleinsten Abstandes beider Elektronen (schräge Kreuze auf den Bahnen) 33 %.

Die Abb. 2 zeigt, daß einigermaßen energiereiche Streuelektronen nur bei sehr, sehr kleinen Abständen p vom streuenden Elektron wesentliche Ablenkungen erleiden. In unserem Beispiel sind Ablenkungen $\vartheta > 0{,}1$ erst möglich, wenn $p < 3 \cdot 10^{-11}$ cm wird. Die Energie U_2, die auf das gestoßene Elektron übertragen wird, ist

$$\frac{U_2}{U} = \frac{1}{1 + \operatorname{ctg}^2 \vartheta} \,. \tag{3}$$

Bei kleinen Winkeln ϑ wird hieraus

$$\frac{U_2}{U} = \operatorname{tg}^2 \vartheta \,. \tag{4}$$

Dahingegen ist die Energieeinbuße bei der Streuung am Kern für kleine Winkel ϑ

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{m}{M} \operatorname{tg}^2 \vartheta = \frac{1}{1835\,A} \operatorname{tg}^2 \vartheta \,, \tag{4a}$$

also entscheidend kleiner als bei Streuung am Elektron, wie oben schon erwähnt.

Der Maßstab der Abb. 2 wurde zur Darstellung der Bahnen so hoch gewählt, daß das Elektron in der Größe gezeichnet werden konnte, die ihm bei korpuskularer Betrachtung tatsächlich zukommt. Da die mittleren Abstände der Atomelektronen in festen Körpern 0,6 bis 1,2 Å betragen und damit gegen diese Strecken p, welche größere ϑ verursachen, sehr groß sind, gilt ebenso wie für die Streuung an Kernen, daß die wesentliche Intensität in kleine Winkel gestreut wird.

Nach den bisher entwickelten Vorstellungen müßte die streuende Wirkung der Atomkerne und Atomelektronen mit steigendem p zwar unbegrenzt abnehmen, aber doch nicht ganz verschwinden. Jedes Strahlelektron müßte beim Durchdringen einer Materieschicht daher der summierenden Einwirkung aller Ladungsträger unterliegen, und kein Strahlelektron dürfte unbeeinflußt bleiben. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber nicht so. Die Wirkung der positiven Kernladungen ist nämlich nach außen mit steigendem Abstand durch die negative Raumladung der Hüllenelektronen mehr und mehr abgeschirmt, so daß nicht mehr die volle Ladung Ze des Kerns die Elektronen des Strahls beeinflußt. Auch die Atomelektronen können den in größerer Entfernung vorbeifliegenden Strahlelektronen keine Energie entziehen, da sie in Wirklichkeit nicht frei, sondern mit gewissen Schwingungszuständen im Atom gebunden sind. Wenn die Dauer der Beeinflussung durch das Strahlelektron groß ist gegen die Schwingungsdauer der Atomelektronen, was bei großen Zielabständen p zutrifft, so nimmt das Atomelektron keine Energie auf, sondern weicht gewissermaßen elastisch aus. So ist also sowohl die Wirkung der Kerne als die der Hüllenelektronen auf einen begrenzten Raum beschränkt, wie die strenge Behandlung des Problems mit Hilfe der Wellenmechanik ergibt. Wir können uns diesen Sachverhalt folgendermaßen vorstellen, wie es die Abb. 3 maßstäblich darstellt: Die parallele Elektronenstrahlung, die ein Atom, z. B. ein Kohlenstoffatom, trifft, durchsetzt Teile des Atoms, ohne eine Beeinflussung zu erleiden. Der Teil aber, der auf den sogen. Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung (in Abb. 3 durch dicken, waagerechten Querstrich gekennzeichnet) trifft, wird elastisch gestreut, und zwar um umso größere Winkel, je näher die Bahn am Kern vorbeiführt. Den elastischen Wirkungsquerschnitt darf man sich, wie in Abb. 3 gezeichnet, als um den Kern gruppiert vorstellen. Ein entsprechendes Gebiet, der Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung, das in Abb. 3 durch einen unterbrochen gezeichneten,

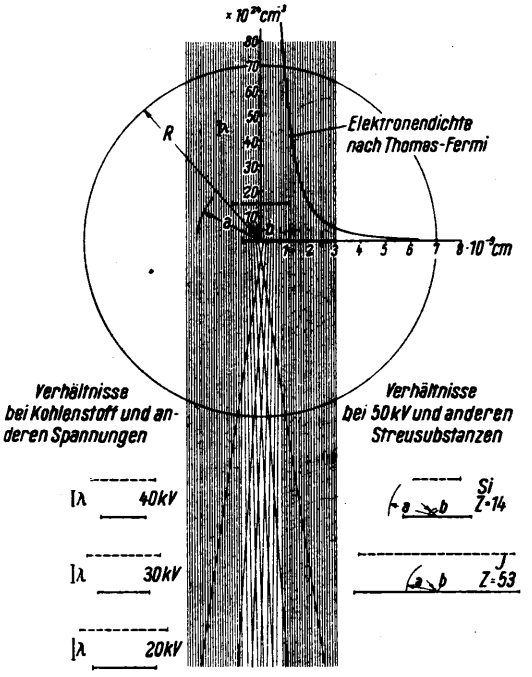


Abb. 3. Zur Streuung schneller Elektronen am Einzelatom. Die Darstellung gilt für Kohlenstoff ($Z = 6$) als streuendes Atom und eine Voltgeschwindigkeit von $U = 50000$ V. Die relativistische Korrektur ist vernachlässigt. Von den einfallenden Elektronenstrahlen ist der Einfachheit halber nur ein mittleres Bündel gezeichnet. Die elastische Streuung ist dargestellt dadurch, daß die auf den elastischen Streuquerschnitt fallenden Strahlen abgeknickt gezeichnet sind. Die unelastische Streuung ist nur durch den unelastischen Streuquerschnitt angedeutet.

λ Wellenlänge der einfallenden Elektronenstrahlen; R ungefährer Atomradius; a Fermische Längeneinheit für elastische Streuung; b Heisenbergsche Längeneinheit für unelastische Streuung; ——— Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung; ·---· Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung.

Zum Vergleich sind links unten die Wirkungsquerschnitte des Kohlenstoffatoms bei anderen Voltgeschwindigkeiten, rechts unten die Wirkungsquerschnitte von Silicium und Jod bei gleicher Voltgeschwindigkeit dargestellt. Die elastischen Querschnitte sind nach (9) mit (23), die unelastischen nach (9) mit (36) berechnet.

dicken Querstrich dargestellt ist, gibt an, welcher Anteil der auftreffenden Strahlung unelastisch gestreut wird. Indessen ist hier eine Zuordnung von bestimmten Streuwinkeln zu bestimmten Gebieten des Atoms nicht möglich, da streuende Elektronen überall im Atom angetroffen werden. Auch muß

man sich den Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung nicht so, wie in Abb. 3 gezeichnet, in Kernnähe konzentriert, sondern über das ganze Atom verschmiert vorstellen. In der Mitte ist die Dichte, aber auch die Bindungsstärke der Elektronen, am höchsten. Rechts oben in Abb. 3 ist die Elektronendichte nach Thomas-Fermi als Funktion des Atomradius aufgetragen. Nützlich ist es, sich demgegenüber die Dichte der Strahlelektronen klarzumachen. So beträgt diese bei einer Objektbestrahlung, wie sie zur Herstellung eines 40000-fach vergrößerten Bildes ausreichender Helligkeit (0,5 Apostilb) mit 50 kV-Elektronen erforderlich ist, etwa 10^7 Elektronen je cm³. Im gezeichneten Atomvolumen befinden sich demnach im Mittel nur etwa $2 \cdot 10^{-17}$ Elektronen. Das heißt, daß die Zeit, während welcher *keine* Strahlelektronen im Atomvolumen sind, $5 \cdot 10^{16}$-mal so lang ist als die Zeit, während welcher Strahlelektronen im Atomvolumen verweilen. Die Dichte der Atomelektronen ist also ungeheuer viel größer als die der Strahlelektronen.

Die Wirkungsquerschnitte für elastische und unelastische Streuung wachsen beim gleichen Atom mit fallender Voltgeschwindigkeit der zu streuenden Elektronen, wie in Abb. 3 unten links anschaulich dargestellt ist. Ferner wächst der elastische Streuquerschnitt bei gleicher Spannung mit steigender Ordnungszahl Z, während der unelastische Wirkungsquerschnitt mit einer speziellen Materialeigenschaft des Streuers, der diamagnetischen Suszeptibilität, zunimmt (vgl. Abb. 3, rechts unten).

2. Die Winkelverteilung der elastischen Streuung

Um uns den in der Übermikroskopie vorliegenden Verhältnissen zu nähern, wollen wir jetzt eine dünne Materieschicht betrachten, die die Dicke x und das spezifische Gewicht γ hat; ihre Massendicke beträgt damit γx. Wir wollen nun sehen, wie die Streustrahlung über den Raumwinkel verteilt ist, d. h. welche Intensitäten sich hinter der Streuschicht ergeben in einem solchen Abstand, der groß gegen das bestrahlte Gebiet ist. Zu einer ersten Übersicht kommen wir bereits, wenn wir zunächst nur die elastische Streuung betrachten. Die sich damit ergebende Anschauung von der übermikroskopischen Bildentstehung wollen wir dann später durch zusätzliche Berücksichtigung der unelastischen Streuung verfeinern.

Die Intensitätsverteilung beschreiben wir nach Abb. 4 in folgender Weise. Es mögen N_0 Elektronen auftreffen; von diesen wird ein kleiner Anteil dN in das Raumwinkelelement $d\Omega = d\vartheta\, d\varphi \cdot \sin\vartheta$ gestreut. Der Quotient $\frac{d(N/N_0)}{d\Omega}$ ist daher ein Maß für die Streuintensität in der um den Winkel ϑ gegen die Achse geneigten Richtung. Man kann alle Elektronen, die bei verschiedenem φ um den

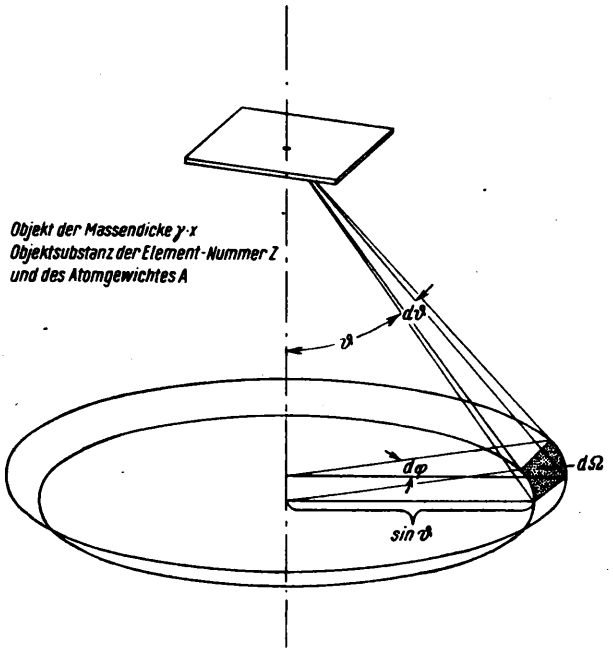


Abb. 4. Zur Streuung von Elektronenstrahlen an einer dünnen Materieschicht. ϑ Streuwinkel; $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ = Raumwinkelelement.

gleichen Winkel ϑ abgestreut sind, die sich also innerhalb des Kegelmantels der Apertur ϑ und der Dicke $d\vartheta$ befinden, zusammenfassen und erhält dann

$$\frac{d(N/N_0)}{d\vartheta} = 2\pi \sin\vartheta \frac{d(N/N_0)}{d\Omega}. \qquad (5)$$

Durch Integration über ϑ gewinnt man schließlich den Anteil N/N_0, der sich in dem Kegel der Apertur ϑ befindet, der also um Winkel kleiner als ϑ gestreut ist. Erstreckt man die Integration über alle ϑ, so erhält man den insgesamt von der betr. Schicht abgestreuten Anteil N_{ges}/N_0. Der Anteil $1 - N_{ges}/N_0$ ist dann ungestreut geblieben und dementsprechend geradlinig weiter geflogen. Da die wesentliche Intensität, wie wir oben sahen, innerhalb kleiner Winkel gestreut ist, können wir

für die Zwecke der Übermikroskopie $\sin\vartheta = \vartheta = \operatorname{tg}\vartheta$ schreiben und die Integration von 0 bis ∞ erstrecken.

Wir wollen nun anschreiben, wie die hier betrachteten Größen mit den im vorigen Abschnitt behandelten Größen des Wirkungsquerschnitts des Einzelatoms zusammenhängen. Es möge σ denjenigen Wirkungsquerschnitt bezeichnen, innerhalb dessen auftreffende Elektronen um Winkel $> \vartheta$ abgestreut werden. σ' sei der totale Streuquerschnitt, innerhalb dessen auftretende Elektronen um Winkel > 0 gestreut werden. Diese Größe war in Abb. 3 eingezeichnet. Dann gilt:

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = -\frac{d\sigma}{d\Omega}\,\frac{\gamma\,x}{A\,M_0}\,, \tag{6}$$

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\vartheta} = -\frac{d\sigma}{d\vartheta}\,\frac{\gamma\,x}{A\,M_0}\,, \tag{7}$$

$$\frac{N}{N_0} = (\sigma' - \sigma)\,\frac{\gamma\,x}{A\,M_0}\,, \tag{8}$$

$$\frac{N_{ges}}{N_0} = \sigma'\,\frac{\gamma\,x}{A\,M_0}\,. \tag{9}$$

Der Faktor $\gamma\,x/A\,M_0$ bezeichnet dabei die Anzahl der Atome, die in 1 cm² der Streuschicht vorhanden sind. Bei den Beziehungen (6) bis (9) ist vorausgesetzt, daß sich die Wirkungsquerschnitte der in der Schicht vorhandenen Atome unabhängig voneinander überlagern. Diese Voraussetzung trifft sicher nicht zu für kristalline Körper, wo sich durch Interferenz der an den regelmäßig angeordneten Atomen gestreuten Elektronenwellen Beugungseffekte einstellen. Es ist ja auch aus der praktischen Übermikroskopie bekannt, daß sich bei der Abbildung von kristallinen Stoffen keine Zuordnung von Bildhelligkeit zu Objektdicke angeben läßt, weil die vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls zum Gitter abhängige Beugung gegenüber der dickenabhängigen Streuung überwiegt. Solche Beugungseffekte (Schillern) werden bei amorphen Objekten, insbesondere solcher biologischer Herkunft, nicht beobachtet. Es wird daher angenommen, daß hier eine genügend unregelmäßige Anordnung der Atome vorliegt, so daß Interferenzeffekte gegenüber statistisch überlagerter Streuung zurücktreten. Die folgenden Betrachtungen über die elastische Streuung beschränken sich daher auf solche amorphen Objekte.

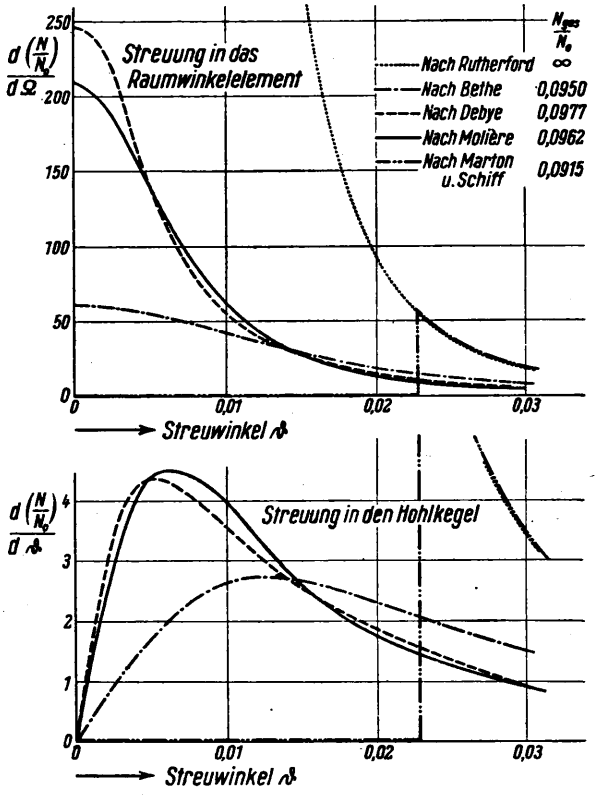


Abb. 5. Verteilung einfach elastisch gestreuter Elektronen, berechnet nach verschiedenen Formeln. Streusubstanz: Kohlenstoff, $Z = 6$; Strahlspannung $U = 50\,000$ V. Die relativistische Korrektur ist nicht berücksichtigt. Die Ordinaten geben die Intensitäten an, die bei einer Streuschicht der Dicke $\gamma\,x = 10^{-6}$ g/cm² entstehen würden, wenn alle Elektronen, die überhaupt gestreut werden, nur *einmal* gestreut würden. Berechnet nach den Gl. (11) bis (23).

Die erste Formel für die Streuverteilung hat ohne Berücksichtigung der Kernabschirmung nach den klassischen Stoßgesetzen Rutherford aufgestellt. Diese Beziehung geht aus Gl. (1) hervor und lautet, ohne Berücksichtigung der relativistischen Korrektur,

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = \frac{1}{4}\left(\frac{e}{m\,v^2}\right)^2\left(\frac{e}{4\,\pi\,\varepsilon_0}\right)^2\frac{Z^2}{A\,M_0}\,\gamma\,x\,\frac{1}{\sin^4\vartheta/2} = 7{,}80\cdot 10^3\,\frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\,\frac{1}{\sin^4\vartheta/2}\,. \tag{10}$$

Wie man sieht, wächst hiernach die Streuintensität für $\vartheta = 0$ über alle Grenzen, weil beim unabgeschirmten Kern auch noch sehr weit entfernt vorbeifliegende Elektronen der Streuung unterliegen würden. Die Inte-

gration von (7) ist daher nach dieser Formel nicht ausführbar, sie liefert eine unendliche Gesamtzahl der gestreuten Elektronen. Aus diesem Grunde können wir die Rutherford-Formel für die Übermikroskopie nicht benutzen. Es sind aber mehrere Verbesserungen dieser Formel bekannt geworden, die alle in verschiedener Weise die Abschirmung des Kerns durch die Hüllenelektronen berücksichtigen. Wir wollen diese Formeln anschreiben und haben sie, um einen Vergleich zu ermöglichen, in Abb. 5 für ein bestimmtes Beispiel — Kohlenstoff bei 50000 V — nebeneinander quantitativ aufgezeichnet.

Nach Bethe[2]:

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = 7{,}80\cdot 10^{9}\ \frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\,\frac{1}{(\sin^2\vartheta/2+\alpha^2)^2}\,, \tag{11}$$

$$\alpha^2 = 1{,}25\cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}}\cdot\lambda^2 Z^{2/3}\,, \tag{12}$$

$$\frac{N}{N_0} = 7{,}80\cdot 10^{9}\ \frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\,\frac{4\pi}{\alpha^2}\left(1-\frac{4\,\alpha^2}{\vartheta^2+4\,\alpha^2}\right), \tag{13}$$

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 7{,}80\cdot 10^{9}\ \frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\,\frac{4\pi}{\alpha^2} = 0{,}522\cdot 10^{10}\ \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{4/3}}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U}\,. \tag{14}$$

Nach Debye[3]:

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = 0{,}410\cdot 10^{8}\ \frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{2/3}}{A}\,\gamma\,x\,\frac{(1-F_{(u)})^2}{u^4}\,, \tag{15}$$

$$u = \frac{2{,}935\cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}}{\lambda}\cdot\frac{\vartheta}{Z^{1/3}}\,, \tag{16}$$

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 0{,}447\cdot 10^{10}\ \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{4/3}}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U}\int_0^{\infty}\frac{(1-F_{(u)})^2}{u^3}\,du = 0{,}536\cdot 10^{10}\ \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{4/3}}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U}\,. \tag{17}$$

Die Größe $F_{(u)}$ ist der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen und bei Debye tabuliert.

Nach Marton und Schiff[4] (vgl. auch Anm. 5):

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = 0 \qquad \text{für } \vartheta < \vartheta_1 = 2{,}81\ \mathrm{V^{1/2}}\cdot\frac{Z^{1/3}}{\sqrt{U}}\,, \tag{18}$$

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = 7{,}80\cdot 10^{9}\ \frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\,\frac{1}{\sin^4\vartheta/2}\quad\text{(Rutherford-Kurve)}\quad\text{für } \vartheta > \vartheta_1\,, \tag{19}$$

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 7{,}84\cdot 10^{10}\ \frac{\mathrm{V^2\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^2}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U^2}\int_{\vartheta_1}^{\infty}\frac{d\vartheta}{\vartheta^3} = 0{,}497\cdot 10^{10}\ \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{4/3}}{A}\,\frac{\gamma\,x}{U}\,. \tag{20}$$

Nach Molière[6]:

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = 0{,}408\cdot 10^{9}\ \frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{g}}\cdot\frac{Z^{2/3}}{A}\,\gamma\,x\left(\sum_{i=1}^{3}\frac{a_i}{b_i^2+(\vartheta/\vartheta_0)^2}\right)^2, \tag{21}$$

$i =$	1	2	3
$a_i =$	0,1	0,55	0,35
$b_i^2 =$	36	1,44	0,09

$$\vartheta_0 = \frac{\lambda\,Z^{1/3}}{2\pi\cdot 0{,}467\cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}} = 4{,}17\ \mathrm{V^{1/2}}\cdot\frac{Z^{1/3}}{\sqrt{U}}\,, \tag{22}$$

[2] H. Bethe, Ann. Physik **5**, 325 [1930].
[3] P. Debye, Ergebn. techn. Röntgenkunde **3**, 11 [1933].
[4] L. Marton u. L. I. Schiff, J. appl. Physics **12**, 759 [1941].
[5] V. K. Zworykin, G. A. Morton, E. G. Ramberg, J. Hillier u. A. W. Vance, Electron optics and the electron microscope. John Wiley & Sons, New York 1945, S. 682 ff.
[6] G. Molière, Z. Naturforschg. **2a**, 133 [1947].

$$\frac{N_{ges}}{N_0} = 0{,}447 \cdot 10^{10} \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{Z^{4/3}}{A} \frac{\gamma x}{U} \int_0^\infty (\Sigma)^2 (\vartheta/\vartheta_0)\, d\,(\vartheta/\vartheta_0) = 0{,}530 \cdot 10^{10} \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{Z^{4/3}}{A} \frac{\gamma x}{U}. \tag{23}$$

Die obigen Formeln (11) bis (23) sind, da sie nur miteinander verglichen werden sollten, in der relativistisch nicht korrigierten Form angeschrieben. Die Formeln sind sämtlich unter Benutzung des Thomas-Fermi-Modelles des Atoms abgeleitet. Daher liefern sie auch für die Gesamtstreuung N_{ges}/N_0 nahezu die gleichen Werte. Wie ein Blick auf Abb. 5 lehrt, ergibt sich aber der Verlauf der Intensität über ϑ recht verschieden. Insbesondere dürfte die Darstellung von Marton und Schiff den tatsächlichen Verhältnissen nur sehr angenähert gerecht werden. Die Rechenmethoden von Debye und Molière liefern sehr gut übereinstimmende Werte. Für die weiteren Betrachtungen wollen wir im allgemeinen mit der von Molière gegebenen Beziehung rechnen, die dann verwendbar ist, wenn der Parameter $Z/137\beta$ (β = numerische Elektronengeschwindigkeit) genügend klein gegen 1 ist. Dies ist bei den in der Übermikroskopie benutzten Strahlspannungen für nicht allzu schwere Kerne der Fall.

Wollen wir den Einfluß der Strahlspannung genauer übersehen, so müssen wir die Gln. (21) bis (23) in der relativistisch korrigierten Form schreiben:

$$\frac{d\,(N/N_0)}{d\Omega} = 0{,}408 \cdot 10^3 \frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \left(1 + \frac{U}{511\,000\,\mathrm{V}}\right)^2 \frac{Z^{2/3}}{A} \gamma x \left(\sum_{i=1}^{3} \frac{a_i}{b_i^2 + (\vartheta/\vartheta_0)^2}\right)^2, \tag{21a}$$

$$\vartheta_0 = \frac{\lambda\, Z^{1/3}}{2\pi \cdot 0{,}467 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}} = 4{,}17\,\mathrm{V}^{1/2} \cdot \frac{Z^{1/3}}{\sqrt{U}} \frac{1}{\sqrt{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}}, \tag{22a}$$

$$\frac{N_{ges}}{N_0} = 0{,}530 \cdot 10^{10} \frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{Z^{4/3}}{A} \frac{\gamma x}{U} \frac{(1 + U/511\,000\,\mathrm{V})^2}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}. \tag{23a}$$

Diese Gleichungen sind in Abb. 6 für eine Streuschicht der Dicke $\gamma x = 10^{-6}$ g/cm² ausgewertet. Es sind zwei Kurvenscharen berechnet: Die eine gilt für Kohlenstoff als Streusubstanz und 20, 50, 100 200 und 500 kV Strahlspannung; die andere gilt für 100 kV und Kohlenstoff, Aluminium und Kupfer als Streusubstanzen. In der beigefügten Tabelle sind die Gesamtstreuungen N_{ges}/N_0 eingetragen. Sie liegen im gewählten Beispiel wegen der geringen Schichtdicke von 10^{-6} g/cm² tief unter 1. Den wesentlich größeren

Kurve	Streusubstanz	Spannung kV	Gesamtstreuung N_{ges}/N_0	Aufhellungsdicke $\gamma x'$ [g/cm²]
a	C	500	0,255	$3{,}93 \cdot 10^{-6}$
b	C	200	0,1106	$9{,}04 \cdot 10^{-6}$
c	C	100	0,0626	$15{,}95 \cdot 10^{-6}$
d	C	50	0,0390	$25{,}65 \cdot 10^{-6}$
e	C	20	0,0253	$39{,}6 \cdot 10^{-6}$
f	Al	100	0,0783	$12{,}78 \cdot 10^{-6}$
g	Cu	100	0,0966	$10{,}35 \cdot 10^{-6}$

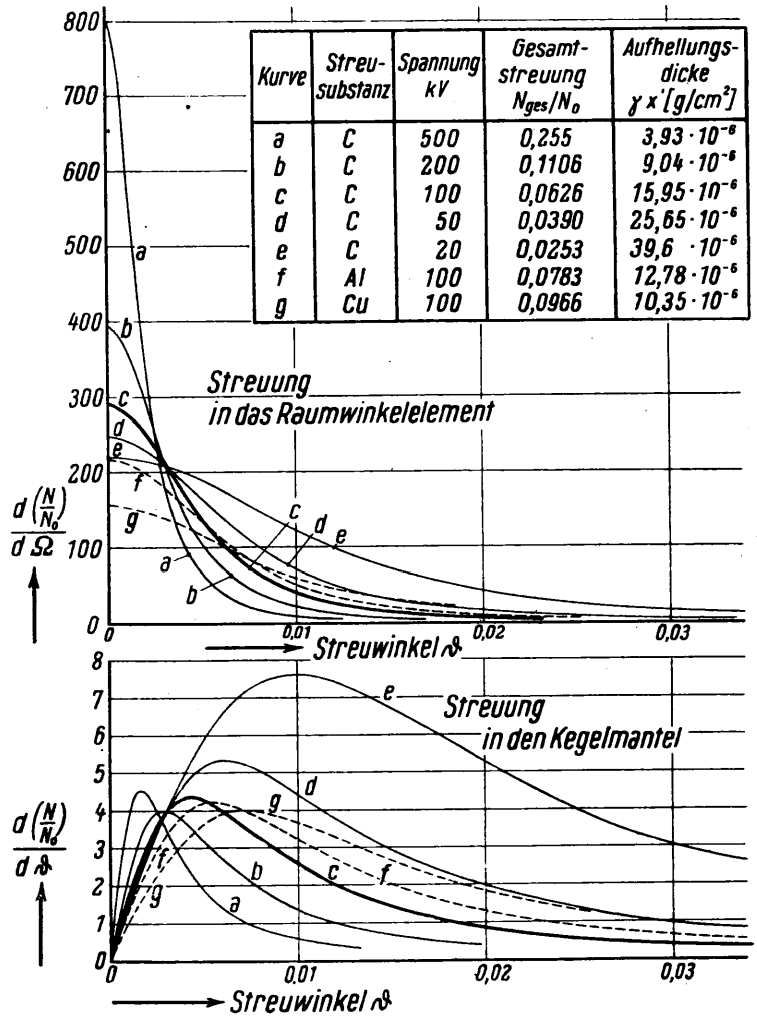


Abb. 6. Verteilung einfach gestreuter Elektronen. Dicke der Streuschicht $\gamma x = 10^{-6}$ g/cm². Die ausgezogenen Kurven gelten für Kohlenstoff als Streusubstanz bei verschiedenen Spannungen; die gestrichelten Kurven gelten für Aluminium und Kupfer bei U 100000 V. Die für Kohlenstoff und 100 kV geltende Kurve ist in beiden Diagrammen dick gezeichnet, damit man sie sowohl mit den anderen Kohlenstoffkurven als mit den anderen für 100 kV geltenden Kurven vergleichen kann. Die Darstellung ist berechnet nach den Gln. (21a) bis (23a). (Die Zahlenkolonnen der Spalten Gesamtstreuung und Aufhellungsdicke sind für die Kurven a bis e fälschlicherweise von unten nach oben statt von oben nach unten eingetragen.)

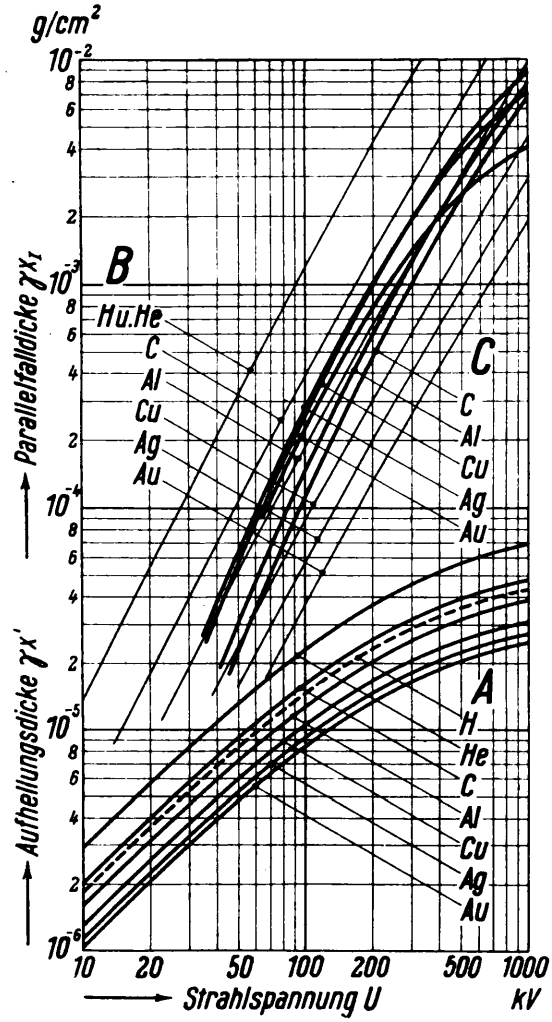


Abb. 7. Aufhellungsdicke und Parallelfalldicke als Funktionen der Strahlspannung und der Ordnungszahl der Streusubstanz. Kurvenschar A: Aufhellungsdicke $\gamma x'$, aus der elastischen Streuung nach (24) berechnet. Kurvenschar B: Massendicken, die nach der Botheschen Vielfachstreuungsgleichung den Strahl so weit zerstreuen, daß die Hälfte der Strahlung noch innerhalb eines Kegels der Apertur 10° verbleibt.

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi\zeta^2}\exp(-\vartheta^2/2\zeta^2),$$

$$\zeta = 8{,}0\cdot 10^5 \frac{\mathrm{V\,cm}}{\mathrm{g^{1/2}}}\cdot\frac{1}{U}\cdot\frac{U+511000\,\mathrm{V}}{U+1022000\,\mathrm{V}}\,Z\sqrt{\frac{\gamma x}{A}}.$$

$$\gamma x = \frac{10^{-10}}{32\ln 2}\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{V^2\,cm^2}}\cdot\frac{A}{Z^2}\,U^2\left(\frac{1+U/1022000\,\mathrm{V}}{1+U/511000\,\mathrm{V}}\right)^2\left(\frac{10^0\pi}{180^0}\right)^2.$$

Kurvenschar C: Parallelfalldicken γx_I nach Lenard, die den Strahl so weit zerstreuen, daß noch die Hälfte der Strahlung innerhalb eines Kegels der Apertur 10° verläuft.

Anteil $1-N_{ges}/N_0$ muß man sich in der Anfangsrichtung ungestreut weiterfliegend denken. Beim Übermikroskop hat die auftreffende Strahlung eine Apertur von etwa $\alpha_K = 3\cdot 10^{-4}$ (Kondensorapertur). Wie Abb. 6 zeigt, sind die Streuwinkel groß gegen diesen Wert. Wollte man das vollständige Strahlungsdiagramm des Objekts, einschließlich des ungestreuten Kernstrahls, maßstäblich aufzeichnen, so würde letzterer in Abb. 6 nadelförmig und enorm hoch erscheinen.

3. Die Aufhellungsdicke

Die wirksame Objektivapertur liegt beim Übermikroskop normalerweise in der Größenordnung 10^{-3}; Strahlen, die außerhalb dieser Apertur verlaufen, werden nicht mehr zum Bildpunkt fokussiert. Aus Abb. 6 erkennt man nun, daß innerhalb dieser Apertur nur verschwindende Teile der einfach elastisch gestreuten Elektronen verbleiben. Man kann also feststellen, daß Elektronen, die überhaupt einmal eine elastische Abstreuung erfahren haben, im bilderzeugenden Bündel schon fehlen. Demnach werden nur solche Schichtdicken aufgehellt dargestellt, die noch einen Teil der Primärelektronen ungestreut übrig lassen. Als *Aufhellungsdicke* $\gamma x'$ wollen wir diejenige Massendicke einführen, innerhalb deren alle Primärelektronen im Mittel je einmal elastisch gestreut werden, für die also $N_{ges}/N_0 = 1$ wird. Damit ergibt sich aus (23a)

$$\gamma x' = 1{,}89\cdot 10^{-10}\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{V\,cm^2}}\,\frac{A}{Z^{4/3}}\,U\,\frac{1+U/1022000\,\mathrm{V}}{(1+U/511000\,\mathrm{V})^2}. \tag{24}$$

Abb. 7 zeigt die Aufhellungsdicke als Funktion der Strahlspannung und der Ordnungszahl des Streuers. Wir bemerken, daß die Aufhellungsdicken bei leichtatomigen Stoffen höher liegen als bei schweratomigen. Der Helligkeitsverlust eines Bildpunktes nimmt also nur in erster Näherung mit der Massendicke γx zu. In zweiter Näherung muß noch die Zusammensetzung der Objektsubstanz bezüglich der Ordnungszahl seiner Atome gemäß Abb. 7 berücksichtigt werden. Infolge der relativistischen Massenkorrektur ermäßigt sich bei höheren Voltgeschwindigkeiten die zunächst proportionale Zunahme der Aufhellungsdicke mit der Strahlspannung. Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung bringt also keine entsprechende Erhöhung der aufgehellt darstellbaren Massen-

dicke mit sich, wenn die Strahlspannung schon ohnehin sehr hoch ist. Nur bei weiterer Verbesserung der Objektive werden die Verhältnisse für hohe Strahlspannungen günstiger als in Abb. 7 dargestellt, weil die dann größere wirksame Objektivapertur vor allem bei hoher Strahlspannung noch merkbare Anteile der einfach elastisch gestreuten Elektronen zum Bildpunkt kommen läßt. — In der Abb. 7 sind als Kurvenschar C außer den Aufhellungsdicken die „Parallelfalldicken γx_I" eingetragen, die Lenard[7] durch Messung und Rechnung für solche Schichtdicken fand, die die Hälfte der eintretenden Strahlung noch innerhalb einer Apertur von 10° belassen. Als Kurvenschar B sind die Massendicken eingezeichnet, die sich nach der gleichen Bedingung einer Halbwertsapertur von 10° aus der bekannten Botheschen Vielfachstreuungsformel[8] berechnen. Im allgemeinen zeigen die Scharen B und C eine gute Übereinstimmung, wenn auch der Gang mit Z bei beiden ein verschiedener zu sein scheint.

Es ist verständlich, daß die Aufhellungsdicken (Schar A) beträchtlich kleiner als die Parallelfalldicken sind, und daß letztere viel rascher mit U wachsen: Mit steigendem U nimmt ja der wahrscheinlichste Streuwinkel rasch ab (vgl. Abb. 6), so daß eine größere Zahl von Streuungen, d. h. ein höheres Vielfaches der Aufhellungsdicke zulässig ist, ehe die Halbwertsbreite von 10° erreicht wird.

Wir wollen uns jetzt die Schichtdicke γx in viele differentielle Lagen der Dicke $d(\gamma x)$ zerlegt denken. In jeder dieser Lagen wird nach (23a) ein bestimmter Anteil der in die Schicht eintretenden Elektronen abgestreut; um diesen Anteil wird also die Stromdichte j im Bild des betreffenden Objektgebietes geschwächt. Bezeichnet j_E die Stromdichte im Endbild eines masselosen Objektpunktes, so gilt also

$$\frac{dj}{j} = -\frac{d(\gamma x)}{\gamma x'}, \quad \frac{j}{j_E} = e^{-\frac{\gamma x}{\gamma x'}} = e^{-p'}. \qquad (25)$$

Die Größe p' bezeichnen wir als relative Massendicke. Bei der Aufhellungsdicke ($p' = 1$) sind zwar im Mittel alle Elektronen je einmal gestreut; infolge der statistischen Verteilung werden aber einige Elektronen mehrfach Stöße erlitten haben, andere dafür ungestreut geblieben sein, und zwar $1/e = 36{,}8\%$. Dieser Anteil wird ausreichen, das betreffende Objektgebiet aufgehellt darzustellen. Wie durch (25) der Anteil der ungestreuten Elektronen gegeben ist, wird der Anteil k der n-fach gestreuten Elektronen bestimmt durch den Ausdruck

$$k_n = e^{-p'} \frac{p'^n}{n!}. \qquad (26)$$

Nach dieser Beziehung ist in Abb. 8 die Verteilung des Elektronenstroms auf ungestreute, ein-

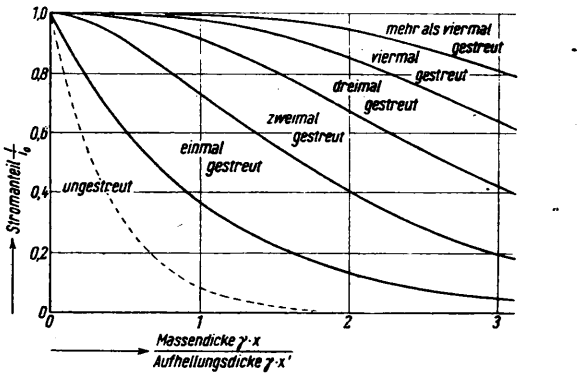


Abb. 8. Verteilung des Elektronenstroms auf die Anzahl der Streuakte. Die unterste ausgezogene Kurve stellt die Gradationskurve für die Abhängigkeit der Bildhelligkeit von der Objektmassendicke dar, wenn nur die elastische Streuung berücksichtigt wird. Die gestrichelte Kurve stellt für ein Beispiel (Kohlenstoff und 50000 V, $\gamma x' = 9{,}04 \cdot 10^{-6}$ g/cm²) dar, wie sich die Gradationskurve infolge des zusätzlichen Einflusses der unelastischen Streuung ändert.

fach und mehrfach gestreute Elektronen berechnet. Die unterste ausgezogene Kurve der Abb. 8 stellt eine erste Näherung der Gradationskurve für die übermikroskopische Hellfeldabbildung dar, d. h. des Zusammenhanges zwischen Objekt-Massendicke und relativer Bildhelligkeit.

Man erkennt, daß bei der doppelten Aufhellungsdicke ($p' = 2$) nur noch etwa 14% der Strahlung ungestreut ist, 27% ist einfach, 27% doppelt, 18% dreifach, 9% vierfach und der Rest noch häufiger gestreut. Die Gesamtzahl der Streuakte ist bei $p' = 2$ definitionsgemäß ebenfalls 2. Die sich hinter dem Objekt einstellende Intensitätsverteilung entspricht also nur bei einem p', das klein gegen 1 ist, der in Abb. 6 gezeichneten. Schon bei $p' = 1$ erscheint die Intensitätsverteilung wesentlich verflacht durch mehrfache Streuakte. Da die

[7] P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. K. Winter, Heidelberg 1925.

[8] W. Bothe, in Geiger-Scheel, Hb. d. Physik **22**, 1 [1933].

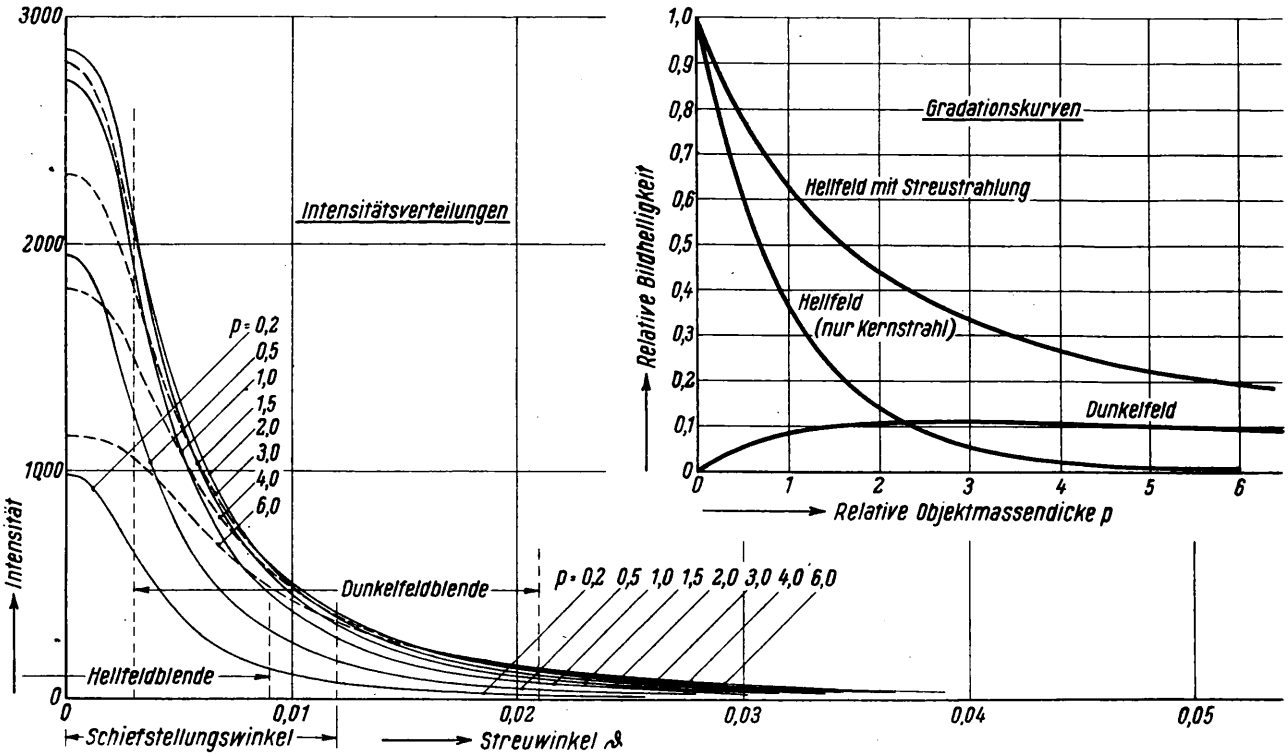


Abb. 9. Intensitätsverteilung und Gradationskurven. Die Intensitätsverteilung ist berechnet nur aus der elastischen Streuung nach Debye, ohne Berücksichtigung der relativistischen Korrektur. Streusubstanz: Kohlenstoff, $Z = 6$; Strahlspannung: $U = 100\,000$ V; Aufhellungsdicke $\gamma x' = 2{,}25 \cdot 10^{-6}$ g/cm². Die für die verschiedenen Massendicken geltenden Verteilungen sind durch Überlagerung der verschieden häufig gestreuten Elektronen ermittelt. Bei der Integration der Streustrahlung über die Blendenöffnung zur Ermittlung der Dunkelfeld-Gradationskurve ist die Objektivblendenapertur mit $\alpha_{OB} = 9 \cdot 10^{-3}$, die Schiefstellung des bestrahlenden Bündels mit $\gamma = 12 \cdot 10^{-3}$ angesetzt.

Winkel des zweiten Streuakts unabhängig von denen des ersten sind, werden die Teilchen beim wiederholten Stoß gelegentlich auch zur Seite oder gar zurück zur Strahlachse gestreut. Die resultierende Verteilung wird also sicher nicht doppelt so breit sein wie die bei einmaliger Streuung entstehende. Man wird keinen großen Fehler machen, wenn man annimmt, daß eine quadratische Überlagerung der als Fehler aufgefaßten Einzelablenkungen eintritt. Diese Rechnung ist streng richtig für Intensitätsverteilungen, die dem Gauß-Buckel $y = e^{-x^2}$ entsprechen, von dem unsere Streufunktion nicht sehr stark abweicht. Danach würden die n-fach gestreuten Elektronen eine $\sqrt{n}$-fach verbreiterte Intensitätsverteilung ergeben. Durch Summierung über alle n kann man so für verschiedene p' die resultierende Streuverteilung angenähert ermitteln:

$$\Phi(\vartheta, p) = \sum_n \frac{k_n}{\sqrt{n}} \varphi(\vartheta/\sqrt{n}). \qquad (27)$$

Darin ist $\varphi(\vartheta)$ die Intensitätsverteilung einfach gestreuter Elektronen nach (5) und (15). Das Ergebnis dieser für das Beispiel Kohlenstoff bei 100 kV durchgeführten Rechnung ist in Abb. 9 dargestellt. Mit Hilfe der gewonnenen Verteilungskurven läßt sich nun ermitteln, welche Stromanteile bei Dunkelfeldmikroskopie in die Objektivblende fallen. Daraus ergibt sich die in Abb. 9 eingetragene Dunkelfeld-Gradationskurve für das gewählte Beispiel von Objektivblendenapertur und Kondensorneigung. Man erkennt, daß nur wesentlich geringere Intensitäten erreicht werden als im Hellfeld. Bei großen Massendicken fällt auch die Dunkelfeld-Gradationskurve wieder ab, während sie bei kleinen Massendicken mit dieser ansteigt.

Begnügt man sich im Hellfeld mit der schlechteren Auflösung, wie man sie infolge der großen Objektivapertur im Dunkelfeld hat, indem man alle in die Blende fallenden Strahlen mit dem

Kernstrahl zusammen zum Bild fokussiert, so ergibt sich für dieses unscharfe Hellfeldbild die oberste der drei in Abb. 9 eingezeichneten Gradationskurven.

Nach dem exponentiellen Abfall der normalen Hellfeld-Gradation sollte man erwarten, daß auch in Schichten, die erheblich dicker als $\gamma x'$ sind, noch Einzelheiten erkennbar wären, wenn man nur durch genügend lange Expositionszeit dafür sorgt, daß noch eine ausreichende Plattenschwärzung erfolgt, und wenn man außerdem eine genügend hart arbeitende photographische Emulsion verwendet. Tatsächlich wird aber dieser Effekt nicht im erwarteten Maße beobachtet[9]. Vielmehr nähert sich die Gradationskurve der Abszissenachse bei großer Massendicke nicht so schleppend wie in Abb. 9, sondern fällt rapider auf den durch Vielfachstreuung verursachten Restwert ab. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung durch die unelastische Streuung, deren Betrachtung wir uns nunmehr zuwenden wollen.

4. Die Winkelverteilung der unelastischen Streuung

Aus der Beziehung (2), die wir anläßlich der Behandlung des Stoßes eines Strahl-Elektrons auf ein Atom-Elektron angeschrieben hatten, folgt für die Winkelverteilung der unelastischen Streuung

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = \frac{1}{4}\left(\frac{e}{m v^2}\right)^2 \left(\frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{Z}{A M_0}\,\gamma x \,\frac{1}{\sin^4 \vartheta/2} \tag{28}$$

$$= 7{,}80 \cdot 10^8 \,\frac{\mathrm{V^2 cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{Z}{A}\,\frac{\gamma x}{U^2}\,\frac{1}{\sin^4 \vartheta/2}\,.$$

Diese Gleichung stimmt bis auf das Glied Z mit der Rutherford-Formel für die elastische Streuung überein, weshalb die Intensität der unelastischen Streuung für nicht zu kleine und nicht zu große Winkel um den Faktor Z kleiner ist als die elastische. Die Beziehung (28) hat aber den gleichen Nachteil wie (10), daß nämlich für $\vartheta = 0$ die Intensität über alle Grenzen wächst. Wie schon oben erörtert, liegt dies daran, daß die Ableitung vollkommen freie Elektronen im Atom voraussetzt, die dem stoßenden Strahlelektron beliebig ausweichen können. Dieser Zustand liegt aber wegen der Bindung der gestoßenen Elektronen innerhalb des Atoms nicht vor. Quantenmechanische Verbesserungen der Ableitung vermeiden diesen Fehler. Es sind folgende Formeln bekannt geworden:

Nach Marton und Schiff[4] (vgl. Anm. 5):

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = 0 \qquad \text{für } \vartheta < \vartheta_1 = \frac{I}{2\,U(1 + U/1022000\,\mathrm{V})}\,, \tag{29}$$

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = 0{,}729 \cdot 10^8 \,\frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{B}{A}\,\frac{\gamma x}{U}\,\frac{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}\,\frac{1}{\vartheta^2} \tag{30}$$

$$\text{für } \frac{I}{2\,U(1 + U/1022000\,\mathrm{V})} = \vartheta_1 < \vartheta < \vartheta_2 = \sqrt{\frac{I}{U(1 + U/1022000\,\mathrm{V})}}\,, \tag{31}$$

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 2{,}29 \cdot 10^8 \,\frac{\mathrm{V\,cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{B}{A}\,\frac{\gamma x}{U}\,\frac{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}\,\ln\left[\frac{4\,U}{I}\left(1 + \frac{U}{1022000\,\mathrm{V}}\right)\right]. \tag{32}$$

In diesen Formeln bezeichnet I die Haupt-Anregungsspannung des streuenden Atoms und B eine mit der diamagnetischen Suszeptibilität zusammenhängende Materialkonstante. Für Kohlenstoff setzen Marton und Schiff an $B = 35$, $I = 44$ V.

Nach Koppe[10]*:

$$\frac{d(N/N_0)}{d\Omega} = 0{,}830 \cdot 10^6 \,\frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{g}} \cdot \frac{1}{A Z^{5/3}}\left(1 + \frac{U}{511000\,\mathrm{V}}\right)^2 \frac{G_{(v)}}{v^3 (v + v^*)}\,\gamma x\,, \tag{33}$$

$$v = 0{,}0902\,\mathrm{V}^{-1/2}\,\frac{\sqrt{U}\,\sqrt{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}}{Z^{2/3}}\,\sqrt{\left(\frac{I}{4\,U(1 + U/1022000\,\mathrm{V})}\right)^2 + \vartheta^2}\,, \tag{34}$$

[9] E. Kinder, Z. techn. Physik **21**, 222 [1940].

$$v^* = \frac{1{,}68 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3}{|\chi|\, Z^{1/3}}\,, \tag{35}$$

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 3{,}82 \cdot 10^{14}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{g\,cm}} \cdot \frac{|\chi|}{A}\,\frac{\gamma x}{U}\,\frac{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}\, v^* \int_{r_0}^{\infty} \frac{G_{(v)}\,dv}{v^2\,(v + v^*)}\,. \tag{36}$$

Eine Näherungsformel, die etwas zu große Werte liefert, lautet:

$$\frac{N_{\mathrm{ges}}}{N_0} = 48{,}9 \cdot 10^{14}\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{g\,cm}} \cdot \frac{|\chi|}{A}\,\frac{\gamma x}{U}\,\frac{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}$$
$$\cdot \ln\left(7{,}45 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{V}^{1/2}\,\mathrm{cm}^3\,\frac{Z^{1/3}\sqrt{U}\,\sqrt{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}}{|\chi|\, I}\right). \tag{37}$$

Darin bedeutet $G_{(v)}$ eine von Bewilogua[11] nach Heisenberg[12] berechnete und tabulierte Funktion (vgl. Tab. 1). I ist die Ionisierungsspannung des Streuatoms in Volt und χ seine diamagnetische Mol-Suszeptibilität in cm³. Diese Werte sind in Tab. 2 für einige Stoffe zusammengestellt. Der Wert des Integrals kann als Funktion von v_0 [zu bestimmen mit $\vartheta = 0$ aus (34)] und von v^* aus der Abb. 10 entnommen werden.

v	$G_{(v)}$	v	$G_{(v)}$	v	$G_{(v)}$
0	0	0,4	0,839	0,8	0,944
0,05	0,319	0,5	0,880	0,9	0,954
0,1	0,486	0,6	0,909	1,0	0,963
0,2	0,674	0,7	0,929	∞	1
0,3	0,776				

Tab. 1. Funktion $G_{(v)}$ nach Heisenberg-Bewilogua. Für $v \to 0$ gilt $G_{(v)} = 12{,}8\,v$.

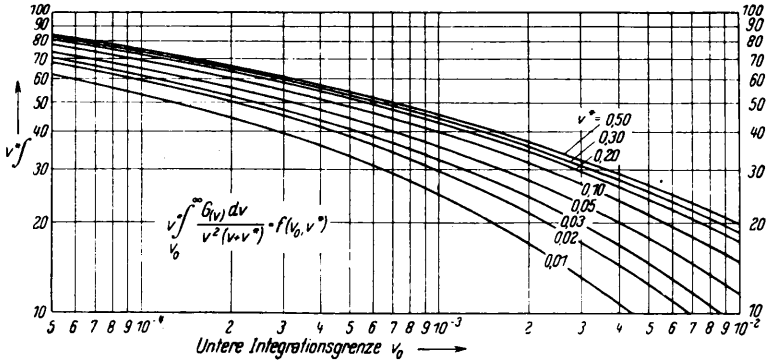


Abb. 10. Zur Berechnung der unelastischen Gesamtstreuung.

Bei Metallen sind die mitgeteilten Formeln nur für die Berechnung der unelastischen Streuung an den Rumpfelektronen der Ionen brauchbar. Man setzt zu diesem Zweck den entsprechend verminderten Wert der Elektronenzahl als Z' und die Suszeptibilität des entsprechenden Ions ein. Auf diese Weise liefert die Koppe-Formel gute Übereinstimmung mit dem Versuch, wie v. Borries und Koppe[13] durch Vergleich des Rechnungsergebnisses mit den von Ruthemann[14] an Aluminium gefundenen Experimentalwerten zeigten. Für Elektronenstreuung an den Leitungselektronen der Metalle sind uns keine brauchbaren Formeln bekannt geworden.

Für Kohlenstoff und verschiedene Spannungen ist in Abb. 11 die Intensitätsverteilung der unelastischen Streuung nach Koppe im gleichen logarithmischen Maßstab mit der der elastischen Streuung aufgetragen. Zum Vergleich sind für 50 kV auch die sich nach Rutherford [Gl. (28)] und nach Marton und Schiff [Gln. (29)—(31)] ergebenden Intensitätsverteilungen eingetragen. Diese lassen aber das aus den Koppeschen Formeln folgende charakteristische Verhalten der unelastischen Streuung nicht erkennen: Die Intensität der unelastischen Streuung liegt bei sehr kleinen Winkeln um

[10] H. Koppe, Der Streuquerschnitt von Atomen für unelastische Streuung von schnellen Elektronen, Z. Physik **124**, 658 [1948].

* Die von Koppe mitgeteilten Formeln sind nicht relativistisch korrigiert. Die hier benutzte Korrektur wurde in Analogie zu der von Zworykin u. Mitarbb.[5] benutzten Korrektur der Formeln von Marton und Schiff eingesetzt.

[11] L. Bewilogua, Physik. Z. **32**, 740 [1931].

[12] W. Heisenberg, Physik. Z. **32**, 737 [1931].

[13] B. v. Borries u. H. Koppe, Unelastische Streuung und diskrete Geschwindigkeitsverluste schneller Elektronen, Naturwiss. **34**, 187 [1947].

[14] G. Ruthemann, Naturwiss. **29**, 648 [1941].

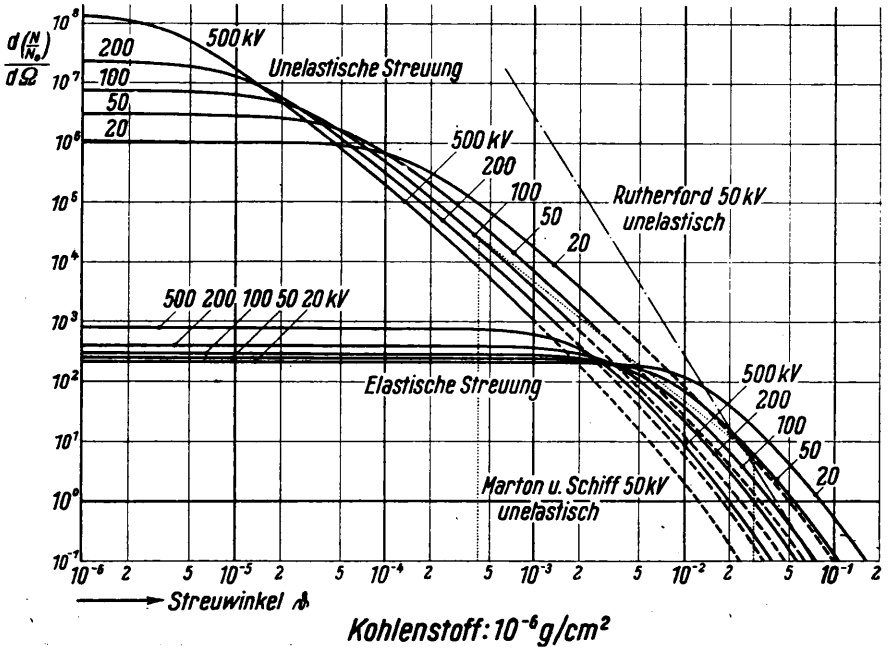


Abb. 11. Intensitätsverteilung einfach gestreuter Elektronen. Streuschicht: Kohlenstoff, $\gamma x = 10^{-6}$ g/cm². Zur besseren Unterscheidung sind die Kurven der unelastischen Streuung in dem Gebiet, wo sie mit den Kurven der elastischen Streuung zusammenkommen, gestrichelt gezeichnet. Dort liegen sie der Erwartung gemäß etwa um den Faktor Z unter denen für die elastische Streuung. Die elastische Streuung ist nach Molière [Gl. (21a)], die unelastische nach Koppe [Gl. (33)] berechnet. Für $U = 50$ kV ist die unelastische Streuung außerdem zum Vergleich nach Rutherford [Gl. (28), strichpunktierte Linie] und nach Marton und Schiff [Gl. (29) bis (31), punktierte Linie] dargestellt.

4 bis 5 Zehnerpotenzen höher als die der elastischen. Vom Streuwinkel $3 \cdot 10^{-6}$ (bei 500 kV) bis 10^{-4} (bei 20 kV) an fällt aber die Intensität steil ab, um bei größeren Streuwinkeln das $1/Z$-fache der elastischen Streuung zu werden. Für die Bilderzeugung im Übermikroskop sind daher einmal oder mehrmals unelastisch gestreute Elektronen wesentlich anders zu beurteilen als entsprechend elastisch gestreute: Im Gegensatz zu diesen verbleiben sie nämlich zum großen Teil im bilderzeugenden Kernstrahl, verursachen aber für diesen eine Verbreiterung und Geschwindigkeits-Inhomogenisierung. Nehmen wir als Apertur des objektbestrahlenden Bündels $3 \cdot 10^{-4}$ an, so erkennen wir besonders an den im linearen Maßstab aufgetragenen Intensitätsverteilungen der Abb. 12, daß deren Breite in benachbarter Größe zur Breite des Anfangsstrahls liegt. Die Verbreiterung des Kernstrahls hat ein allmähliches Verschwinden der Kontraste zur Folge, die beim Arbeiten ohne sehr kleine, reelle Objektivblende bekanntlich durch die Steilheit der Flanken hervorgerufen werden, mit der sich der Kernstrahl aus der umgebenden Streuintensität heraushebt.

5. Die Bremsdicke

Wir wollen diejenige Massendicke, die infolge *unelastischer* Vorgänge alle Elektronen im Mittel je einmal zur Streuung bringt und daher eine

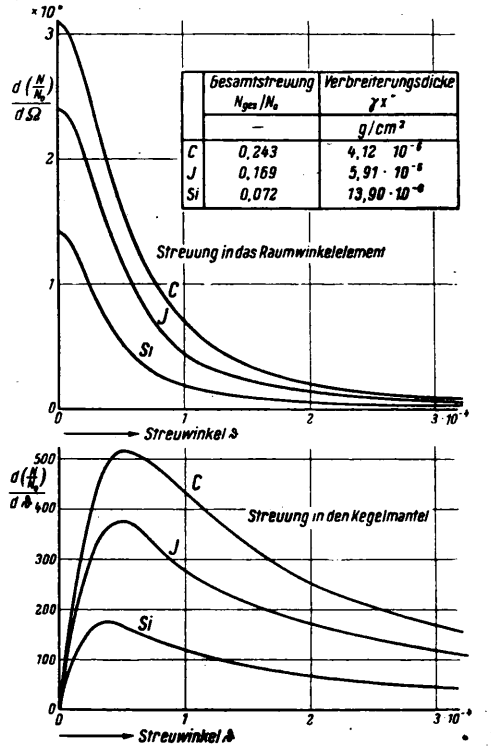


Abb. 12. Winkelverteilung einfach unelastisch gestreuter Elektronen. Strahlspannung: $U = 50\,000$ V; Schichtdicke: $\gamma x = 10^{-6}$ g/cm². Berechnet nach Koppe, Gl. (33). (Im Bild oben rechts muß es Bremsdicke statt Verbreiterungsdicke heißen.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Streusubstanz			Strahlspannung U	Aufhellungsdicke n. Gl. (24) $\gamma x'$	Bremsdicke nach Gl. (32)				Bremsdicke nach Gl. (38)			$\frac{\gamma x'}{\gamma x''}$	$\frac{\gamma x'}{\gamma x'''}$		$\frac{\gamma x'}{\gamma x'''}$	IV γx	IV $\frac{\gamma x}{\gamma x''}$
	Z	A			B	I	$\gamma x''$	M	χ	I	$\gamma x''$			$\gamma x'''$			
			kV	10^{-6} g/cm²		V	10^{-6} g/cm²		10^{-6} g/cm²	V	10^{-6} g/cm²			10^{-6} g/cm²		10^{-6} g/cm²	
C	6	12,0	10	2,02	35	44	2,13		6,00	11,24	1,13	1,88	1,78	0,91	2,22	3,50	3,10
C	6	12,0	20	3,93	35	44	3,75		6,00	11,24	2,01	1,87	1,96	1,63	2,41	6,85	3,40
C	6	12,0	50	9,04	35	44	7,68		6,00	11,24	4,12	1,87	2,20	3,42	2,64	15,76	3,82
C	6	12,0	100	15,95	35	44	12,47		6,00	11,24	6,68	1,87	2,39	5,62	2,84	27,7	4,14
C	6	12,0	200	25,65	35	44	18,50		6,00	11,24	9,94	1,86	2,59	8,47	3,03	44,6	4,48
C	6	12,0	500	39,60	35	44	25,7		6,00	11,24	13,80	1,86	2,87	11,92	3,32	68,6	4,97
C	6	12,0	1000	47,0	35	44	27,8		6,00	11,24	15,03	1,85	3,13	13,20	3,56	81,2	5,40
N_2	7	14,0	50	8,61	28	63	11,7	28,0	12,05	14,51	5,36	2,18	1,61	2,53	3,40	18,9	3,53
O_2	8	16,0	50	8,23	23	83	16,9	32,0		13,57							
F_2	9	19,0	50	8,36	26[1]	91[1]	17,9	38,0	23,0	18,6	4,32	4,15	2,02	2,18	3,82	16,9	3,17
Ne	10	20,2	50	7,72	18	130	28,7		7,67	21,47	6,03	4,76	1,28	3,99	1,93	15,0	3,48
Al+++[3]	13	27,0	50	7,28	7,5	300	104,5		2,28	28,4	26,5	3,95	$0{,}27_5$	6,12	1,19	90,4	3,41
Si	14	28,1	50	6,85					3,36	8,14	13,9		$0{,}49_3$	4,96	1,38	64,3	4,63
P	15	31,0	50	6,90	80	63	9,05		26,3	11,1	2,54	3,43	2,72	2,24	3,09	9,6	3,77
S	16	32,1	50	6,54	70	74	10,9		15,0	10,42	4,23	2,58	2,53	2,94	2,23	17,4	4,12
Cl_2	17	35,5	50	6,69	76[1]	77[1]	11,2	71,0	41,8	13,01	3,97	2,82	2,37	1,94	3,45	13,5	3,42
As	33	75,0	50	5,83					22,5	10,05	6,30		$0{,}92_6$	3,36	1,73	26,8	4,25
Se	34	79,2	50	5,92					25,4	9,75	5,88		1,01	3,31	1,79	24,8	4,23
Br_2	35	79,9	50	5,75	120[1]	130[1]	17,1	159,8	65,5	11,82	5,61	3,05	1,02	2,29	2,51	19,6	3,50
Te	52	127,5	50	5,41					39,5	8,89	6,15		$0{,}88_0$	3,20	1,69	25,8	4,20
J	53	126,9	50	5,25	180[1]	150[1]	18,5		42,6	10,43	5,91	3,13	$0{,}88_8$	3,12	1,69	23,8	4,02
Au	79	197,2	50	4,79													

[1] Diese Werte gelten für die einfach ionisierten Atome F^-, Cl^-, Br^-, J^-.

[2] Bei Molekülen (mehratomigen Gasen und Verbindungen) ist in (36) das für das Molekül geltende $|\chi|$ und statt A das Molekulargewicht M zu setzen. Zur Bestimmung des Integrals setzt man in den Formeln für v_0 und v^* ein gemitteltes Z an.

[3] In (36), (34) und (35) ist zur Ermittlung der Streuung an den Elektronen der Ionenrümpfe $Z' = 10$ einzusetzen.

Tab. 2. Aufhellungsdicke $\gamma x'$ und Bremsdicke $\gamma x''$ (berechnet nach zwei verschiedenen Gleichungen). In Spalte 13 sind die Ergebnisse beider Methoden miteinander, in Spalte 14 ist die Aufhellungsdicke mit der Bremsdicke nach Gl. (38) verglichen. Einebnungsdicke γx^{III} und Verbreiterungsdicke γx^{IV}.

gewisse Bremsung des Strahls zur Folge hat, als *Bremsdicke* $\gamma x''$ bezeichnen. Diese Größe ergibt sich aus (36) mit Hilfe von Abb. 10 mit $N_{ges}/N_0 = 1$ zu

$$\gamma x'' = 0{,}262 \cdot 10^{-14} \frac{\text{g cm}}{\text{V}} \cdot \frac{A}{|\chi|} U \frac{1 + U/1022000\,\text{V}}{(1 + U/511000\,\text{V})^2} \frac{1}{v^* \int_{r_0}^{\infty} \frac{G_{(v)}\, dr}{r^2 (r + v^*)}}. \tag{38}$$

Eine entsprechende Beziehung kann man nach Marton und Schiff aus (32) entwickeln. In Tab. 2 sind die Bremsdicken für einige Stubstanzen, und bei Kohlenstoff für eine Reihe von Voltgeschwindigkeiten aus beiden Beziehungen berechnet und mit den Aufhellungsdicken in Vergleich gesetzt. Es zeigt sich, daß die beiden Berechnungsmethoden für die totale unelastische Streuung weniger gut miteinander übereinstimmen, als wir es oben für die totale elastische Streuung fanden. In der letzten Spalte der Tab. 2 ist das Verhältnis der Aufhellungsdicke $\gamma x'$ zur Bremsdicke $\gamma x''$ (nach der Koppe-Formel berechnet) eingetragen. Diese Zahl gibt an, wie oft innerhalb der Aufhellungsdicke, wo im Mittel eine elastische Streuung stattfindet, das Strahlelektron im Mittel außerdem unelastisch gestreut wird. Wir bemerken, daß bei Kohlenstoff etwa doppelt so häufig unelastische wie elastische Stöße vorkommen. Ebenfalls relativ starke unelastische Streuung weisen F, P, S und Cl auf, während Si und die Rumpfelektronen von Al^{+++} nur geringe unelastische Streuung verursachen. Man erkennt also, daß auch die unelastische Streuung nur in erster Näherung massenproportional ist, und daß auch hier für die zweite Näherung die spezifischen Stoffeigenschaf-

ten berücksichtigt werden müssen. Bei der unelastischen Streuung ist es jedoch in erster Linie die diamagnetische Mol-Suszeptibilität $|\chi|$, die neben der Ordnungszahl Z und der Ionisierungsspannung I von Einfluß ist.

6. Der Einfluß der Streuung auf das Elektronenbild

Die elastische Streuung führt, wie wir es oben sahen, bei den in der Übermikroskopie üblichen Strahlspannungen und wirksamen Objektivaperturen lediglich zu einer Schwächung des bilderzeugenden Kernstrahls. Die Gradation, d. h. die Abnahme der Bildhelligkeit mit wachsender Objektmassendicke, beruht daher in erster Linie auf der elastischen Streuung. Die unelastische Streuung kann man in zwei Anteile zerlegen (vgl. Abb. 12): Der eine Teil weist eine relativ breite, fast der elastischen Streuung entsprechende Intensitätsverteilung auf; der andere Anteil hat eine Breite mit einem wahrscheinlichsten Abstreuwinkel etwa bei 10^{-4}. Diese Verteilung kann man mit genügender Genauigkeit als Summe zweier Gaußscher Buckel darstellen, deren einer im wesentlichen den um nur kleine Winkel gestreuten, im Kernstrahl verbleibenden Anteil enthält, während der andere die weit abgestreuten Elektronen berücksichtigt. Nimmt man als ursprüngliche Verteilung des auf das Objekt fallenden Bündels ebenfalls das Gaußsche Gesetz an, so läßt sich die räumliche Verteilung der Elektronen nach Durchgang durch die streuende Materieschicht berechnen. Die bei den verschiedenen Dicken ungestreut bleibenden bzw. einfach, zweifach oder mehrfach gestreuten Anteile entnimmt man dabei der Gl. (26), wobei in diesem Falle p'' als Quotient aus der betreffenden Massendicke und der Bremsdicke anzusetzen ist; natürlich darf jeweils nur der Anteil berücksichtigt werden, der nicht schon infolge elastischer Streuung weit vom Kernstrahl entfernt worden ist. Bei dieser Rechnung ist vorausgesetzt, daß sich der elastische und der unelastische Streuquerschnitt unabhängig voneinander überlagern. Daß dies der Fall ist, scheint nicht ohne weiteres gesichert. Der elastische Streuquerschnitt ist um die Kerne konzentriert. Die Wahrscheinlichkeit, ein Atomelektron anzutreffen, ist ebenfalls für solche Strahlelektronen ein Maximum, die in Kernnähe vorbeigehen. Demnach würden also elastisch gestreute Elektronen eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit haben, mit Atomelektronen zu karambolieren. Andererseits aber ist die Wahrscheinlichkeit, in die Nähe eines äußeren Atomelektrons, das für die unelastische Streuung besonders wirkungsvoll ist, zu geraten, für solche Strahlelektronen besonders groß, die fern vom Atomkern verlaufen und daher elastisch ungestreut bleiben. Im Falle des Metalls ist die Sache übersichtlicher: Die elastisch gestreuten Elektronen werden mit Vorzug auch an den Rumpfelektronen unelastisch gestreut sein, während die elastisch ungestreut gebliebenen mit Vorzug an den Leitungselektronen gestreut sein dürften. Mangels quantitativer Kenntnis dieser Zusammenhänge ist im folgenden mit einer unabhängigen Wirkung der elastischen und der unelastischen Streuung gerechnet.

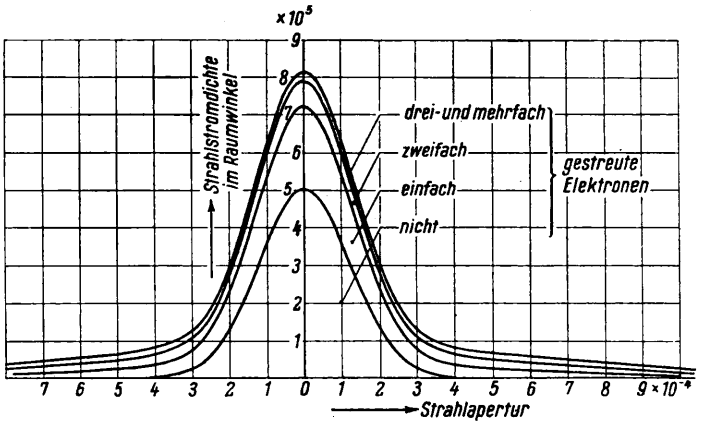


Abb. 13. Verteilung des Elektronenstroms auf ungestreute und unelastisch gestreute Elektronen. Apertur des ursprünglichen Strahls: $\alpha_K = 3 \cdot 10^{-4}$; Mittelintensität des ursprünglichen Strahls: $1{,}062 \cdot 10^7$; Gesamtstrom des ursprünglichen Strahls ist die Einheit; Strahlspannung: $U = 50$ kV, ohne relativistische Korrektur; streuende Schicht: 10^{-5} g/cm² Kohlenstoff. Die Intensität der elastischen Streuung ist im gezeichneten Gebiet 1133, also so klein, daß sie in der Zeichnung nicht zu erkennen ist.

Abb. 13 zeigt nun quantitativ für Kohlenstoff und 50 kV, wie sich der Kernstrahl bei einer ungefähr der Aufhellungsdicke entsprechenden Streuschicht durch die unelastisch gestreuten Elektronen verbreitert hat. Man erkennt, daß bereits ein großer Teil aus gestreuten, d. h. verzögerten Elektronen besteht. In Abb. 14 ist die räumliche Ver-

teilung des Strahls nach Durchgang durch verschieden dicke Streuschichten quantitativ dargestellt. Man kann der Zeichnung entnehmen, daß die Intensität bei etwa der 1,5-fachen Aufhellungsdicke eingeebnet ist. Mit weiter steigender Massendicke gewinnen die folgenden Erscheinungen einen immer stärkeren Einfluß in Richtung auf eine Verschlechterung der Bildqualität: Erstens verliert der Kernstrahl seine kontrasterzeugenden, steilen Flanken. Zweitens finden sich mehr und mehr Elektronen, die unter größeren Winkeln gestreut sind und dadurch in Linsengebiete größeren Öffnungsfehlers geraten. Drittens nehmen die Geschwindigkeitsverluste gerade bei den auf größere Winkel abgestreuten Elektronen zu und führen zu steigenden chromatischen Fehlern. Diese Einflüsse zusammen erklären die Tatsache, daß das Auflösungsvermögen bei der Durchstrahlung dickerer Objektschichten rasch abnimmt; sie wirken sich bei großer Objektivblende stärker aus als bei kleiner, so daß eine sehr kleine reelle Objektivblendenapertur notwendig ist, wenn man auch in dickeren Schichten unter Inkaufnahme sehr kleiner Bildhelligkeit noch ein einigermaßen gutes Auflösungsvermögen erhalten will. Allerdings ist hier außer den genannten Schwierigkeiten (Intensitätsmangel, Kontrastschwäche, Öffnungsfehler, Farbfehler) dann noch der Fehler der räumlichen Elektronenstreuung zu berücksichtigen, so daß man von der elektronenmikroskopischen Untersuchung solcher Objektschichten, die die Aufhellungsdicke wesentlich überschreiten, nicht viel erwarten darf.

Innerhalb der Aufhellungsdicke sollte der Fehler der räumlichen Elektronenstreuung unterhalb der Beobachtungsgrenze bleiben. Er entsteht bekanntlich dadurch, daß Elektronen, die einen im Objekt auf der dem Objektiv abgewandten Seite liegenden Körper abbilden sollen, auf dem Wege durch das Objekt noch nachträglich abgestreut werden. Sie scheinen dann von einem anderen Punkt zu kommen. Die scheinbare Abweichung kann dabei im Gebiet der Einzelstreuung jedenfalls nicht größer sein als das Produkt aus Objektdicke und größtem, vom Objektiv noch fokussiertem Winkel. Man sieht sofort, daß selbst bei leichten Elementen diese Abweichungen nicht über Bruchteile von mμ hinausgehen können.

Aus Abb. 14 kann man die wahre Hellfeld-Gradationskurve entnehmen, wenn man die Höhen aufsucht, mit der sich die Mittelintensität für die verschiedenen Massendicken jeweils über die zugehörige Grundhelligkeit erhebt. Trägt man das Verhältnis dieser Höhen zur ursprünglichen Höhe für masselosen Objektpunkt in Abb. 8 ein, so ergibt sich die gestrichelte Kurve, die sich der Ab-

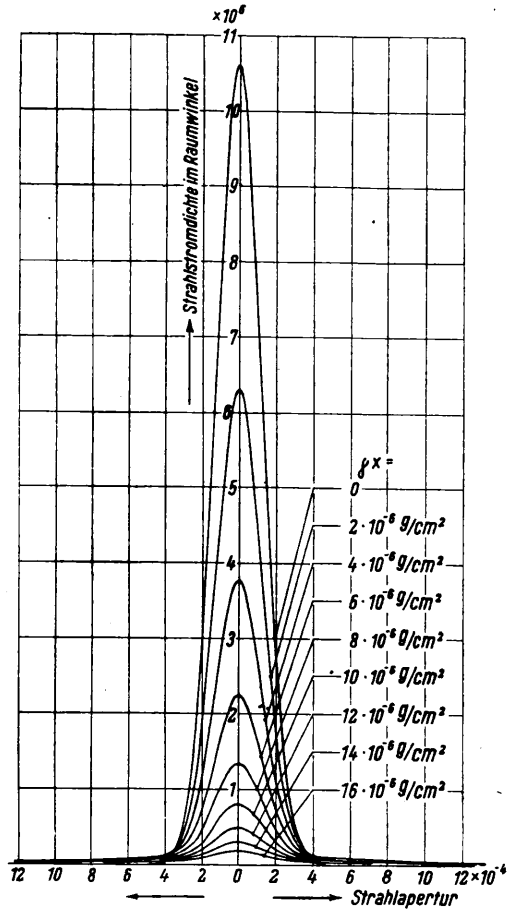


Abb. 14. Änderung der räumlichen Stromverteilung eines Elektronenstrahls der Anfangsapertur $\alpha_K = 3 \cdot 10^{-4}$ nach Durchstrahlung verschieden dicker Kohlenstoffschichten infolge elastischer und unelastischer Streuung. Strahlspannung: $U = 50$ kV ohne relativistische Korrektur; Aufhellungsdicke: $\gamma x' = 9{,}30 \cdot 10^{-6}$ g/cm²; Bremsdicke: $\gamma x'' = 5{,}04 \cdot 10^{-6}$ g/cm². Der Anfangsstrom ist gleich der Einheit.

szissenachse weniger schleppend nähert als die Exponentialfunktion und damit der praktischen Erfahrung besser gerecht wird.

Dieses hier nur für ein Beispiel gefundene Ergebnis können wir in folgender Weise verallgemeinern: Wir fassen bei der Summation der unelastischen Streuelektronen nach (36) zunächst nur die wenig gestreuten Teilchen zusammen. Als zu dieser ersten Gruppe gehörig rechnen wir alle

Elektronen, die um Winkel $< \vartheta'$ gestreut sind. Den Winkel ϑ' definieren wir so, daß bei ϑ' die unelastische Einzelstreuung auf $^1/_{10}$ des bei $\vartheta = 0$ herrschenden Wertes abgeklungen ist. (Aus den Abb. 11 und 12 können wir die Werte von ϑ' für die dortigen Beispiele zu $4 \cdot 10^{-4}$ bis $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ bei Kohlenstoff und $U = 20$ kV bis 500 kV entnehmen.)

$$\vartheta' = \frac{3}{4} \frac{I}{U} \frac{1}{1 + U/1022000\,\mathrm{V}} \cdot \qquad (39)$$

Die Elektronen dieser Gruppe bleiben sicher im Kernstrahl enthalten und verbreitern ihn entsprechend ihrer eigenen Verteilungsbreite. Die zweite Gruppe der unelastisch gestreuten Elektronen, zu der wir alle um Winkel $> \vartheta'$ gestreuten rechnen. wird einen flachen Streuuntergrund der Intensität verursachen und daher in ähnlicher Weise zur Einebnung des bilderzeugenden Strahls beitragen wie die elastische Streuung.

Durch Näherungsmethoden kann man das Integral in (36) mit einer Genauigkeit von mindestens 5 % als Summe dreier geschlossener Ausdrücke darstellen.

$$v^* \int_{v_0}^{\infty} \frac{G_{(v)}\, dv}{v^2 (v + v^*)} = 14{,}7 + 12{,}8 \ln \left[0{,}028\,\mathrm{V}^{1/2} \frac{Z^{2/3} \sqrt{U (1 + U/1022000\,\mathrm{V})}}{I} \right] + \frac{5040\,\mathrm{cm}^3}{10^6 |\chi| Z^{1/3} + 140\,\mathrm{cm}^3} \cdot \qquad (40)$$

Das erste Glied 14,7 enthält alle um Winkel $< \vartheta'$ unelastisch gestreuten Elektronen, d. h. den mittleren Anteil bis zu $^1/_{10}$ der Zentralintensität; die Summe des zweiten und dritten Gliedes enthält — mit Trennung der Einflußgrößen U, I, Z und χ — die um $> \vartheta'$ gestreuten Elektronen, d. h. die Gebiete, in denen die Intensität unter $^1/_{10}$ der Zentralintensität liegt.

Als *Einebnungsdicke* γx^{III} wollen wir nun diejenige Massendicke des Objekts einführen, bei der im Mittel alle Elektronen einmal elastisch oder um Winkel $> \vartheta'$ unelastisch gestreut sind, so daß nur noch der $1/e$-te Teil ungestreut oder um sehr kleine Winkel unelastisch gestreut übrig geblieben ist. Diese Einebnungsdicke ist natürlich kleiner als die früher eingeführte Aufhellungsdicke $\gamma x'$. Als *Verbreiterungsdicke* γx^{IV} definieren wir ferner diejenige Objektmassendicke, bei der im Mittel alle Elektronen einmal eine der kleinen unelastischen Abstreuungen $< \vartheta'$ erfahren haben. Die Verbreiterungsdicke ist selbstverständlich größer als die Bremsdicke $\gamma x''$. Für diese Dicken ergibt sich:

$$\gamma x^{\mathrm{III}} = 1{,}89 \cdot 10^{-10} \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{V\,cm}^2} \cdot A\, U \frac{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2} \cdot \frac{1}{Z^{4/3} + 0{,}072 \cdot 10^6\,\mathrm{cm}^{-3} |\chi| \left[12{,}8 \ln \left(0{,}028\,\mathrm{V}^{1/2} \frac{Z^{2/3}}{I} \sqrt{U (1 + U/1022000\,\mathrm{V})} \right) + \frac{5040\,\mathrm{cm}^3}{10^6 |\chi| Z^{1/3} + 140\,\mathrm{cm}^3} \right]}, \qquad (41)$$

$$\gamma x^{\mathrm{IV}} = 1{,}78 \cdot 10^{-10} \frac{\mathrm{g\,cm}}{\mathrm{V}} \cdot \frac{A}{10^6 |\chi|} U \frac{1 + U/1022000\,\mathrm{V}}{(1 + U/511000\,\mathrm{V})^2} \cdot \qquad (42)$$

In den Spalten 15 bis 18 der Tab. 2 sind Einebnungsdicke γx^{III} und Verbreiterungsdicke γx^{IV} sowie ihr Verhältnis zur Aufhellungsdicke $\gamma x'$ bzw. zur Bremsdicke $\gamma x''$ eingetragen.

Die Gradationskurve der Hellfeldabbildung erhalten wir, indem wir zunächst eine als Exponentialfunktion abfallende Kurve nach (25) zeichnen, jedoch nunmehr mit der Einebnungsdicke γx^{III} nach (41) als Subtangente. Diese nähert sich der Abszissenachse schleppend. Die gesuchte Gradationskurve lassen wir sich allmählich von der Exponentialfunktion entfernen und etwas unterhalb verlaufen, so daß sie etwa bei der Verbreiterungsdicke γx^{IV} nach (42) die Ab-

szissenachse erreicht. Eine solche Abhängigkeit entspricht ganz der oben erwähnten punktierten Kurve in Abb. 8.

Diese auf der Wirkung der unelastischen Streuung beruhenden Effekte treten weniger stark auf bei solchen Streusubstanzen, die ein niedriges Verhältnis $\gamma x' / \gamma x''$ aufweisen (vgl. Spalte 14 der Tab. 2). Zusammenfassend kann man jedoch sagen, daß die in Gl. (24) und Abb. 7 dargestellte Aufhellungsdicke $\gamma x'$ mit einer für praktische Forderungen bereits recht brauchbaren Genauigkeit die Dicke der im Übermikroskop aufgehellt und mit gutem Auflösungsvermögen untersuchbaren Objektdicken liefert. Für Verfeinerungen ist es unerläßlich, auch die unelastische Streuung zu berücksichtigen, doch kann eine genaue Rechnung nur durchgeführt werden, wenn die chemische Beschaffenheit der Objektsubstanz bekannt ist. Die unelastische Streuung ist mit der diamagnetischen Suszeptibilität stark von der Art der chemischen Bindung abhängig, was verständlich ist, weil die Energiezustände der Bindungselektronen gleichzeitig die chemischen Verhältnisse und die unelastische Elektronenstreuung bestimmen. Bei organischen Objekten dürfte es schwierig sein, den während einer Aufnahme vorliegenden chemischen Zustand genau zu kennen, weil durch längere Elektronenbestrahlung infolge von Ionisierungsvorgängen, die eben mit der unelastischen Streuung verbunden sind, chemische Bindungen zerstört zu werden pflegen, wodurch u. U. gasförmige Bestandteile frei werden und abdampfen können. Die Änderung des Aussehens organischer Objekte nach längerer Elektronenbelastung, die jedem am Übermikroskop arbeitenden Experimentator vertraut ist, beruht auf dieser Erscheinung. König[15] wies nach, daß ein lange bestrahlter Kollodiumfilm in feinkristallinen Graphit übergegangen war. So wird man in vielen Fällen von der organischen Substanz nur noch ein lockeres Kohlenstoffgerüst übrig behalten haben. Besser lassen sich die Verhältnisse bei anorganischen Substanzen behandeln, deren Ionenbindungen nicht zerschlagen werden. SiO_2 dürfte sich für eine genauere Analyse der Struktur des gestreuten Strahls besonders eignen, da es in Form eines Gels, d. h. ohne Kristallstruktur, erhältlich ist, so daß Beugungseffekte vermieden werden können. Das Übermikroskop ist zur experimentellen Untersuchung der Elektronenstreuung zu extrem kleinen Winkeln im Zusammenwirken mit einem Elektronenspektrographen (Ruthemann[14], Hillier und Baker[16]) besonders gut brauchbar.

Den HHrn. H. Koppe und G. Molière dankt der Verf. für wertvolle Diskussionen.

[15] H. König, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., **1946**, 24.
[16] J. Hillier u. R. F. Baker, J. appl. Physics **15**, 663 [1944].

Über ein Schalenmodell der Atomkerne

Von Wolfgang Ehrenberg*

(Z. Naturforschg. **4a**, 70—74 [1949]; eingegangen am 26. April 1948)

Es wird ein Schalenmodell der Atomkerne entwickelt, das 1. den beobachteten Stabilitätsmaxima in der Reihe der Ordnungszahlen und 2. den Stabilitätsgrenzen der Isotopenreihen weitgehend gerecht wird.

Zum Verständnis der Kernstruktur kann man eine summarische oder detaillierte Betrachtungsweise heranziehen, die einander gegenseitig ergänzen. Erstere ist im Tröpfchenmodell schon ziemlich weit entwickelt[1], letztere steckt noch in den Anfängen. Innerhalb der detaillierten Betrachtungsweise gibt es wiederum zwei einander ergänzende Gesichtswinkel, je nachdem sie die räumliche Anordnung oder die Impulskoordinaten der Kernbausteine betreffen. Die erstere wurde von Wefelmeier[2] entwickelt und im Kristallmodell des Atomkerns ausgebaut, welches von den verschiedenen beobachteten Maxima der Stabilität bzw. Häufigkeit als Funktion der Kernladungszahl für Si, Fe und Sn kristallographisch bevorzugte Anordnungen der Elementarteilchen wahrscheinlich macht. Die Ergänzung dieser, hin-

* (13b) München 25, Wolfratshauser Str. 17.

[1] E. Feenberg, Rev. mod. Physics **19**, 239 [1947].
[2] W. Wefelmeier, Z. Physik **107**, 332 [1937].

szissenachse erreicht. Eine solche Abhängigkeit entspricht ganz der oben erwähnten punktierten Kurve in Abb. 8.

Diese auf der Wirkung der unelastischen Streuung beruhenden Effekte treten weniger stark auf bei solchen Streusubstanzen, die ein niedriges Verhältnis $\gamma x' / \gamma x''$ aufweisen (vgl. Spalte 14 der Tab. 2). Zusammenfassend kann man jedoch sagen, daß die in Gl. (24) und Abb. 7 dargestellte Aufhellungsdicke $\gamma x'$ mit einer für praktische Forderungen bereits recht brauchbaren Genauigkeit die Dicke der im Übermikroskop aufgehellt und mit gutem Auflösungsvermögen untersuchbaren Objektdicken liefert. Für Verfeinerungen ist es unerläßlich, auch die unelastische Streuung zu berücksichtigen, doch kann eine genaue Rechnung nur durchgeführt werden, wenn die chemische Beschaffenheit der Objektsubstanz bekannt ist. Die unelastische Streuung ist mit der diamagnetischen Suszeptibilität stark von der Art der chemischen Bindung abhängig, was verständlich ist, weil die Energiezustände der Bindungselektronen gleichzeitig die chemischen Verhältnisse und die unelastische Elektronenstreuung bestimmen. Bei organischen Objekten dürfte es schwierig sein, den während einer Aufnahme vorliegenden chemischen Zustand genau zu kennen, weil durch längere Elektronenbestrahlung infolge von Ionisierungsvorgängen, die eben mit der unelastischen Streuung verbunden sind, chemische Bindungen zerstört zu werden pflegen, wodurch u. U. gasförmige Bestandteile frei werden und abdampfen können. Die Änderung des Aussehens organischer Objekte nach längerer Elektronenbelastung, die jedem am Übermikroskop arbeitenden Experimentator vertraut ist, beruht auf dieser Erscheinung. König[15] wies nach, daß ein lange bestrahlter Kollodiumfilm in feinkristallinen Graphit übergegangen war. So wird man in vielen Fällen von der organischen Substanz nur noch ein lockeres Kohlenstoffgerüst übrig behalten haben. Besser lassen sich die Verhältnisse bei anorganischen Substanzen behandeln, deren Ionenbindungen nicht zerschlagen werden. SiO_2 dürfte sich für eine genauere Analyse der Struktur des gestreuten Strahls besonders eignen, da es in Form eines Gels, d. h. ohne Kristallstruktur, erhältlich ist, so daß Beugungseffekte vermieden werden können. Das Übermikroskop ist zur experimentellen Untersuchung der Elektronenstreuung zu extrem kleinen Winkeln im Zusammenwirken mit einem Elektronenspektrographen (Ruthemann[14], Hillier und Baker[16]) besonders gut brauchbar.

Den HHrn. H. Koppe und G. Molière dankt der Verf. für wertvolle Diskussionen.

[15] H. König, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., **1946**, 24.
[16] J. Hillier u. R. F. Baker, J. appl. Physics **15**, 663 [1944].

Über ein Schalenmodell der Atomkerne

Von Wolfgang Ehrenberg*

(Z. Naturforschg. **4a**, 70—74 [1949]; eingegangen am 26. April 1948)

Es wird ein Schalenmodell der Atomkerne entwickelt, das 1. den beobachteten Stabilitätsmaxima in der Reihe der Ordnungszahlen und 2. den Stabilitätsgrenzen der Isotopenreihen weitgehend gerecht wird.

Zum Verständnis der Kernstruktur kann man eine summarische oder detaillierte Betrachtungsweise heranziehen, die einander gegenseitig ergänzen. Erstere ist im Tröpfchenmodell schon ziemlich weit entwickelt[1], letztere steckt noch in den Anfängen. Innerhalb der detaillierten Betrachtungsweise gibt es wiederum zwei einander ergänzende Gesichtswinkel, je nachdem sie die räumliche Anordnung oder die Impulskoordinaten der Kernbausteine betreffen. Die erstere wurde von Wefelmeier[2] entwickelt und im Kristallmodell des Atomkerns ausgebaut, welches von den verschiedenen beobachteten Maxima der Stabilität bzw. Häufigkeit als Funktion der Kernladungszahl für Si, Fe und Sn kristallographisch bevorzugte Anordnungen der Elementarteilchen wahrscheinlich macht. Die Ergänzung dieser, hin-

* (13b) München 25, Wolfratshauser Str. 17.

[1] E. Feenberg, Rev. mod. Physics **19**, 239 [1947].
[2] W. Wefelmeier, Z. Physik **107**, 332 [1937].

Z	Element	Kriterium	Literatur[3] (Fußnoten)	Bemerkungen zu Anmerkung 8
2	He	**1b**	5	
8	O	**1a 1b** 2	6 5 7	
14	Si	1a 2	6 7	
20	Ca	1a 2	6 7	
26	Fe	**1a 1b** (2)	6 5 7	
32	Ge	1a (2)		
38	Sr	4 6	8	Zerfallsreihe von At.-Gew. 91 u. 93
40	Zr	1a 1b 2 3	6 5 7 8	„ „ „ 95 u. 97
44	Ru	1a 2 4 5	6 7 8	„ „ „ 101
46	Pd	(2)	7	
50	Sn	**1a 1b** 4	6 5 8	„ „ „ 117
56	Ba	1a 1b 2 4	6 5 7 8	„ „ „ 141 u. 143
62	Sm	5		
66	Dy	1b	5	
74	W	1a 1b (2)	6 5 7	
78	Pt	(1b) 2	5 7	
82	Pb	**1b**	5	
90	Th	1a 1b 3	6 5	
92	U	3		

Tab. 1. Die Kerne maximaler Stabilität.

sichtlich der räumlichen Koordinaten detaillierten Betrachtungsweise, die Frage nach den Impulskoordinaten der Kernbestandteile, führt zu einer Art Pauli-Modell des Atomkerns[3,4].

Ausgehend davon, daß beide Kernbestandteile, Neutron und Proton, wegen ihrer halbzahligen Spins der Fermi-Statistik genügen müssen, kommt man, unabhängig von der Verschiedenheit des gemeinsamen Kraftfeldes, für Neutronen und Protonen gesondert zu den gleichen maximalen Besetzungszahlen pro Haupt- und Nebenquantenzahl, wie in der Atomhülle für die Elektronen. Natürlich ist hinsichtlich der energetischen Reihenfolge der einzelnen Quantenzustände mit einigen Unterschieden zu rechnen.

Ein solches Pauli-Modell des Atomkerns erweist sich bei näherer Betrachtung als fruchtbar. Zunächst ergibt sich aus ihm zwanglos die Bevorzugung der Gleichzahligkeit von Protonen und Neutronen bei nicht zu hoher Kernladung, da jeder Überschuß der einen oder anderen Teilchensorte in energiereichere Quantenzustände abgedrängt wird. Vor allem aber können die verschiedenen Stabilitätsmaxima in der Reihe der Elemente nach Art der Edelgaskonfiguration als aufgefüllte Nebenquantenzustände der Protonen aufgefaßt und damit zu einem vertieften Einblick in die Kernstruktur benutzt werden.

Stabilitätsmaxima

Auf ein Stabilitätsmaximum kann aus folgenden Kriterien geschlossen werden:

1. Maximum der relativen Häufigkeit. Hierbei ist der Verteilung in Meteoriten (1a; s. Tab. 1) in gewisser Hinsicht größere Bedeutung beizumessen als der kosmischen Häufigkeit (1b; s. Tab. 1), da bei Einbeziehung der Frühstadien der Sternentwicklung mit einer Verwischung der Beziehung zwischen Häufigkeit und Stabilität der Elemente zu rechnen ist.
2. Minimum des Einfangquerschnitts für thermische Neutronen.
3. Maximum der Lebensdauer innerhalb einer radioaktiven Zerfallsreihe.
4. Minimum der Lebensdauer innerhalb einer β-Zerfallsreihe bei dem unmittelbar vorangehenden Element.
5. Minimum der Häufigkeit bzw. Fehlen des unmittelbar vorangehenden Elements.
6. β-Aktivität des unmittelbar vorangehenden Elements.

[3] W. Ehrenberg, Elektron **12**, 404 [1947].
[4] W. Ehrenberg, Mitt. an die Naturwiss. v. 22. und 23. Februar 1948.
[5] H. E. Suess, Z. Naturforschg. **2a**, 311 [1947].
[6] V. M. Goldschmidt, Naturwiss. **18**, 999 [1930].
[7] H. Volz, Z. Physik **121**, 201 [1943].
[8] W. Seelmann-Eggebert u. F. Straßmann, Z. Naturforschg. **2a**, 80 [1947]; Plutonium Project: J. Amer. chem. Soc. **68**, 2411 [1946]; Z. Naturforschg. **2a**, 120 [1947].

Z	Element	Protonenfreie Schalen	Abgeschlossene Schalen	Teilgefüllte Schalen
2	He	—	2 (I 0)	—
4	Be	I 0	2 (II 0)	2 (II 1)
6	C	I 0	2 (II 0)	4 (II 1)
8	O	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0)	—
10	Ne	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0)	2 (III 1)
12	Mg	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0)	4 (III 1)
14	Si	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0), 6 (III 1)	—
16	S	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0), 6 (III 1)	2 (III 2)
18	Ar	I 0, II 0	6 (II 1), 2 (III 0), 6 (III 1)	4 (III 2)
20	Ca	I 0, II 0, II 1	2 (III 0), 6 (III 1), 10 (III 2), 2 (IV 0)	—
22	Ti	I 0, II 0, II 1	2 (III 0), 6 (III 1), 10 (III 2), 2 (IV 0)	2 (IV 1)
24	Cr	I 0, II 0, II 1	2 (III 0), 6 (III 1), 10 (III 2), 2 (IV 0)	4 (IV 1)
26	Fe*	I 0, II 0, II 1, III 0, III 1, III 2, IV 0, IV 1	10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0)	—
28	Ni	I 0, II 0, II 1	2 (II 0), 6 (III 1), 10 (III 2), 2 (IV 0), 6 (IV 1)	2 (IV 2)
30	Zn	I 0, II 0, II 1, III 0, III 1, III 2, IV 0	10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0)	4 (IV 1)
32	Ge	wie oben	6 (IV 1), 10 (IV 2), 10 (IV 3), 2 (V 0)	—
34	Se	„ „	wie oben	2 (V 1)
36	Kr	„ „	„ „	4 (V 1)
38	Sr	„ „	6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0), 6 (V 1)	—
40	Zr	I 0, II 0, II 1, III 0, III 1, III 2	2 (IV 0), 6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0), 6 (V 1)	—
42	Mo	I 0, II 0, II 1, III 0, III 1	2 (IV 0), 6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0),	8 (III 2)
44	Ru	wie oben	10 (III 2), 2 (IV 0), 6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0)	—
46	Pd	I 0, II 0—1, III 0—2, IV 0—3	2 (V 0), 6 (V 1), 10 (V 2), 14 (V 3)	14 (V 4)
48	Cd	wie oben	wie oben	16 (V 4)
50	Sn	„ „	2 (V 0), 6 (V 1), 10 (V 2), 14 (V 3), 18 (V 4)	—
52	Te	I 0, II 0—1, III 0—2, IV 0—3, V 0	6 (V 1), 10 (V 2), 14 (V 3), 18 (V 4), 2 (VI 0)	2 (VI 1)
54	Xe	wie oben	wie oben	4 (VI 1)
56	Ba	„ „	6 (V 1), 10 (V 2), 14 (V 3), 18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1)	—
58	Ce	„ „	wie oben	2 (VI 2)
60	Nd	„ „	„ „	4 (VI 2)
62	Sm	„ „	wie oben [N.B. 6 (VI 1)]	6 (VI 2)
64	Gd	„ „	wie oben	8 (VI 2)
66	Dy	„ „	6 (V 1), 10 (V 2), 14 (V 3), 18 (V 4,) 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2)	—
68	Er	„ „	wie oben	2 (VI 3)
70	Yb	„ „	„ „	4 (VI 3)
72	Hf	„ „	„ „	6 (VI 3)
74	W	I 0, II 0—1, III 0—2, IV 0—3, V 0—1	10 (V 2), 14 (V 3), 18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2), 14 (VI 3)	—
76	Os	I 0, II 0—1, III 0—2, IV 0—3, V 0—2	14 (V 3), 18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2), 14 (VI 3)	12 (VI 4)
78	Pt	wie oben	[wie oben N.B. 14 (VI 3)]	14 (VI 4)
80	Hg	„ „	wie oben	16 (VI 4)
82	Pb	„ „	14 (V 3), 18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2), 14 (VI 3), 18 (VI 4)	—
84	Po	„ „	wie oben	2 (VI 5)
86	Rn	„ „	„ „	4 (VI 5)
88	Ra	„ „	„ „	6 (VI 5)
90	Th	I 0, II 0—1, III 0—2, IV 0—3, V 0—3	18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2), 14 (VI 3), 18 (VI 4), 22 (VI 5)	—
92	U	wie oben	18 (V 4), 2 (VI 0), 6 (VI 1), 10 (VI 2), 14 (VI 3), 18 (VI 4), 22 (VI 5), 2 (VII 0)	—
94	Pu	„ „	wie oben	2 (VII 1)
96	Cm	„ „	„ „	4 (VII 1)

* Die Energieniveau-Zacke beim Fe-Kern[3] deutet darauf hin, daß statt des den umgebenden Elementen entsprechenden Zustandes 2 (III 0), 6 (III 1), 10 (III 2), 2 (IV 0), 6 (IV 1) ein höherer Quantenzustand vorliegt.

Tab. 2. Besetzungszahlen der Quantenzustände.
Die Zahl vor dem in Klammern stehenden Quantenzustand bedeutet die Besetzungszahl.

Z	Element	A	Neutronen-Untergruppen		Proton-Neutron-Untergruppen	
			teilgefüllt	abgeschlossen	abgeschlossen	teilgefüllt
8	O	18	—	2 (II 0)	II 1—III 0	—
14	Si	30	—	2 (II 0)	II 1—III 1	—
20	Ca	48	—	2 (II 0), 6 (II 1)	III 0—IV 0	—
26	Fe	58	—	6 (IV 1)	IV 2—V 0	—
32	Ge	76	—	10 (III 2), 2 (IV 0)	IV 1—V 0	—
38	Sr	88	—	10 (III 2), 2 (IV 0)	IV 1—V 1	—
40	Zr	96	—	6 (III 1), 10 (III 2)	IV 0—V 1	—
44	Ru	104	—	2 (II 0), 6 (II 1), 2 (III 0), 6 (III 1)	III 2—V 0	—
50	Sn	124	—	10 (IV 2), 14 (IV 3)	V 0—V 4	—
56	Ba	138	—	10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0)	V 1—VI 1	—
66	Dy	164	—	6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0)	V 1—VI 2	—
74	W	186	—	6 (IV 1), 10 (IV 2), 14 (IV 3), 2 (V 0), 6 (V 1)	V 2—VI 3	—

Tab. 3. Obere Gewichtsgrenze stabiler Isotope.

Diese Kriterien für ein Stabilitätsmaximum (und damit für eine abgerundete Protonenkonfiguration) treffen zu bei den in Tab. 1 verzeichneten Elementen. Die markantesten Beispiele sind dort fett, die nur schwach ausgeprägten in Klammern gesetzt.

Wie man sieht, besteht ein weitgehender Gleichlauf zwischen den aus Häufigkeit, Reaktionsträgheit und anderen Anzeichen erhältlichen Daten hinsichtlich stabilitätsmäßig bevorzugter Kernladungszahlen. Sucht man nun nach einer Zuordnung zwischen den möglichen Quantenzuständen und den Kernbestandteilen der einzelnen Elemente, bei welcher der jeweilige Abschluß einer Protonenuntergruppe mit einem beobachteten Stabilitätsmaximum zusammenfällt, so empfiehlt es sich, versuchsweise gewisse plausible Annahmen über die Art des Aufbaues zugrunde zu legen und dann auszuprobieren, wie weit sich mit ihnen das gesteckte Ziel erreichen läßt. Von verschiedenen Versuchen des Verf. in dieser Richtung führten, zunächst unter Beschränkung auf doppelt geradzahlige Kerne, folgende Gesichtspunkte zu den besten Ergebnissen:

1. Die besetzten Quantenzustände bilden unter Zugrundelegung der Zustandsreihenfolge I 0, II 0, II 1, III 0, III 1, III 2 usw. einen geschlossenen Komplex (die römischen Ziffern bezeichnen die Hauptquantenzahl, die arabischen Ziffern die Nebenquantenzahl).
2. Der ($N = Z$)-Anteil der Neutronen befindet sich in den gleichen Quantenzuständen wie die Protonen, die überschüssigen Neutronen nehmen die unmittelbar darunter liegenden Quantenzustände ein. Unterhalb des Protonenkomplexes müssen also genügend viele Quantenzustände frei bleiben, um die Überschußneutronen auch des schwersten stabilen Isotops aufzunehmen.
3. Allen stabilitätsmäßig nicht bevorzugten Elementen ist eine teilgefüllte Protonenuntergruppe zuzuordnen.
4. Der schrittweise Aufbau der Protonenschalen soll möglichst gleichmäßig erfolgen.

Nach diesen Grundsätzen ergeben sich die in Tab. 2 zusammengefaßten Strukturen der Protonenschalen als die wahrscheinlichsten. Es kommen dabei, wie gefordert, Stabilitätsmaxima nur bei abgeschlossenen Untergruppen vor, nämlich bei He, O, Si, Ca, Fe, Ge, Sr, Zr, Ru, Sn, Ba, Dy, W, Pb, Th, U. Die in Tab. 1 noch verzeichneten, weniger ausgeprägten Stabilitätsmaxima Pd, Sm, Pt sind durch Gleichheit in den Besetzungszahlen der teilgefüllten und der benachbarten abgeschlossenen Untergruppe gekennzeichnet (die einander entsprechenden Besetzungszahlen sind unterstrichen). Diese Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen ist so weitgehend, daß sie für die Richtigkeit der vorgenommenen Zuordnung spricht. Das in diesem Schema immer wiederkehrende Strukturelement: 2 einander impulsmäßig neutralisierende Protonen mit 2 Neutronen der gleichen Quantenzahl, kann als ein Alphateilchen in höherem Quantenzustand aufgefaßt werden. Die mit Fe beginnende Abweichung von der mit Z gleichmäßig zunehmenden Erweiterung des Phasenraums ist bei Pd beendet und durch die energetische Sonderstellung des Fe-Kerns bedingt[3].

Bei der oberen Gewichtsgrenze der stabilen Isotope (Tab. 3) lassen sich die Überschußneu-

tronen der Kerne mit abgeschlossenen Protonen-Untergruppen bis herauf zu $Z = 74$ durch abgeschlossene Untergruppen unmittelbar unterhalb des Protonenkomplexes darstellen, was ebenfalls für die Richtigkeit des gemachten Ansatzes spricht. Elemente mit der Besetzungszahl 2 der teilgefüllten Protonenuntergruppe begünstigen auch im Komplex der Überschußneutronen eine teilgefüllte Untergruppe der Besetzungszahl 2, z. B. Ni.

Eine theoretische Begründung für das von uns postulierte Freibleiben der untersten Quantenzustände kann allerdings vorläufig nicht gegeben werden*.

* Die vom Verf. zunächst vertretene Annahme, daß das Freibleiben durch die gegenseitige Abstoßung der Kernbestandteile bewirkt werden könnte, erwies sich, wie ein Briefwechsel mit C. F. v. Weizsäcker ergab, bei Zugrundelegung des Einkörperansatzes als mathematisch unhaltbar.

NOTIZEN

Nichtlineare Erweiterung der Londonschen Theorie

Von Heinz Koppe

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 4a, 74—75 [1949]; eingeg. am 16. Okt. 1948)

Die phänomenologische Theorie der Supraleitung von London ist linear, enthält also keine ausgezeichnete Stromstärke. Eine solche kommt erst dadurch in die Theorie herein, daß aus Gründen der thermodynamischen Stabilität die Stromdichte an der Oberfläche einen bestimmten, temperaturabhängigen Wert I_L nicht überschreiten kann, der aus der bekannten Bedingung $\frac{1}{2}\,\lambda\, I_L^2 = f_n - f_s$ (f_n, f_s sind die freien Energien im normal- bzw. supraleitenden Zustand) zu berechnen ist.

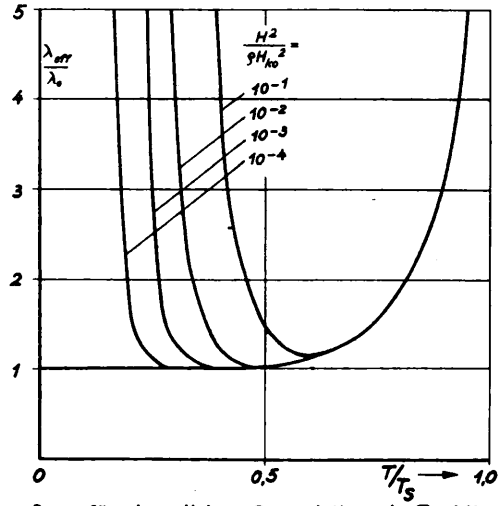
Die Heisenbergsche Theorie der Supraleitung enthält dagegen eine ebenfalls temperaturabhängige, charakteristische Stromstärke I_m der einzelnen Stromfäden, die zugleich eine obere Grenze für die Stromdichte J der Londonschen Theorie (die jetzt als makroskopisches Mittel zu verstehen ist) darstellt. Von Heisenberg wurde bereits gezeigt, daß die Londonsche Theorie gilt, solange $J \ll I_m$ ist, also im ganzen dem Experiment zugänglichen Bereich, wenn $I_L \ll I_m$ gilt. Diese Bedingung ist nun tatsächlich vom Sprungpunkt T_s bis etwa zu $^1/_2\ T_s$ gut erfüllt, schlägt aber dann schnell in die entgegengesetzte Beziehung $I_L \gg I_m$ um. In diesem Bereich käme man zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wenn man weiterhin mit der Londonschen Theorie rechnen würde. Das ist aber nach der Heisenbergschen Theorie auch nicht erlaubt. Im Gegensatz zu I_L muß I_m in die elektrodynamischen Gleichungen mit eingehen. Es wurde deshalb eine Erweiterung der phänomenologischen Theorie untersucht, in der die erste Londonsche Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\lambda\,\mathfrak{J} = \mathfrak{E} \qquad (1)$$

ersetzt wurde durch

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\lambda\,\varphi\,(\mathfrak{J}/I_m)\,\mathfrak{J} = \mathfrak{E}\,. \qquad (2)$$

Dabei ist φ eine Funktion, die für den Wert 0 bzw. 1 des Argumentes nach 1 bzw. ∞ strebt, und im Zwischengebiet monoton ansteigt. Da es zunächst nur auf einen qualitativen Überblick ankam, wurde für φ willkürlich eine möglichst einfache Funktion benutzt, die diesen Bedingungen genügt. Unabhängig davon läßt sich zeigen, daß der Übergang von (1) zu (2) auch



λ_{eff} für den dicken Supraleiter als Funktion von T für verschiedene Werte von H.

Abb. 1

Änderungen in den anderen Gleichungen der phänomenologischen Theorie bedingt. Dabei muß u. a. die Bedingung für die Stromstärke, bei der die Supraleitung thermodynamisch unstabil wird, abgeändert werden, und es zeigt sich, daß dadurch gerade wieder die gleiche Beziehung für den magnetischen Schwellenwert herauskommt wie in der Londonschen Theorie, wie es auch nach allgemein physikalischen Überlegungen sein muß. Dazu ist aus elektrodynamischen Gründen eine größere Eindringtiefe erforderlich. Der Unterschied zwischen (1) und (2) muß sich also in den Experimenten zeigen, bei denen die Stromverteilung im Supraleiter eine Rolle spielt, und zwar um so

tronen der Kerne mit abgeschlossenen Protonen-Untergruppen bis herauf zu $Z = 74$ durch abgeschlossene Untergruppen unmittelbar unterhalb des Protonenkomplexes darstellen, was ebenfalls für die Richtigkeit des gemachten Ansatzes spricht. Elemente mit der Besetzungszahl 2 der teilgefüllten Protonenuntergruppe begünstigen auch im Komplex der Überschußneutronen eine teilgefüllte Untergruppe der Besetzungszahl 2, z. B. Ni.

Eine theoretische Begründung für das von uns postulierte Freibleiben der untersten Quantenzustände kann allerdings vorläufig nicht gegeben werden*.

* Die vom Verf. zunächst vertretene Annahme, daß das Freibleiben durch die gegenseitige Abstoßung der Kernbestandteile bewirkt werden könnte, erwies sich, wie ein Briefwechsel mit C. F. v. Weizsäcker ergab, bei Zugrundelegung des Einkörperansatzes als mathematisch unhaltbar.

NOTIZEN

Nichtlineare Erweiterung der Londonschen Theorie

Von Heinz Koppe

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 4 a, 74—75 [1949]; eingeg. am 16. Okt. 1948)

Die phänomenologische Theorie der Supraleitung von London ist linear, enthält also keine ausgezeichnete Stromstärke. Eine solche kommt erst dadurch in die Theorie herein, daß aus Gründen der thermodynamischen Stabilität die Stromdichte an der Oberfläche einen bestimmten, temperaturabhängigen Wert I_L nicht überschreiten kann, der aus der bekannten Bedingung $\frac{1}{2}\,\lambda\, I_L^2 \leq f_n - f_s$ (f_n, f_s sind die freien Energien im normal- bzw. supraleitenden Zustand) zu berechnen ist.

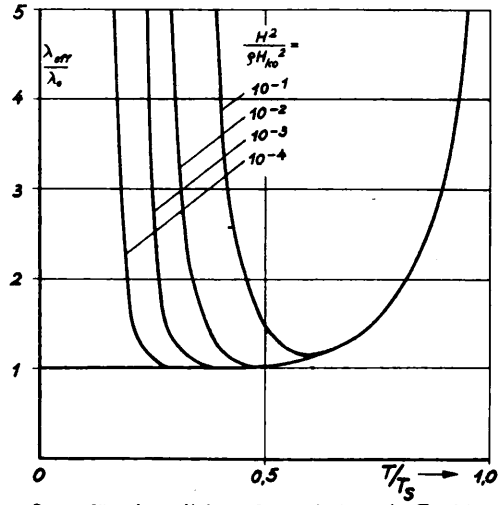
Die Heisenbergsche Theorie der Supraleitung enthält dagegen eine ebenfalls temperaturabhängige, charakteristische Stromstärke I_m der einzelnen Stromfäden, die zugleich eine obere Grenze für die Stromdichte J der Londonschen Theorie (die jetzt als makroskopisches Mittel zu verstehen ist) darstellt. Von Heisenberg wurde bereits gezeigt, daß die Londonsche Theorie gilt, solange $J \ll I_m$ ist, also im ganzen dem Experiment zugänglichen Bereich, wenn $I_L \ll I_m$ gilt. Diese Bedingung ist nun tatsächlich vom Sprungpunkt T_s bis etwa zu $^1/_2\, T_s$ gut erfüllt, schlägt aber dann schnell in die entgegengesetzte Beziehung $I_L \gg I_m$ um. In diesem Bereich käme man zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wenn man weiterhin mit der Londonschen Theorie rechnen würde. Das ist aber nach der Heisenbergschen Theorie auch nicht erlaubt. Im Gegensatz zu I_L muß I_m in die elektrodynamischen Gleichungen mit eingehen. Es wurde deshalb eine Erweiterung der phänomenologischen Theorie untersucht, in der die erste Londonsche Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\lambda\,\mathfrak{J} = \mathfrak{E} \qquad (1)$$

ersetzt wurde durch

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\lambda\,\varphi\,(\mathfrak{J}/I_m)\,\mathfrak{J} = \mathfrak{E}\,. \qquad (2)$$

Dabei ist φ eine Funktion, die für den Wert 0 bzw. 1 des Argumentes nach 1 bzw. ∞ strebt, und im Zwischengebiet monoton ansteigt. Da es zunächst nur auf einen qualitativen Überblick ankam, wurde für φ willkürlich eine möglichst einfache Funktion benutzt, die diesen Bedingungen genügt. Unabhängig davon läßt sich zeigen, daß der Übergang von (1) zu (2) auch



λ_{eff} für den dicken Supraleiter als Funktion von T für verschiedene Werte von H.

Abb. 1

Änderungen in den anderen Gleichungen der phänomenologischen Theorie bedingt. Dabei muß u. a. die Bedingung für die Stromstärke, bei der die Supraleitung thermodynamisch unstabil wird, abgeändert werden, und es zeigt sich, daß dadurch gerade wieder die gleiche Beziehung für den magnetischen Schwellenwert herauskommt wie in der Londonschen Theorie, wie es auch nach allgemein physikalischen Überlegungen sein muß. Dazu ist aus elektrodynamischen Gründen eine größere Eindringtiefe erforderlich. Der Unterschied zwischen (1) und (2) muß sich also in den Experimenten zeigen, bei denen die Stromverteilung im Supraleiter eine Rolle spielt, und zwar um so

mehr, je größer die maximale Stromdichte ist. Da diese durch das äußere Magnetfeld bestimmt wird (die meisten Messungen von λ basieren auf dem Verhalten eines Supraleiters im Magnetfeld), würde sich bei der Auswertung dieser Messungen nach der linearen Londonschen Theorie ein scheinbares λ_{eff} ergeben, welches außer von der Temperatur auch vom Magnetfeld abhängt, bei dem die Messungen ausgeführt werden. Für Messungen an dicken Supraleitern ist $\lambda_{eff}(T, H)$ als Funktion von T bei verschiedenen konstanten Werten von H in der Abb. 1 dargestellt (dabei ist λ_0 der Grenzwert von λ für $T = 0$; ϱ bedeutet das Verhältnis von λ zu dem Wert m/ne^2 und dürfte empirisch nach Shoenbergs Messungen etwa bei 12 liegen; H_{k0} ist die kritische Feldstärke am absoluten Nullpunkt). In Abb. 1 ist keine Rücksicht darauf genommen, ob bei der betreffenden Temperatur H noch unterhalb des magnetischen Schwellenwertes $H_{k0}[1 - (T/T_s)^2]$ liegt, wie weit sich die λ_{eff}-Kurven also überhaupt realisieren lassen, da dies von ϱ abhängt. Bedeutung hat diese Einschränkung im wesentlichen nur für die Kurve mit dem Parameter 10^{-1}, alle anderen Kurven sind realisierbar bis zu Temperaturen, bei denen sie praktisch völlig in die λ-Kurve verlaufen sind. Nur für verschwindendes H erhält man auch bei tiefen Temperaturen die Londonsche λ-Kurve. Für endliches H ergibt sich ein U-förmiger Verlauf.

Eine eingehende Darstellung, in der auch die komplizierten Verhältnisse beim dünnen Supraleiter behandelt werden, wird voraussichtlich in dieser Zeitschrift erscheinen.

Zur Frage der 3,3-h-Aktivität beim Terbium

Von Arnold Flammersfeld

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 4a, 75—76 [1949]; eingeg. am 12. Okt. 1948)

Terbium-Präparate zeigen nach Bestrahlung mit langsamen Neutronen zwei Aktivitäten von 3,3 bis 3,9 h[1] und von 73,5 d Halbwertszeit[2]. Da Terbium nur ein stabiles Isotop ^{159}Tb besitzt, müßten beide Aktivitäten dem ^{160}Tb zugeordnet werden. Es liegt aber der Verdacht nahe, daß es sich bei der ersten dieser Aktivitäten um eine Dy-Verunreinigung handelt, da Tb als Verunreinigung des Dy auftritt und umgekehrt, und Dy bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen eine sehr starke Aktivität von 2,42 h Halbwertszeit ergibt. Es würde also bereits ein geringer Dy-Gehalt des Tb genügen, um die beobachtete Aktivität zu erklären; infolge eines geringen Anteiles der 73-d-Aktivität, der von der Bestrahlungszeit abhängen wird, könnte die beobachtete Halbwertszeit von 3,3 bis 3,9 h zustande kommen. Da reine dysprosiumfreie Terbium-Präparate nicht zu erhalten waren, wurde diese Frage auf folgende Weise untersucht. Dy zeigt außer der 2,4-h-Aktivität noch eine sehr charakteristische Komponente von 1,25 min[3] mit sehr weicher Strahlung, die im 100-μ-Aluminium-Zähler bei Bestrahlungszeiten über 5 min nicht mehr bemerkbar ist, und die daher zum Nachweis Zählrohre mit besonders dünnem Fenster, dünne Präparate und kurze Bestrahlungszeiten erfordert. Diese Aktivität, die z. Zt. der obigen Arbeiten noch nicht bekannt war, gestattet nun eine sichere Probe: Rührt die 3,3-h-Aktivität vom Tb her, so darf die 1,25-min-Aktivität nicht auftreten. Rührt sie dagegen von einer Dy-Verunreinigung her, so muß die kurzlebige Aktivität im gleichen Verhältnis zur langen auftreten wie beim Dy.

Es wurden 16 mg Tb-Oxyd[4], die auf 10 cm² gleichmäßig verteilt waren, 5 min mit verlangsamten Be+D-Neutronen unserer Hochspannungsanlage bestrahlt und in einem Vakuumschleusenzählrohr mit 0,2-μ-Cellophanfenster gemessen. Ferner wurde ein kleines Dysprosiumoxyd-Präparat etwa gleicher Dicke ebenso lange bestrahlt und im gleichen Zählrohr gemessen.

Das Ergebnis beim reinen Dy zeigt die ausgezogene Kurve der Abb. 1, an der die 1,25-min- und die 2,4-h-Komponente deutlich zu sehen sind. Darüber zeigen die Kreuze den erhaltenen Aktivitätsabfall des „Terbium"-Präparates, der ebenfalls eine 1,25-min- und eine 2,4-h-Komponente erkennen läßt. Die gestrichelte Kurve stellt die um einen geeigneten Betrag verschobene Dy-Kurve dar, die die „Tb"-Meßpunkte ausgezeichnet wiedergibt. Aus der guten Übereinstimmung der „Tb"-Meßpunkte mit der Dysprosium-Kurve ergibt sich eindeutig, daß es sich bei der in Frage stehenden Aktivität des „Tb" um eine Dy-Verunreinigung handelt. Aus der Intensität beider Komponenten im Vergleich zum reinen Dy-Präparat ergibt sich für das Tb-Präparat eine Verunreinigung von etwa 1,4% Dy. Aus dem von Seren, Friedländer und Turkel[5] gemessenen „Wirkungsquerschnitt für die 3,3-h-Aktivität des Tb" ergibt sich eine Dy-Verunreinigung des dort benutzten Präparates von 1,5%. Absorptionsversuche an der 1,25-min-Komponente des „Tb" zeigen, daß die zugehörige Energie den gleichen niedrigen Wert wie beim reinen Dy besitzt, so daß auch hierin Übereinstimmung besteht.

Es erschien noch wünschenswert, die Halbwertszeit des „3,3—3,9-h-Körpers" nachzuprüfen, da in den genannten Arbeiten die gleichzeitig auftretende 73-d-Aktivität noch nicht berücksichtigt worden war. Zu diesem Zweck wurde das Tb-Präparat 1 Stde. mit langsamen Neutronen bestrahlt und in demselben Zählrohr gemessen. Es trat zunächst ein scheinbarer

[1] S. Sugden, Nature [London] **135**, 469 [1935]; J. K. Marsh u. S. Sugden, Nature [London] **136**, 102 [1935]; G. v. Hevesy u. H. Levy, Nature [London] **136**, 103 [1935], Kgl. Danske Acad. **14**, No. 5 [1936]; M. L. Pool u. L. L. Quill, Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

[2] W. Bothe, Naturwiss. **31**, 551 [1943] u. Z. Naturforschg. **1**, 179 [1946].

[3] A. Flammersfeld, Naturwiss. **32**, 68 [1944] u. Z. Naturforschg. **1**, 190 [1946].

[4] Hrn. Dr. Hoernes (Auer-A.G., Berlin, jetzt Chem. Werke Treibach) sind wir für die Überlassung des Tb sehr zu Dank verpflichtet.

[5] L. Seren, H. N. Friedländer u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].

mehr, je größer die maximale Stromdichte ist. Da diese durch das äußere Magnetfeld bestimmt wird (die meisten Messungen von λ basieren auf dem Verhalten eines Supraleiters im Magnetfeld), würde sich bei der Auswertung dieser Messungen nach der linearen Londonschen Theorie ein scheinbares λ_{eff} ergeben, welches außer von der Temperatur auch vom Magnetfeld abhängt, bei dem die Messungen ausgeführt werden. Für Messungen an dicken Supraleitern ist $\lambda_{eff}(T, H)$ als Funktion von T bei verschiedenen konstanten Werten von H in der Abb. 1 dargestellt (dabei ist λ_0 der Grenzwert von λ für $T = 0$; ϱ bedeutet das Verhältnis von λ zu dem Wert m/ne^2 und dürfte empirisch nach Shoenbergs Messungen etwa bei 12 liegen; H_{k0} ist die kritische Feldstärke am absoluten Nullpunkt). In Abb. 1 ist keine Rücksicht darauf genommen, ob bei der betreffenden Temperatur H noch unterhalb des magnetischen Schwellenwertes $H_{k0}[1 - (T/T_s)^2]$ liegt, wie weit sich die λ_{eff}-Kurven also überhaupt realisieren lassen, da dies von ϱ abhängt. Bedeutung hat diese Einschränkung im wesentlichen nur für die Kurve mit dem Parameter 10^{-1}, alle anderen Kurven sind realisierbar bis zu Temperaturen, bei denen sie praktisch völlig in die λ-Kurve verlaufen sind. Nur für verschwindendes H erhält man auch bei tiefen Temperaturen die Londonsche λ-Kurve. Für endliches H ergibt sich ein U-förmiger Verlauf.

Eine eingehende Darstellung, in der auch die komplizierten Verhältnisse beim dünnen Supraleiter behandelt werden, wird voraussichtlich in dieser Zeitschrift erscheinen.

Zur Frage der 3,3-h-Aktivität beim Terbium

Von Arnold Flammersfeld

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 4a, 75—76 [1949]; eingeg. am 12. Okt. 1948)

Terbium-Präparate zeigen nach Bestrahlung mit langsamen Neutronen zwei Aktivitäten von 3,3 bis 3,9 h[1] und von 73,5 d Halbwertszeit[2]. Da Terbium nur ein stabiles Isotop ^{159}Tb besitzt, müßten beide Aktivitäten dem ^{160}Tb zugeordnet werden. Es liegt aber der Verdacht nahe, daß es sich bei der ersten dieser Aktivitäten um eine Dy-Verunreinigung handelt, da Tb als Verunreinigung des Dy auftritt und umgekehrt, und Dy bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen eine sehr starke Aktivität von 2,42 h Halbwertszeit ergibt. Es würde also bereits ein geringer Dy-Gehalt des Tb genügen, um die beobachtete Aktivität zu erklären; infolge eines geringen Anteiles der 73-d-Aktivität, der von der Bestrahlungszeit abhängen wird, könnte die beobachtete Halbwertszeit von 3,3 bis 3,9 h zustande kommen. Da reine dysprosiumfreie Terbium-Präparate nicht zu erhalten waren, wurde diese Frage auf folgende Weise untersucht. Dy zeigt außer der 2,4-h-Aktivität noch eine sehr charakteristische Komponente von 1,25 min[3] mit sehr weicher Strahlung, die im 100-μ-Aluminium-Zähler bei Bestrahlungszeiten über 5 min nicht mehr bemerkbar ist, und die daher zum Nachweis Zählrohre mit besonders dünnem Fenster, dünne Präparate und kurze Bestrahlungszeiten erfordert. Diese Aktivität, die z. Zt. der obigen Arbeiten noch nicht bekannt war, gestattet nun eine sichere Probe: Rührt die 3,3-h-Aktivität vom Tb her, so darf die 1,25-min-Aktivität nicht auftreten. Rührt sie dagegen von einer Dy-Verunreinigung her, so muß die kurzlebige Aktivität im gleichen Verhältnis zur langen auftreten wie beim Dy.

Es wurden 16 mg Tb-Oxyd[4], die auf 10 cm² gleichmäßig verteilt waren, 5 min mit verlangsamten Be+D-Neutronen unserer Hochspannungsanlage bestrahlt und in einem Vakuumschleusenzählrohr mit 0,2-μ-Cellophanfenster gemessen. Ferner wurde ein kleines Dysprosiumoxyd-Präparat etwa gleicher Dicke ebenso lange bestrahlt und im gleichen Zählrohr gemessen.

Das Ergebnis beim reinen Dy zeigt die ausgezogene Kurve der Abb. 1, an der die 1,25-min- und die 2,4-h-Komponente deutlich zu sehen sind. Darüber zeigen die Kreuze den erhaltenen Aktivitätsabfall des „Terbium"-Präparates, der ebenfalls eine 1,25-min- und eine 2,4-h-Komponente erkennen läßt. Die gestrichelte Kurve stellt die um einen geeigneten Betrag verschobene Dy-Kurve dar, die die „Tb"-Meßpunkte ausgezeichnet wiedergibt. Aus der guten Übereinstimmung der „Tb"-Meßpunkte mit der Dysprosium-Kurve ergibt sich eindeutig, daß es sich bei der in Frage stehenden Aktivität des „Tb" um eine Dy-Verunreinigung handelt. Aus der Intensität beider Komponenten im Vergleich zum reinen Dy-Präparat ergibt sich für das Tb-Präparat eine Verunreinigung von etwa 1,4% Dy. Aus dem von Seren, Friedländer und Turkel[5] gemessenen „Wirkungsquerschnitt für die 3,3-h-Aktivität des Tb" ergibt sich eine Dy-Verunreinigung des dort benutzten Präparates von 1,5%. Absorptionsversuche an der 1,25-min-Komponente des „Tb" zeigen, daß die zugehörige Energie den gleichen niedrigen Wert wie beim reinen Dy besitzt, so daß auch hierin Übereinstimmung besteht.

Es erschien noch wünschenswert, die Halbwertszeit des „3,3—3,9-h-Körpers" nachzuprüfen, da in den genannten Arbeiten die gleichzeitig auftretende 73-d-Aktivität noch nicht berücksichtigt worden war. Zu diesem Zweck wurde das Tb-Präparat 1 Stde. mit langsamen Neutronen bestrahlt und in demselben Zählrohr gemessen. Es trat zunächst ein scheinbarer

[1] S. Sugden, Nature [London] **135**, 469 [1935]; J. K. Marsh u. S. Sugden, Nature [London] **136**, 102 [1935]; G. v. Hevesy u. H. Levy, Nature [London] **136**, 103 [1935], Kgl. Danske Acad. **14**, No. 5 [1936]; M. L. Pool u. L. L. Quill, Physic. Rev. **53**, 437 [1938].

[2] W. Bothe, Naturwiss. **31**, 551 [1943] u. Z. Naturforschg. **1**, 179 [1946].

[3] A. Flammersfeld, Naturwiss. **32**, 68 [1944] u. Z. Naturforschg. **1**, 190 [1946].

[4] Hrn. Dr. Hoernes (Auer-A.G., Berlin, jetzt Chem. Werke Treibach) sind wir für die Überlassung des Tb sehr zu Dank verpflichtet.

[5] L. Seren, H. N. Friedländer u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].

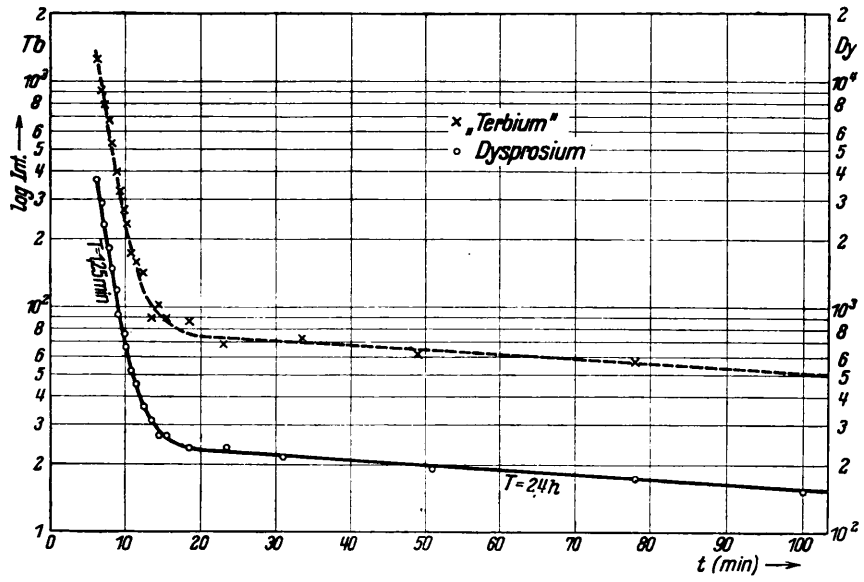


Abb. 1.

Abfall von 3,5 h auf, der schließlich in einen Abfall von 73 d überging. Nach Abzug dieser Komponente ergab sich für die Halbwertszeit der kurzlebigen Aktivität $T = 2{,}5 \pm 0{,}1$ h, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem obigen Befund, daß es sich hierbei um eine Dy-Verunreinigung handelt.

Sollte reines Terbium außer der 73-d-Aktivität noch eine solche von 3,3 h bis 3,9 h zeigen, welche also beim vorliegenden Präparat durch die Dy-Verunreinigung verdeckt sein würde, so könnte diese höchstens 5% der hier gemessenen 2,4-h-Aktivität betragen, d. h. der Wirkungsquerschnitt für Aktivierung durch langsame Neutronen müßte $< 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ cm² sein. Es liegt aber nunmehr kein Grund mehr vor, beim Tb eine 3,3—3,9-h-Aktivität anzunehmen.

Über die Häufigkeiten der Isotope des Zirkons

Von Heinrich Hintenberger

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 76 [1949]; eingeg. am 21. Dez. 1948)

Eines der wenigen Elemente, bei denen die Häufigkeiten der Isotope noch nicht auf elektrometrischem Wege bestimmt wurden, ist das Zirkon. Dieses Element wurde bisher nur von Aston[1] untersucht, der 5 Isotope entdeckte und auf photometrischem Wege die in Zeile 1 der Tabelle angeführten Häufigkeiten ermittelte. In Zeile 2 sind die Häufigkeiten angeführt, die auf elektrometrischem Wege mit einem Massenspektrometer vom Nierschen Typ erhalten wurden. Bei den Astonschen Messungen war offensichtlich das Isotop der Masse 92 noch von einer Störlinie überlagert. Die erhaltenen Häufigkeiten ergeben die mittlere Massenzahl $91{,}32_4$. Daraus folgt mit einem Packungsanteil von $-6{,}7_5$[2] ein vorläufiger Wert für das chemische Atomgewicht von $91{,}23_7$, der mit dem internationalen Tabellenwert 91,22 von 1942/43 zu vergleichen ist. Genauere Angaben erfolgen bei anderer Gelegenheit.

Prozentuale Häufigkeiten der Isotope des Zirkons.

Massen:	90	91	92	94	96	
Häufigkeit in %	48	11,5	22	17	1,5	Aston
Häufigkeit in %	51,7	10,8	17,1	17,5	2,9	vorliegende Arbeit

Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen erschien eine Veröff. von J. R. White und A. E. Cameron (Physic. Rev. **74**, 991 [1948]) aus den Clinton Engineer Works, Oak Ridge, in der u. a. auch die Häufigkeiten der Zirkonisotope elektrometrisch gemessen wurden. Die von diesen Autoren angegebenen Häufigkeiten sind 51,46; 11,23; 17,11; 17,40; 2,80.

[1] F. W. Aston, Nature [London] **114**, 273 [1924]; Philos. Mag. J. Sci. **49**, 1195 [1925]; Nature [London] **133**, 684 [1934]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **149**, 396 [1935].

[2] S. Flügge u. J. Mattauch, Isotopenbericht 1942. Physik. Z. **44**, 181 [1943].

Die Lage des isoelektrischen Punktes bei γ-Al_2O_3 und verschiedenen Modifikationen des $Al(OH)_3$

Von R. Fricke und H. Keefer[1]

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 76—77 [1949]; eingeg. am 7. Januar 1949)

Nachdem es gelungen war, großenteils an Hand der hydrolytischen Adsorption von Alkaliphosphat nachzuweisen, daß in der allotropen Alterungsreihe Böhmit-Bayerit-Hydrargillit die alkalischen Eigenschaf-

[1] 94. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe; 93. Mitt. O. Eberspächer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** [1949], im Druck.

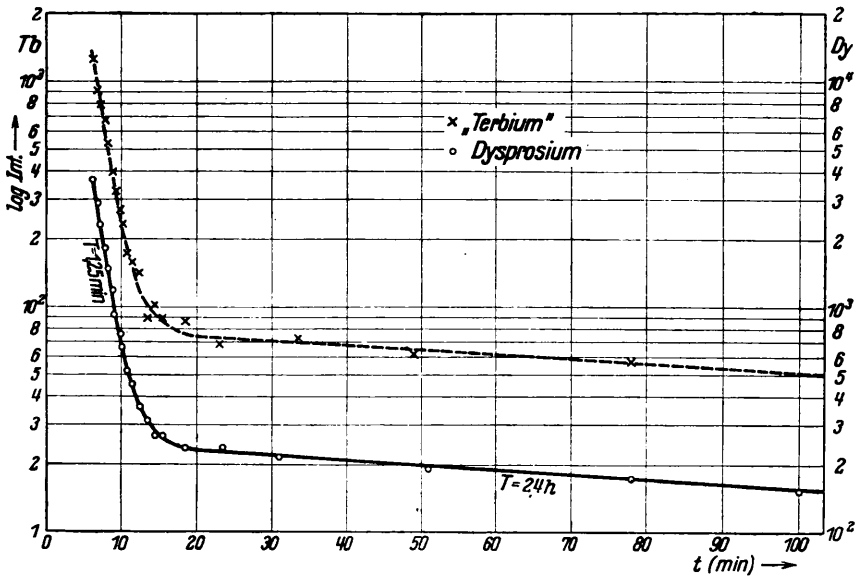


Abb. 1.

Abfall von 3,5 h auf, der schließlich in einen Abfall von 73 d überging. Nach Abzug dieser Komponente ergab sich für die Halbwertszeit der kurzlebigen Aktivität $T = 2{,}5 \pm 0{,}1$ h, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem obigen Befund, daß es sich hierbei um eine Dy-Verunreinigung handelt.

Sollte reines Terbium außer der 73-d-Aktivität noch eine solche von 3,3 h bis 3,9 h zeigen, welche also beim vorliegenden Präparat durch die Dy-Verunreinigung verdeckt sein würde, so könnte diese höchstens 5% der hier gemessenen 2,4-h-Aktivität betragen, d. h. der Wirkungsquerschnitt für Aktivierung durch langsame Neutronen müßte $< 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ cm² sein. Es liegt aber nunmehr kein Grund mehr vor, beim Tb eine 3,3—3,9-h-Aktivität anzunehmen.

Über die Häufigkeiten der Isotope des Zirkons

Von Heinrich Hintenberger

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 76 [1949]; eingeg. am 21. Dez. 1948)

Eines der wenigen Elemente, bei denen die Häufigkeiten der Isotope noch nicht auf elektrometrischem Wege bestimmt wurden, ist das Zirkon. Dieses Element wurde bisher nur von Aston[1] untersucht, der 5 Isotope entdeckte und auf photometrischem Wege die in Zeile 1 der Tabelle angeführten Häufigkeiten ermittelte. In Zeile 2 sind die Häufigkeiten angeführt, die auf elektrometrischem Wege mit einem Massenspektrometer vom Nierschen Typ erhalten wurden. Bei den Astonschen Messungen war offensichtlich das Isotop der Masse 92 noch von einer Störlinie überlagert. Die erhaltenen Häufigkeiten ergeben die mittlere Massenzahl $91{,}32_4$. Daraus folgt mit einem Packungsanteil von $-6{,}7_5$[2] ein vorläufiger Wert für das chemische Atomgewicht von $91{,}23_7$, der mit dem internationalen Tabellenwert 91,22 von 1942/43 zu vergleichen ist. Genauere Angaben erfolgen bei anderer Gelegenheit.

Prozentuale Häufigkeiten der Isotope des Zirkons.

Massen:	90	91	92	94	96	
Häufigkeit in %	48	11,5	22	17	1,5	Aston
Häufigkeit in %	51,7	10,8	17,1	17,5	2,9	vorliegende Arbeit

Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen erschien eine Veröff. von J. R. White und A. E. Cameron (Physic. Rev. **74**, 991 [1948]) aus den Clinton Engineer Works, Oak Ridge, in der u. a. auch die Häufigkeiten der Zirkonisotope elektrometrisch gemessen wurden. Die von diesen Autoren angegebenen Häufigkeiten sind 51,46; 11,23; 17,11; 17,40; 2,80.

[1] F. W. Aston, Nature [London] **114**, 273 [1924]; Philos. Mag. J. Sci. **49**, 1195 [1925]; Nature [London] **133**, 684 [1934]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **149**, 396 [1935].

[2] S. Flügge u. J. Mattauch, Isotopenbericht 1942. Physik. Z. **44**, 181 [1943].

Die Lage des isoelektrischen Punktes bei γ-Al_2O_3 und verschiedenen Modifikationen des $Al(OH)_3$

Von R. Fricke und H. Keefer[1]

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 76—77 [1949]; eingeg. am 7. Januar 1949)

Nachdem es gelungen war, großenteils an Hand der hydrolytischen Adsorption von Alkaliphosphat nachzuweisen, daß in der allotropen Alterungsreihe Böhmit-Bayerit-Hydrargillit die alkalischen Eigenschaf-

[1] 94. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe; 93. Mitt. O. Eberspächer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** [1949], im Druck.

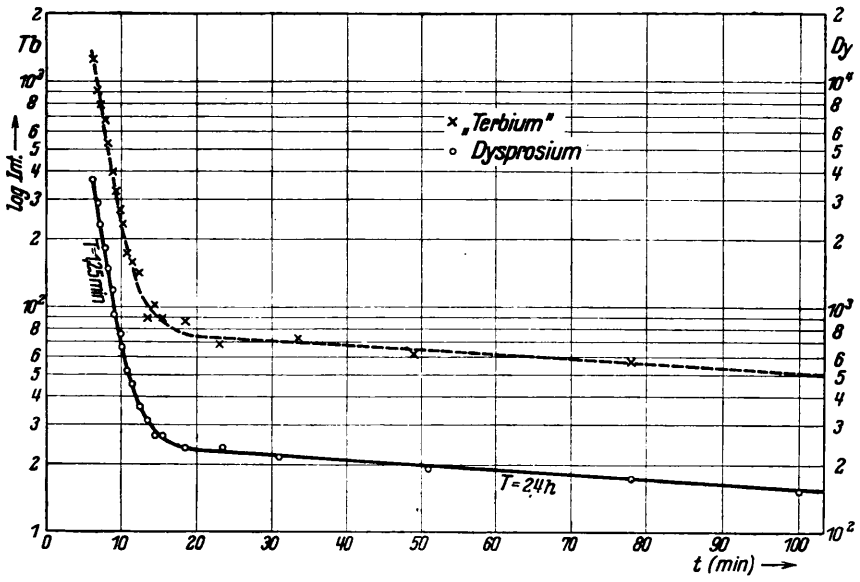


Abb. 1.

Abfall von 3,5 h auf, der schließlich in einen Abfall von 73 d überging. Nach Abzug dieser Komponente ergab sich für die Halbwertszeit der kurzlebigen Aktivität $T = 2{,}5 \pm 0{,}1$ h, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem obigen Befund, daß es sich hierbei um eine Dy-Verunreinigung handelt.

Sollte reines Terbium außer der 73-d-Aktivität noch eine solche von 3,3 h bis 3,9 h zeigen, welche also beim vorliegenden Präparat durch die Dy-Verunreinigung verdeckt sein würde, so könnte diese höchstens 5% der hier gemessenen 2,4-h-Aktivität betragen, d. h. der Wirkungsquerschnitt für Aktivierung durch langsame Neutronen müßte $< 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ cm² sein. Es liegt aber nunmehr kein Grund mehr vor, beim Tb eine 3,3—3,9-h-Aktivität anzunehmen.

Über die Häufigkeiten der Isotope des Zirkons

Von Heinrich Hintenberger

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 76 [1949]; eingeg. am 21. Dez. 1948)

Eines der wenigen Elemente, bei denen die Häufigkeiten der Isotope noch nicht auf elektrometrischem Wege bestimmt wurden, ist das Zirkon. Dieses Element wurde bisher nur von Aston[1] untersucht, der 5 Isotope entdeckte und auf photometrischem Wege die in Zeile 1 der Tabelle angeführten Häufigkeiten ermittelte. In Zeile 2 sind die Häufigkeiten angeführt, die auf elektrometrischem Wege mit einem Massenspektrometer vom Nierschen Typ erhalten wurden. Bei den Astonschen Messungen war offensichtlich das Isotop der Masse 92 noch von einer Störlinie überlagert. Die erhaltenen Häufigkeiten ergeben die mittlere Massenzahl $91{,}32_4$. Daraus folgt mit einem Packungsanteil von $-6{,}7_5$[2] ein vorläufiger Wert für das chemische Atomgewicht von $91{,}23_7$, der mit dem internationalen Tabellenwert 91,22 von 1942/43 zu vergleichen ist. Genauere Angaben erfolgen bei anderer Gelegenheit.

Prozentuale Häufigkeiten der Isotope des Zirkons.

Massen:	90	91	92	94	96	
Häufigkeit in %	48	11,5	22	17	1,5	Aston
Häufigkeit in %	51,7	10,8	17,1	17,5	2,9	vorliegende Arbeit

Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen erschien eine Veröff. von J. R. White und A. E. Cameron (Physic. Rev. **74**, 991 [1948]) aus den Clinton Engineer Works, Oak Ridge, in der u. a. auch die Häufigkeiten der Zirkonisotope elektrometrisch gemessen wurden. Die von diesen Autoren angegebenen Häufigkeiten sind 51,46; 11,23; 17,11; 17,40; 2,80.

[1] F. W. Aston, Nature [London] **114**, 273 [1924]; Philos. Mag. J. Sci. **49**, 1195 [1925]; Nature [London] **133**, 684 [1934]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **149**, 396 [1935].

[2] S. Flügge u. J. Mattauch, Isotopenbericht 1942. Physik. Z. **44**, 181 [1943].

Die Lage des isoelektrischen Punktes bei γ-Al_2O_3 und verschiedenen Modifikationen des $Al(OH)_3$

Von R. Fricke und H. Keefer[1]

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 76—77 [1949]; eingeg. am 7. Januar 1949)

Nachdem es gelungen war, großenteils an Hand der hydrolytischen Adsorption von Alkaliphosphat nachzuweisen, daß in der allotropen Alterungsreihe Böhmit-Bayerit-Hydrargillit die alkalischen Eigenschaf-

[1] 94. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe; 93. Mitt. O. Eberspächer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** [1949], im Druck.

ten ab- und die sauren Eigenschaften zunehmen[2,3], wurde die gleiche Reihe bezüglich der Alkalität der Oberfläche späterhin an Hand der hydrolytischen Adsorption von hauptsächlich KCl (chemische Adsorption von Cl') festgelegt[4]. Während ganz junges reinstes $Al(OH)_3$-Gel ursprünglich neutrale 0,1-*n*. KCl-Lösungen auf bis zu p_H 9,6 einstellte, sank diese Alkalisierung der Lösung bei der Alterung zu Bayerit auf 8,75 und niedriger[4].

Andererseits gelang es späterhin, wieder an Hand der hydrolytischen Adsorption von Alkaliphosphat, nachzuweisen, daß der Übergang von Aluminiumhydroxyd in γ-Al_2O_3 von einem weiteren Zunehmen der sauren bzw. Abnehmen der basischen Eigenschaften begleitet war[5].

Es mußte nun weiterhin interessant sein, zur Erhärtung dieser Resultate den isoelektrischen Punkt verschiedener allotroper Formen des Al-Hydroxydes sowie des γ-Al_2O_3 festzulegen.

Die verwandten $Al(OH)_3$-Präparate wurden in bereits früher geschilderter Weise unter Reinstwasser aus 99,996-proz. Al[6] oder durch Hydrolyse von Al-Äthylat mit Reinstwasser[4] gewonnen, schließlich noch durch Hydrolyse von reinstem Al-Triäthyl-triätherat.

In letzterem Falle wurden die Suspensionen hergestellt durch Hydrolyse in frisch destilliertem, *wasserhaltigem* Äther, Aufnehmen in Reinstwasser und Abpumpen der flüchtigen Reaktionsprodukte, einschließlich des Äthers.

Bei den Elektrophoreseversuchen mußte von der Verwendung von Pufferlösungen abgesehen werden, weil diese der Oberfläche des $Al(OH)_3$ durch Ionen-(vor allem Anionen-)adsorption einen je nach Pufferlösung gänzlich unterschiedlichen Charakter aufprägen konnten[7]. Wir stellten deshalb das p_H mit kleinsten Mengen NaOH ein. Zur Überschichtung wurde eine sehr verdünnte, pufferfreie Natronlauge von praktisch dem gleichen p_H und der gleichen Leitfähigkeit verwandt[8]. Ferner wurde bei 4° C gearbeitet[8].

Es wurde sowohl ganz frisch bereitetes amorphes Hydroxyd[9] als auch durch Alterung daraus gewonnener Böhmit [γ-AlOOH] und Bayerit [γ-$Al(OH)_3$] sowie schließlich aus diesen reinsten Hydroxyden durch Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen hergestelltes γ-Al_2O_3 untersucht. Es ergaben sich bei Angabe des p_H für 20° C folgende isoelektrische Punkte:

amorphes $Al(OH)_3$:	9,45;	Böhmit:	9,40—9,45
Bayerit	: 9,20;	γ-Al_2O_3:	8,00

Die gut reproduzierbaren Werte zeigen erneut, daß zwischen verschiedenen allotropen Formen der Hydroxyde, und noch mehr zwischen Oxyd und Hydroxyd, chemische Unterschiede bestehen, die z. Tl. recht beträchtlich sind, und wie unklar die Verhältnisse bei Adsorption, Katalyse usw. sein müssen, wenn das Adsorbens oder der Katalysator nur als z. B. „Al-Oxyd" oder „Al-Oxydhydrat" gekennzeichnet sind, ohne röntgenographische Festlegung der vorliegenden Modifikation, auch ganz abgesehen von den Möglichkeiten des Vorliegens verschieden aktiver Zustände[10].

[2] R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. **24**, 762 [1936].

[3] Vgl. entspr. Befunde bei der Adsorption basischer und saurer Farbstoffe bei G. F. Hüttig u. W. Neuschul, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 228 [1931], sowie G. F. Hüttig u. A. Peter, Kolloid.-Z. **54**, 140 [1931].

[4] R. Fricke u. H. Schmäh, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 253 [1948].

[5] R. Fricke u. H. Deifel, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1568 [1939].

[6] R. Fricke u. H. Schmäh, Z. Naturforschg. **1**, 323 [1946].

[7] Belege hierzu in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

[8] Methodik nach A. Tiselius. Vgl. bei G. Schramm, Angew. Chem. **54**, 12 [1941].

[9] S. Geiling u. R. Glocker, Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 [1943].

[10] R. Fricke, Naturwiss. **31**, 469 [1943].

BESPRECHUNGEN

Physikalische Chemie. Von Werner Kuhn. 4. Auflage. Verlag Quelle & Meyer, Heidelberg 1948, Preis DM 12.—.

Ein Lehrbuch, das in kurzer Zeit bereits seine 4. Auflage erfährt, bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr.

Die vorliegende Auflage stellt einen unveränderten Neudruck der 3. Auflage dar, und diese wiederum unterscheidet sich von ihrer Vorgängerin nur durch geringfügige Ergänzungen. Demzufolge hat sich an der Grundtendenz des Werkes nichts geändert: eine verständliche und trotzdem nicht allzu oberflächliche Einführung in die physikalische Chemie dadurch zu geben, daß die begrifflichen Grundlagen der chemischen Thermodynamik mit möglichst viel Text und einem Minimum an mathematischen Mitteln genau auseinandergesetzt werden. Das anzuerkennende Bestreben des Verf., Weniges, dieses aber gründlich zu bringen, erfordert allerdings eine nicht leicht zu treffende Auswahl des zu behandelnden Stoffes. Dementsprechend nimmt von den 12 Kapiteln des 374 Seiten umfassenden Buches die Thermodynamik mit 9 Kapiteln etwa $^2/_3$ des Umfanges ein. Ein Abschnitt behandelt die Elektrolyte, ein weiterer, gedrängter geschriebener Abschnitt die chemische Kinetik und die Photochemie. Zwei kurze Kapitel sind der Oberflächenspannung und den Kolloiden gewidmet, die aber im Gegensatz zu der intensiven Darstellung des thermodynamischen Teiles nur einen Überblick vermitteln können. Auf Strukturfragen der Materie, die bei anderen bekannten Lehrbüchern einen wesentlichen Bestandteil ihres Umfanges ausmachen, wird nur beiläufig eingegangen, doch kann auch hier behauptet werden, daß das Grundsätzliche stets klar

Charakter der Wissenschaft besonders hervortreten zu lassen (das Buch beachtet auch die großen Leistungen der Forscher Osteuropas), im Sinne des großen H. Davy, der einst lehrte: „Science is of no age and of no country, it belongs to the world", — und weiterhin gestattet diese Methode, die Gesinnung der Forscher und den Sinn der Forschung oder Wissenschaft herauszustellen, nämlich das Wohl der Menschheit zu fördern. Beide Richtungen hat der Verf. in seinem inhaltsreichen und bemerkenswerten Buche in sichtbarer Weise sich zu eigen gemacht und vertreten.*

* Auf einige Druckfehler u. a. möchte der Ref. noch hinweisen. S. 50: Schnur statt „Schnüre"; S. 61: Schlierenmethode ist nicht 1876, vielleicht 1896 von Ostwald abgedruckt; S. 71: Die Tetraëder-Theorie erschien 1874 statt 1884; S. 81: die Neutronen wurden 1932 entdeckt, gewöhnlich spricht man von Deuteronen (vgl. a. S. 214/20); S. 123, Fußnote: Jamburg statt Hamburg; S. 141/2: ist das Sterbejahr 1911 oder 1912?; S. 143: Bei Panspermie vielleicht „recht" statt „nicht"? S. 169: vielleicht „auch" statt „später"; S. 170, Fußnote: „binären" statt „bimären"; S. 171: statt Just. von Liebig sollte E. Mitscherlich stehen; S. 171, Fußn.: A. W. Hofmann statt A. W. Hoffmann; S. 172, Fußn.: Ad. Baeyer statt Ad. Bayer, Aug. Kekulé statt Kékulé; S. 200/1: bald Gasmoleküle, bald Gasmolekeln? S. 208: geb. 14/26. Juli statt 14. Juli.

Paul Walden, Tübingen.

Hermann von Helmholtz. Von Hermann Ebert. Band 5 der Reihe „Große Naturforscher", herausgeg. von Dr. H. W. Frickhinger. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1948. 200 S. m. 5 Abb., 8°, Preis geb. DM 6.—.

Der Autor läßt im ersten Abschnitt seines Buches — etwa einem Drittel des Gesamtumfangs — die äußere Entwicklung von Hermann von Helmholtz vor uns lebendig werden. Vom Elternhaus und der Gymnasialzeit in Potsdam begleiten wir ihn als Eleven auf das medizinisch-chirurgische Friedrich-Wilhelm-Institut in Berlin, verfolgen ihn bei seiner Tätigkeit als Militärarzt, bis er schließlich in seine Laufbahn als akademischer Lehrer eintritt, die zunächst mit medizinischen Wissenschaften in Königsberg, Bonn, Heidelberg beginnt und mit der Professur für Physik in Berlin und der Präsidentschaft der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt endigt.

Im zweiten Teil versucht Ebert, das Lebenswerk nachzuzeichnen. Zum guten Teil gelingt es ihm, die Arbeiten von Helmholtz als überragende Leistungen aus seiner Zeit herauswachsen zu lassen. Besonders liegt ihm daran, die Stellung von Helmholtz zu allgemeinen Fragen der Naturerkenntnis und des Weltbildes herauszuarbeiten. In seiner Haltung gegen deduktive Methoden und metaphysische Spekulationen möchte er den klar denkenden, nüchternen Forscher Helmholtz dem heutigen Naturwissenschaftler als Vorbild nahebringen.

Das Büchlein hat in einer Zeit, in der wissenschaftliche Literatur weitgehend nur broschiert auf den Markt kommt, eine beneidenswert gute Ausstattung.

K.-H. Höcker, Stuttgart.

BERICHTIGUNG

Berichtigung

In der Arbeit Schaaffs, Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten, Z. Naturforschg. **3a**, 396 [1948], muß es in Tab. 2 auf S. 403 in der ersten Spalte Nitroäthylalkohol statt Äthylnitrat heißen.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Zur Entdeckung der Uranspaltung vor zehn Jahren

Von Siegfried Flügge

Institut für Struktur der Materie der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **4a**, 82—84 [1949]; eingegangen am 10. Januar 1949)

Die radiochemische Vorgeschichte zur Entdeckung der Uranspaltung um die Jahreswende 1938/39 haben O. Hahn und F. Straßmann in ihrem klassischen Entdeckungsbericht ausführlich dargestellt. Es ist klar, daß bei einer Entdeckung von so eminenter physikalischer Bedeutung auch eine physikalische Vorgeschichte existiert. Da der Verfasser damals als „Haustheoretiker" am Hahnschen Institut diese Ereignisse aus nächster Nähe erlebt hat, scheint ihm angesichts der umwälzenden Bedeutung der Entdeckung der heutige Anlaß geeignet, sie der Vergessenheit zu entreißen. Die nahe an der Entdeckung sich bewegenden physikalischen Überlegungen von damals, die den entscheidenden Gedanken nicht faßten — während die Lösung vom reinen Experiment herkam, das, auf chemischem Boden erwachsen, diesen ganzen Betrachtungen zunächst einigermaßen fremd gegenüberstand —, bilden einen interessanten Beitrag auch zu den psychologischen Hemmungen und Voraussetzungen einer bedeutenden Entdeckung.

Bekanntlich wurde die Aktivierung des Urans wie diejenige vieler anderer Elemente zuerst 1934 von Fermi, Amaldi und ihren römischen Mitarbeitern[1] aufgefunden und die naheliegende Zuordnung zu Elementen jenseits des Urans vorgeschlagen. Nach einer ganzen Kette von Arbeiten aus verschiedenen Instituten glaubten O. Hahn und L. Meitner[2] in einer größeren, ihre früheren Mitteilungen ergänzenden und zusammenfassenden Arbeit 1937 das Problem abschließend geklärt zu haben. In dieser Arbeit wurden neben dem klar erkannten Resonanzeinfang am ^{238}U noch weitere acht Aktivitäten nachgewiesen und in zwei parallel laufenden Zerfallsreihen genetisch verknüpft, welche vom Uran in fünf bzw. drei Gliedern bis zu den Elementen 96 bzw. 94 hinaufreichen sollten. Die größte in diesen beiden Reihen vorkommende Halbwertszeit betrug 66 h, die kürzeste 10 sec; es ist klar, daß ein Suchen nach Substanzen längerer Lebensdauer noch Ergänzungen bringen konnte, und eine solche wurde dann auch bald danach noch hinzugefügt[3].

Schon bei diesen Zerfallsreihen regte sich etwas Verwunderung bei den Physikern hinsichtlich des Auftretens *vererbbarer Isomerien*. Etwa um die gleiche Zeit nämlich hatte v. Weizsäcker[4] einen ersten Schritt zum Verständnis der Isomerie mit der Begründung der Drehimpulstheorie getan: die Idee war danach ziemlich allgemein verbreitet, daß die Isomerie eine seltene Kerneigenschaft sei. Daß aber, wenn schon ein Isomerenpaar beim Uran entstünde, durch mindestens drei β-Zerfälle hindurch zwei getrennte Zerfallsreihen ohne Überkreuzungen auftreten, war zwar nicht unmöglich, schien aber doch recht merkwürdig. Da um diese Zeit im Dahlemer Kreise die Strukturmodelle von Wefelmeier[5] viel besprochen wurden, mußte der Gedanke an eine Strukturisomerie bei den Transuranen von hier aus Nahrung gewinnen, und folgerichtig suchte v. Weizsäcker, der von Wefelmeiers Gedanken am stärksten beeindruckt war, nach Gründen für eine solche Strukturisomerie gerade bei den schwersten Kernen. Er fand sie noch im Frühjahr 1939[6] — einen Teil des späteren Gedankengutes von Bohr und Wheeler, aber eben noch in falschem Zusammenhange, vorwegnehmend — bedingt durch das Wechselspiel von Coulombkraft und Oberflächenspannung bei einer ellipsoidförmigen Streckung des Kernes, wo in der Tat sehr langgestreckte „Kernwürste", wie wir damals im Scherz sagten, mögliche Gleichgewichtsfiguren darstellten. Diese sehr längliche Gestalt freilich machte das Modell sehr unbehaglich.

Die große Zusammenfassung von O. Hahn und L. Meitner[2] hatte keine völlige Zustimmung seitens der Pariser Kollegen gefunden. I. Curie hatte ebenfalls bereits unmittelbar nach Fermis erster Arbeit Untersuchungen über Neutronenreaktionen an den schwersten Elementen begonnen. Während in Dahlem die Untersuchungen am Uran überwogen, war in Paris auch eifrig am Thorium gearbeitet worden und u. a. das Auftreten einer Reaktion $^{233}Th\ (n, \alpha)\ ^{229}Ra$ behauptet worden[7]. War dieser Befund richtig, so hätte man die dabei auftretenden α-Teilchen beobachten können, und folgerichtig ließ L. Meitner im Dahlemer Institut ihren Schüler G. v. Droste[8] nach diesen α-Teilchen an neutronenbestrahltem Thorium (und vorsichtshalber auch gleich an Uran) suchen. Da

[1] E. Fermi, E. Amaldi, O. d'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. [London] **146**, 483 [1934]; vgl. auch ebenda **149**, 522 [1935].

[2] L. Meitner, O. Hahn u. F. Straßmann, Z. Physik **106**, 249 [1937].

[3] O. Hahn, L. Meitner u. F. Straßmann, Naturwiss. **26**, 475 [1938].

[4] C. F. v. Weizsäcker, Naturwiss. **24**, 813 [1936].

[5] W. Wefelmeier, Z. Physik **107**, 332 [1937] u. Naturwiss. **25**, 525 [1937]; vgl. auch H. Höcker, Z. Naturforschg. **3a**, 365 [1948].

[6] C. F. v. Weizsäcker, Naturwiss. **27**, 133 [1939]; vgl. auch E. Feenberg, Physic. Rev. **55**, 504 [1939] u. G. C. Wick, Nuovo Cimento **16**, 229 [1939]. Die Idee der Transuranreihen wurde von Hahn und Straßmann bekanntlich erst nach einigen Monaten endgültig aufgegeben.

[7] I. Curie, H. v. Halban u. P. Preiswerk, J. Physique Radium **6**, 361 [1935].

[8] G. v. Droste, Z. Physik **110**, 84 [1938].

beide Elemente selbst natürliche α-Strahler sind, setzte v. Droste ein Filter vor das Präparat, welches alle Teilchen unter 3 cm Luft-Reichweite absorbierte, und suchte nach α-Strahlen größerer Reichweite. Der Befund blieb negativ; aber es berührt eigenartig, wie nahe dieses Experiment an die Entdeckung tangiert: Hätte er das Filter weggenommen, so wären die Spaltungstrümmer, die ja kürzere Reichweiten um 2 cm Luftäquivalent herum haben, als große Ausschläge in seinem Oszillographen erschienen — wie er es unmittelbar nach der Entdeckung natürlich (ebenso wie zahlreiche andere Physiker) sofort fand!

Das negative Ergebnis dieses Versuchs schien die Ergebnisse der Hahn-Meitnerschen Transuranarbeit zu bestätigen und die Einwände von I. Curie zu widerlegen. Im Sommer 1938 erschienen nun aber jene Arbeiten von I. Curie und P. Savitch[9], die den eigentlichen Anstoß zur Entdeckung gaben. Hierin wurde die Existenz einer neuen Substanz von 3,5 h Halbwertszeit behauptet, die in den Transuranreihen von Hahn und Meitner keinen Platz fand, obwohl auch sie bei der Neutronenbestrahlung von Uran entstand. Die neue chemische Substanz zeigte ein nicht völlig geklärtes chemisches Verhalten, schien aber einem erdähnlichen Element, vielleicht dem Actinium, anzugehören. Da die Transurane damals noch als Homologe zu Rhenium und den Edelmetallen angesehen wurden, schien sie also kein Transuran zu sein. Curie und Savitch waren viel zu vorsichtig, um diese Frage vorschnell zu entscheiden, und ließen mehrere Möglichkeiten offen, äußerten aber erneute Bedenken gegen die Zuordnung der Transurane. Daraufhin gingen im Herbst 1938, bald nach dem beklagenswerten Ausscheiden von L. Meitner aus dem Dahlemer Institut, Hahn und Straßmann an eine Nachprüfung der Versuche von Curie und Savitch. Dabei zeigte sich[10], daß die unsicheren chemischen Angaben davon herrührten, daß auch diese Aktivität nicht einheitlich war, sondern insgesamt in sechs Komponenten aufgelöst werden konnte, von denen drei auf Grund ihres chemischen Verhaltens für Radiumisotope gehalten wurden, während die anderen drei, durch β-Zerfall daraus entstehend, auch in ihrem chemischen Verhalten gut zum nächsten Element, dem Actinium, paßten. Damit schien die neue Aktivität geklärt und zugeordnet, ohne daß am Schema der Transurane etwas zu ändern gewesen wäre.

An dieser Stelle wurden nun die Bedenken der Physiker freilich sehr ernst. Das erneute Auftreten isomerer Reihen, also eine *Vererblichkeit* der Isomerie, war schon unangenehm genug; daß es sich nun aber gar um eine *Dreifachisomerie* handeln sollte, war mit keiner der herrschenden Vorstellungen vereinbar. Es ließ sich aber schwer umgehen, alle drei Paare den gleichen Isotopen zuzuordnen nach dem Schema

$$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (\mathrm{n}, 2\,\alpha)\ ^{231}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{\beta} {}^{231}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\beta} ?$$

Denn wenn ein Teil der Reaktionen von ^{235}U ausgegangen wäre, hätte ^{228}Ra entstehen müssen, das identisch ist mit dem wohlbekannten MsTh 1, von dessen Halbwertszeit nichts bemerkt wurde. Das dritte Uranisotop 234 aber hat eine relative Häufigkeit von 1 : 17000, die denn doch zu klein schien, um es als Träger einer Reaktion anzusprechen.

Wie sehr damals die Isomeriefrage im Denken der Dahlemer Physiker im Vordergrund stand, zeigte sich auch darin, daß im Juni 1938 eine Wette geschlossen wurde, bei der die eine Partei meinte, daß innerhalb Jahresfrist weniger als 20 Isomere entdeckt sein würden, die andere, es würden mehr sein. Dem lag eben die divergierende Ansicht darüber zugrunde, ob die Isomerie eine häufige oder seltene Erscheinung sei. Wenn auch diese Wette, in aller Form ausgetragen, mit dem Siege der verbreiteteren Ansicht endete, daß Isomerie entsprechend den theoretischen Vorstellungen selten sei, so konnte die unterliegende Partei mit einigem Recht für sich einen „moralischen" Sieg in Anspruch nehmen — die Entwicklung hat seither gezeigt, wie häufig die Isomerie ist, allerdings im Gebiet der mittelschweren Kerne. Diese große Häufigkeit ist ja im Grunde bis zum heutigen Tage nicht verstanden worden, und dem Verfasser scheint, daß die Anwendung der Drehimpulstheorie auf isomere Zustände und Kern-γ-Strahlung vielleicht doch auch heute noch etwas zu leichtsinnig gehandhabt wird. Es sei in diesem Zusammenhang erlaubt, die Vermutung auszusprechen, daß die ziemlich scharfen Auswahlregeln, die sich in der Existenz isomerer Zustände ausprägen, vielleicht sehr heterogen aus einfachen Symmetrie-Eigenschaften, wie Drehimpulsregeln oder Paritäten, und aus komplizierteren, herrührend von abweichenden Strukturgerüsten, bedingt sind, genau wie ja auch das Studium der Bindungsenergien während der dreißiger Jahre damit geendet hat, den Kernen eine Mittelstellung zwischen einem Fermi-Gas, in dem die Nucleonen innerhalb des Kernes frei beweglich sind, und einem kristallähnlichen Strukturgerüst mit festen Positionen der Nucleonen zuzuweisen.

Gegen die Entstehung eines Radiumisotops (in drei isomeren Formen) sprach aber noch ein viel gewichtigeres Moment. Konnten die theoretischen Physiker über Isomere, die es geben durfte oder nicht geben durfte, nur Vermutungen äußern, so konnten sie über energetische Verhältnisse in diesem Bereich von Massenzahlen ganz gut Auskunft geben. Es war daher möglich, die *Energietönung* der geforderten (n, 2α)-Reaktion ziemlich sicher vorherzusagen; für beide α-Teilchen zusammen sollten rund 15 MeV verfügbar sein. Mindestens eines der beiden α-Teilchen hätte daher mit weniger als 7,5 MeV Zerfallsenergie einen erheblichen Gamow-Berg zu durchqueren gehabt und infolgedessen erst nach geraumer Zeit emittiert werden sollen.

Der Gedanke, daß vielleicht beide α-Teilchen in einem Schritt als ^{8}Be-Kern emittiert würden, führte

[9] I. Curie u. P. Savitch, J. Physique Radium **8**, 385 [1937], **9**, 355 [1938]; C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1643 [1938].

[10] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **26**, 755 [1938].

erst recht zu unmöglichen Vorstellungen. Schon 1934 hatte Gamow[11] auf der Londoner Tagung ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Gewinn an Zerfallsenergie, der die Emission eines ^{12}C-Kernes an Stelle dreier in einer Zerfallsreihe aufeinanderfolgender α-Teilchen begünstigte, mehr als wettgemacht würde durch die geringe Wahrscheinlichkeit, die dreimal größere Masse durch den dreimal höheren Potentialwall hindurchzubringen. Bei der Emission eines ^{8}Be statt zweier α-Teilchen würde aber noch nicht einmal nennenswerte Bindungsenergie gewonnen, so daß eine solche Möglichkeit völlig entfiel.

Vielleicht daß solche Einwände, die von den Physikern des Instituts den Chemikern gegen die Entstehung von Radium-Isotopen gemacht wurden, dazu beigetragen haben, vielleicht daß auch Hahns übergroße Sorgfalt im Experimentieren allein dazu ausreichte —, jedenfalls überprüften Hahn und Straßmann ihre drei Ra-Isomere aufs neue, um ganz sicher zu erweisen, daß es sich dabei um Radium handelte. Denn daß auch dies Ergebnis, wenn es sich bewahrheitet hätte, für die physikalischen Vorstellungen vom Kernbau hochinteressant gewesen wäre, steht nach dem Vorangehenden außer Zweifel. Im Dezember 1938 äußerte Hahn dem Verf. gegenüber gesprächsweise zum ersten Male die Möglichkeit, daß die fraglichen Ra-Isomere sich eher wie Barium zu verhalten schienen. Eine sichere Aussage schien ihm noch nicht möglich. Zu einer ernsthaften Diskussion einer solchen Möglichkeit kam es noch nicht. Als wir Anfang Januar 1939 aus den Weihnachtsferien zurückkehrten, war bereits alles entschieden, die Entstehung des Bariums gesichert und innerhalb weniger Tage in den „Naturwissenschaften" publiziert[12]. Und nun ging es wie mit dem Ei des Columbus: Innerhalb weniger Wochen war nicht nur von den Physikern im Hause überlegt, wie eine solche Spaltung möglich sei[13], sondern auch ihr experimenteller Nachweis an Hand der Trümmer[14] erbracht. In anderen Instituten[15] ergab sich dasselbe Bild; mit klarem zeitlichen Vorsprung erreichten Meitner und Frisch[16] die unbestreitbare Priorität in Deutung und physikalischem Nachweis, während die ersten amerikanischen Arbeiten wenige Wochen danach die Spalten von Physical Review zu füllen begannen, und schließlich auch Paris mit einem entscheidend wichtigen neuen Motiv in den Chor einfiel, dem Nachweis der von Anbeginn vermuteten Spaltungsneutronen durch Joliot und seine Mitarbeiter[17].

Man ist versucht, auf die mannigfachen Irrwege, welche der großen Entdeckung voraufgingen, das kürzlich von L. Rosenfeld angezogene Zitat zu gebrauchen: „Pitié pour nous qui combattons toujours aux frontières de l'illimité et de l'avenir; pitié pour nos erreurs, pitié pour nos péchés" —, aber es war auch ein fruchtbarer Irrtum, aus dem eine viel intensivere Beschäftigung der Physiker mit der Frage der Isomerie entsprang, als es sonst vielleicht der Fall gewesen wäre, einer Frage, deren Verknüpfung mit dem Problem der Kernspaltung sich am Ende als Irrtum erwies.

[11] G. Gamow, Int. Conf. on Physics, London 1934.

[12] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **27**, 11 [1939], eingegangen am 22. Dez. 1938.

[13] S. Flügge u. G. v. Droste, Z. physik. Chemie, Abt. B, **42**, 274 [1939], eingegangen am 22. Jan. 1939.

[14] G. v. Droste, Naturwiss. **27**, 198 [1939], eingegangen am 17. März 1939.

[15] Z. B. O. R. Frisch, Nature [London] **143**, 276 [1939], eingegangen im Januar 1939. R. D. Fowler u. R. W. Dodson, ebenda **143**, 233 [1939]; Physic. Rev. **55**, 417 [1939], eingegangen am 3. Febr. 1939. W. Jentschke u. F. Prankl, Naturwiss. **27**, 134 [1939], eingegangen am 14. Febr. 1939.

[16] L. Meitner u. O. R. Frisch, Nature [London] **143**, 239 [1939], eingegangen im Januar 1939, sowie O. R. Frisch[15].

[17] M. Dodé, H. v. Halban, F. Joliot u. L. Kowarski, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 995 [1939].

Bemerkungen zum natürlichen Aufbau und zur Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente

Von Stefan Meyer

(Z. Naturforschg. **4a**, 84—87 [1949]; eingegangen am 5. Januar 1949)

Otto Hahn zum 70. Geburtstag zugeeignet

Wenn man von der Genesis der chemischen Grundstoffe spricht, so denkt man gewöhnlich nur an den systematischen *Aufbau* aus den kleinsten Bausteinen, den Protonen und Neutronen, wie er vor und zum Teil vielleicht auch nach der Abtrennung der Erde von der Sonne unter ungeheueren Energietönungen vor sich gegangen sein mag[1]. Auf der Erde kennen wir gegenwärtig keinen natürlich verlaufenden Vorgang, der einen systematischen Aufbau

[1] S. z. B. Zusammenstellungen bei S. Flügge u. J. Mattauch, Kernphysikalische Tabellen, Springer-Verlag, 1942; R. Sonder, Z. Kristallogr. **57**, 611 [1923]; Z. anorg. allg. Chem. **192**, 257 [1930]; Gerlands Beitr. Geophysik **136**, 319 [1932]; Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **28**, 528 [1948]; H. E. Suess, Z. Naturforschg. **2a**, 311, 604 [1947].

erst recht zu unmöglichen Vorstellungen. Schon 1934 hatte Gamow[11] auf der Londoner Tagung ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Gewinn an Zerfallsenergie, der die Emission eines ^{12}C-Kernes an Stelle dreier in einer Zerfallsreihe aufeinanderfolgender α-Teilchen begünstigte, mehr als wettgemacht würde durch die geringe Wahrscheinlichkeit, die dreimal größere Masse durch den dreimal höheren Potentialwall hindurchzubringen. Bei der Emission eines ^{8}Be statt zweier α-Teilchen würde aber noch nicht einmal nennenswerte Bindungsenergie gewonnen, so daß eine solche Möglichkeit völlig entfiel.

Vielleicht daß solche Einwände, die von den Physikern des Instituts den Chemikern gegen die Entstehung von Radium-Isotopen gemacht wurden, dazu beigetragen haben, vielleicht daß auch Hahns übergroße Sorgfalt im Experimentieren allein dazu ausreichte —, jedenfalls überprüften Hahn und Straßmann ihre drei Ra-Isomere aufs neue, um ganz sicher zu erweisen, daß es sich dabei um Radium handelte. Denn daß auch dies Ergebnis, wenn es sich bewahrheitet hätte, für die physikalischen Vorstellungen vom Kernbau hochinteressant gewesen wäre, steht nach dem Vorangehenden außer Zweifel. Im Dezember 1938 äußerte Hahn dem Verf. gegenüber gesprächsweise zum ersten Male die Möglichkeit, daß die fraglichen Ra-Isomere sich eher wie Barium zu verhalten schienen. Eine sichere Aussage schien ihm noch nicht möglich. Zu einer ernsthaften Diskussion einer solchen Möglichkeit kam es noch nicht. Als wir Anfang Januar 1939 aus den Weihnachtsferien zurückkehrten, war bereits alles entschieden, die Entstehung des Bariums gesichert und innerhalb weniger Tage in den „Naturwissenschaften" publiziert[12]. Und nun ging es wie mit dem Ei des Columbus: Innerhalb weniger Wochen war nicht nur von den Physikern im Hause überlegt, wie eine solche Spaltung möglich sei[13], sondern auch ihr experimenteller Nachweis an Hand der Trümmer[14] erbracht. In anderen Instituten[15] ergab sich dasselbe Bild; mit klarem zeitlichen Vorsprung erreichten Meitner und Frisch[16] die unbestreitbare Priorität in Deutung und physikalischem Nachweis, während die ersten amerikanischen Arbeiten wenige Wochen danach die Spalten von Physical Review zu füllen begannen, und schließlich auch Paris mit einem entscheidend wichtigen neuen Motiv in den Chor einfiel, dem Nachweis der von Anbeginn vermuteten Spaltungsneutronen durch Joliot und seine Mitarbeiter[17].

Man ist versucht, auf die mannigfachen Irrwege, welche der großen Entdeckung voraufgingen, das kürzlich von L. Rosenfeld angezogene Zitat zu gebrauchen: „Pitié pour nous qui combattons toujours aux frontières de l'illimité et de l'avenir; pitié pour nos erreurs, pitié pour nos péchés" —, aber es war auch ein fruchtbarer Irrtum, aus dem eine viel intensivere Beschäftigung der Physiker mit der Frage der Isomerie entsprang, als es sonst vielleicht der Fall gewesen wäre, einer Frage, deren Verknüpfung mit dem Problem der Kernspaltung sich am Ende als Irrtum erwies.

[11] G. Gamow, Int. Conf. on Physics, London 1934.

[12] O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. **27**, 11 [1939], eingegangen am 22. Dez. 1938.

[13] S. Flügge u. G. v. Droste, Z. physik. Chemie, Abt. B, **42**, 274 [1939], eingegangen am 22. Jan. 1939.

[14] G. v. Droste, Naturwiss. **27**, 198 [1939], eingegangen am 17. März 1939.

[15] Z. B. O. R. Frisch, Nature [London] **143**, 276 [1939], eingegangen im Januar 1939. R. D. Fowler u. R. W. Dodson, ebenda **143**, 233 [1939]; Physic. Rev. **55**, 417 [1939], eingegangen am 3. Febr. 1939. W. Jentschke u. F. Prankl, Naturwiss. **27**, 134 [1939], eingegangen am 14. Febr. 1939.

[16] L. Meitner u. O. R. Frisch, Nature [London] **143**, 239 [1939], eingegangen im Januar 1939, sowie O. R. Frisch[15].

[17] M. Dodé, H. v. Halban, F. Joliot u. L. Kowarski, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 995 [1939].

Bemerkungen zum natürlichen Aufbau und zur Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente

Von Stefan Meyer

(Z. Naturforschg. **4a**, 84—87 [1949]; eingegangen am 5. Januar 1949)

Otto Hahn zum 70. Geburtstag zugeeignet

Wenn man von der Genesis der chemischen Grundstoffe spricht, so denkt man gewöhnlich nur an den systematischen *Aufbau* aus den kleinsten Bausteinen, den Protonen und Neutronen, wie er vor und zum Teil vielleicht auch nach der Abtrennung der Erde von der Sonne unter ungeheueren Energietönungen vor sich gegangen sein mag[1]. Auf der Erde kennen wir gegenwärtig keinen natürlich verlaufenden Vorgang, der einen systematischen Aufbau

[1] S. z. B. Zusammenstellungen bei S. Flügge u. J. Mattauch, Kernphysikalische Tabellen, Springer-Verlag, 1942; R. Sonder, Z. Kristallogr. **57**, 611 [1923]; Z. anorg. allg. Chem. **192**, 257 [1930]; Gerlands Beitr. Geophysik **136**, 319 [1932]; Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **28**, 528 [1948]; H. E. Suess, Z. Naturforschg. **2a**, 311, 604 [1947].

der Elemente aus Protonen und Neutronen schafft. Wohl aber haben die natürlichen radioaktiven Erscheinungen uns gelehrt, daß auf der Erde Artverwandlungen in irdischen Zeiten derart vor sich gehen, daß *Abbauten* das Maßgebliche und für die Häufigkeitsverteilung Ausschlaggebende sind.

Wir haben also von vornherein für die Gesetzmäßigkeiten in den Häufigkeitszahlen der Elemente zwei entgegengesetzte Momente zu unterscheiden*:

1. Systematischer *Aufbau*. Anstieg der Massenzahlen (A) der artgleichen[2] Elemente, schrittweise um $2p + 2n$ und weiterhin[3] immer vorherrschender um $2p + 4n$.

   Bei diesem Aufbau, der offenbar schon vor der Geburt der Erde stattfand, ist eine Bevorzugung der Stoffe mit geraden Massen- und Ordnungszahlen (Gg) unverkennbar.

2. Ein systematischer *Abbau*, in Schritten, wie sie die radioaktiven Prozesse lehren: α, α, α.... und α, β, β, α. Gesetzt, es gäbe in gleicher Art, wie wir es bei den radioaktiven Substanzen kennen, vom $^{206}_{82}$Pb und $^{208}_{82}$Pb abwärts noch einen entsprechenden weiteren Abbau, so zeigt die nachstehende Tab. 1 einen verblüffend einfachen analogen Gang.**

   Für die Stoffe mit ungeradem A ist ein solcher Abbau nicht durchwegs so klar ersichtlich.

3. Dazu kommt noch im Sinne der Entdeckung von O. Hahn und F. Straßmann die Aufspaltung der Atome mit den höchsten Ordnungszahlen (Z) in Bruchstücke von der Art mittelschwerer Atome.

   Da es zur Zeit der Erdentstehung auch seither „ausgestorbene" *Transurane* gegeben haben mag, so können durch ihre stabilen Bruchstücke die Häufigkeiten einzelner Isotope der Jetztzeit beeinflußt sein. Inwieweit Aufspaltungen und somit Atombrocken solcher Herkunft bei der dermaligen irdischen Häufigkeitsverteilung zur Geltung kommen, ist bisher kaum einzuschätzen.

[2] *Artgleich* bedeutet: Gg, Gu, Uu oder Ug. Gerade Massenzahl = G, ungerade Massenzahl = U; g = gerade, u = ungerade Ordnungszahl.

[3] Vgl. Mitt. Radiuminst. Nr. 456; S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **156**, 624 [1947]; Acta physic. Austr. **2**, 109 [1948].

* Die Häufigkeitsverteilung auf der Erde wurde bei Abtrennung des Mondes zuungunsten leichterer Elemente noch etwas modifiziert.

Daß bei Beachtung aller dieser Umstände Unregelmäßigkeiten in der Systematik der Häufigkeitsverteilungen durch gegenläufige Entstehungsweisen gedeutet werden können, ist zu erwarten und soll an einigen speziellen Beispielen erläutert werden.

Vor der Entdeckung der Isotopie waren die „Umstellungen" im periodischen System mit den Atomgewichten als Basis:

	$_{18}$A	$_{19}$K	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{52}$Te	$_{53}$J	$_{90}$Th	$_{91}$Pa
Verb.-gew.	39,84	39,10	58,94	58,69	127,61	126,82	232,12	231

ein Gegenstand des Interesses. Nachher hat man sich schnell mit der Erklärung als befriedigt abgefunden, daß durch verschiedene Vermischung von Isotopen und durch die Packeffekte sowohl die Abweichungen von den Ganzzahligkeiten als auch die Umstellungen sich erklären lassen. Ganz so einfach liegen aber die Verhältnisse nicht. Übrigens sind J, Th, Pa Reinelemente.

Beim radioaktiven Zerfall findet sich wiederholt das Schema: α, β, β, α, z. B.

$$\mathrm{UI} - \alpha - \mathrm{UX_1} - \beta - \mathrm{UX_2} - \beta - \mathrm{UII} - \alpha - \mathrm{Io}$$

$$\mathrm{Th} - \alpha - \mathrm{MsTh_1} - \beta - \mathrm{MsTh_2} - \beta - \mathrm{RdTh} - \alpha - \mathrm{ThX}.$$

In derartigen Fällen ist immer der zweite β-Strahler kürzerlebig, d. h. minder häufig als der vorhergehende[4].

Der Fall: Argon-Kalium

Es ist:	A			K		
Ordnungszahl	18			19		
Atomgewicht	39,914			39,096		
Isotope	36	38	**40**	39	**40**	41
Häufigkeit %	0,31	0,06	99,63	93,4	0,01	6,6

Es ist:	Ca					
Ordnungszahl	20					
Atomgewicht	40,08					
Isotope	**40**	42	43	44	46	48
Häufigkeit %	99,96	0,64	0,15	2,07	0,003	0,19.

Alle drei Elemente enthalten ein Isotop der Masse 40. Beim K ist es ein Gu-Kern. Von dieser Art sind außer $^{3}_{1}$He $^{6}_{3}$Li $^{10}_{5}$B $^{14}_{7}$N unter den natürlichen Kernen nur die β-strahlenden $^{40}_{19}$K $^{176}_{71}$Cp bekannt, und unter den natürlichen radioaktiven sind es nur die sehr kurzlebigen RaE, ThC″, ThC, At, RaC″, Fr, $\mathrm{MsTh_2}$, UZ.

[4] S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **124**, 249 [1915]; Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 146.

** Daß, ausgelöst durch kosmische Strahlen, aus verschiedenen Elementen auch α-Strahlen auftreten könnten, wurde in Mitt. Radiuminst. Nr. 457; S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **156**, 649 [1947] betont und seither durch H. E. Huntley, Nature [London] **161**, 356 [1948], experimentell bestätigt.

Th-Familie ($A = 4n$)

Von $^{36}_{18}$A bis $^{4}_{2}$He nur α-Schritte.						36 18	40 20										
							40 19										
						36 16	40 18	44 20	48 22	52 24	56 26	60 28	64 30				
84 38	—	92 42	96 44						(48 20)				64 28	68 30	72 32	76 34	80 36
84 36	88 38	92 40	96 42	100 44	104 46	108 48	112 50									76 32	80 34
			96 40	100 42	104 44	108 46	112 48	116 50	120 52	124 54							
								116 48	120 50	124 52	128 54	132 56	136 58	—	144 62		
										124 50	128 52	132 54	136 56	140 58	144 60	148 62	152 64
156 64	160 66	164 68	168 70										(136 54)			148 60	152 62
	160 64	164 66	168 68	172 70	176 72	180 74	184 76										
					176 71												
					176 70	180 72	184 74	188 76	192 78	196 80							
									192 76	196 78	200 80	204 82					
												204 80	208 82	←			

U-Familie ($A = 4n + 2$)

Von $^{46}_{22}$Ti bis $^{18}_{8}$O nur α-Schritte.								46 22	50 24	54 26	58 28						
								46 20	50 22	54 24	58 26	62 28	66 30	70 32	74 34	78 36	
86 38	90 40	94 42	98 44	102 46	106 48									70 30	74 32	78 34	82 36
86 36	—	94 40	98 42	102 44	106 46	110 48	114 50										82 34
						110 46	114 48	118 50	122 52	126 54	130 56						
									122 50	126 52	130 54	134 56	138 58	142 60			
158 66	162 68										130 52	134 54	138 56	142 58	146 60	150 62	154 64
158 64	162 66	166 68	170 70	174 72												150 60	154 62
			170 68	174 70	178 72	182 74	186 76										
							186 74	190 76	194 78	198 80							
										198 78	202 80	206 82	←				

Tab. 1. Hypothetische Fortsetzung der Th- und U-Familie[5]. Die Kerne sind der Kürze halber nur durch Massen- und Kernladungszahl gekennzeichnet. $^{48}_{20}$Ca und $^{136}_{54}$X fallen heraus.

Man könnte daher in Analogie zu den radioaktiven Schemen α, β, β, α ansetzen

$$^{44}_{20}\mathrm{Ca} - \alpha - {}^{40}_{18}\mathrm{A} - \beta - {}^{40}_{19}\mathrm{K} - \beta - {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} - \alpha - \ ,$$

wie dies seit vielen Jahren geschah.

Wie dort ist der zweite β-Strahler der kürzerlebige und daher minder häufige. Rückkehr in die gleiche Plejade von ^{44}Ca in ^{40}Ca liefert hier ein stabileres Produkt. Die geringe Häufigkeit von ersterem läßt eine gewisse Instabilität erwarten. Daß bisher keine β-Strahlung aus ^{40}A und keine α-Strahlung aus ^{44}Ca bekannt sind, besagt nicht allzu viel. Es kann auch „strahlenlose" Umwandlungen geben, d. h. solche, aus denen mit unseren Beobachtungsmitteln keine entsprechenden Wirkungen bisher festgestellt wurden, oder gar

[5] Mitt. Radiuminst. Nr. 457; S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **156**, 641 [1947]; Acta physic. Austr. **2**, 124 [1948].

Veränderungen um $2p + 2n$. ohne daß es zu einer He-Kern-Bildung kommt.

Sieht man aber in obiger Zusammenstellung von den Kernen der Massenzahl 40 ab, d. h. betrachtet man diese als anderer Herkunft, so verschwindet die Umstellung bei A—K und auch der übermäßige Sprung vom Ca zum Sc sowie der von Cl zu A.

Die Genesis der verschiedenen K-Isotope kann sonach verschiedener und gegenläufiger Art sein, und das vermöchte vielleicht auch die Beobachtungen von E. Gleditsch[6] über den Elektronen-Einfang in den Kalium-Kern und die daraus resultierenden Erscheinungen verständlicher zu machen.

Wie an anderer Stelle gesagt wurde[3], lassen sich ähnliche Deutungen auch für die erwähnten anderen „Umstellungen" geben.

Näher eingegangen sei noch auf den Fall des Cassiopeium, Rubidium und Samarium.

Cassiopeium

Neben ^{175}Cp mit 97,5% Häufigkeit gibt es das viel weniger stabile und daher weit seltenere $^{176}_{71}$Cp. So wie $^{40}_{19}$K und einige kurzlebige radioaktive Kerne der großen radioaktiven Reihen, ist es ein β-Strahler der Art Gu.

Die Zusammenhänge würden sich zwanglos wie beim K nach dem Schema

$$^{180}_{72}\mathrm{Hf} - \alpha - {}^{176}_{70}\mathrm{Yb} - \beta - {}^{176}_{71}\mathrm{Cp} - \beta - {}^{176}_{72}\mathrm{Hf}$$

deuten lassen.

Rubidium

Rb ist neben K ein schon sehr früh als β-strahlend erkanntes Element. Man unterscheidet derzeit bloß die zwei natürlichen Isotope: $^{85}_{37}$Rb mit 72,8% und $^{87}_{37}$Rb mit 27,2%.

Man weist derzeit die natürliche β-Strahlung dem Isotop 87 zu, und dies hat eine besondere Stütze in der Arbeit von O. Hahn, F. Straßmann und Walling[7] gefunden, die nebeneinander $^{87}_{37}$Rb und $^{87}_{38}$Sr im gleichen Material mit Hilfe von Mattauchs Massenspektrogrammen feststellen konnten.

Nun ist das einigermaßen auffallend für einen β-Strahler, der andererseits so stabil ist, daß ^{87}Rb eine Häufigkeit der gleichen Größenordnung hat wie ^{85}Rb. Die anderen derartigen natürlichen radioaktiven Stoffe, K und Cp, gehören der Art Gu an; man hätte daher für das β-strahlende Rb eher ein seltenes ^{86}Rb erwarten können. Die Zuordnung zu ^{87}Rb war nur von Mattauch nach seiner Isobarenregel vorausgesehen worden.

Vielleicht bietet andererseits das ^{187}Re, das als β-strahlend gemeldet wurde[8], einen Parallelfall. Dabei mag es beachtenswert sein, daß ^{87}Rb und ^{187}Re der sogenannten $4n+3$-Reihe angehören, die Isotope mit $A = 85$ und $A = 185$ der $4n+1$-Reihe.

Samarium

Als Isotope sind nach Mattauch[9] bekannt:

A	144	147	148	149	150	152	154
% Häufigkeit	2,95	14,62	10.97	13,56	7,27	27,34	23,29

Beim Nd finden sich dazu als Isobare 144, 148, 150. Man könnte demnach wiederum an das Schema denken:

$$^{148}_{62}\mathrm{Sm} - \alpha - {}^{144}_{60}\mathrm{Nd} - \beta - {}^{144}_{61}\mathrm{Pm} - \beta - {}^{144}_{62}\mathrm{Sm}\ ,$$

wovon Nd bereits mehrmals als β-strahlend signalisiert wurde und $Z = 61$ (Illinium = Promethium) bestimmt sehr selten und kurzlebig ist.

Man hat bis vor kurzem die α-Strahlung dem Isotop ^{148}Sm zugeordnet. Neuerdings wird die α-Aktivität dem ^{152}Sm zugeschrieben[10]. Ein analoges Schema wie obiges für ^{148}Sm läßt sich ebensogut für ^{152}Sm mit der Verwandlung in ^{148}Nd aufstellen, und das träfe auch für ^{154}Sm und ^{150}Nd zu. Dabei wären in obigem Sinne 152 und 148 der Th-Familie, dagegen 154 der U-Familie zuzurechnen.

In allen Fällen würde die Rückkehr in die gleiche Plejade zu einem Stoff geringerer Stabilität (Häufigkeit) führen.

Es wäre auch denkbar, daß die Sm-α-Aktivität nicht einheitlich ist, und zwar nach der Herkunft aus 154, 152, 148 verschieden. Die Massen 150 und 144 kommen wegen des Fehlens von Sm-Isotopen der Massen 146 und 140 nicht in Frage.

Es mag nicht bedeutungslos sein, daß gerade die Häufigkeiten der Gg-Isotope des Nd (ebenso wie die des Ca, das in der Diskussion über K herangezogen ist) Unregelmäßigkeiten zeigen.

[6] E. Gleditsch, Physic. Rev. **72**, 640 [1947]; vgl. auch J. H. J. Poole, Nature [London] **162**, 775 [1948].
[7] O. Hahn, F. Straßmann u. Walling, Naturwiss. **25**, 189 [1937]; ebenda J. Mattauch.
[8] Libby, Physic. Rev. **73**, 487 [1948]; A. H. W. Aten jr., Nature [London] **161**, 1019 [1948].
[9] J. Mattauch, Z. Naturforschg. **3a**, 105 [1948].
[10] A. J. Dempster, Physic. Rev. **73**, 1125 [1948]; N. Feather, Nature [London] **161**, 412 [1948].

Versuche zur Einzelstreuung von Elektronen

Von Walther Bothe

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung

(Z. Naturforschg. 4a, 88—94 [1949]; eingegangen am 20. Januar 1949)

Otto Hahn zum 70. Geburtstage gewidmet

Aus der β-Strahlung eines starken RaD- + E-Präparates wurden enge Energiebereiche von einigen 100 keV magnetisch ausgesondert. Mit diesen wurde die Streuung an dünnen Folien verschiedener Ordnungszahl unter einem mittleren Winkel von 110° untersucht. Das Spektrum der gestreuten Elektronen wurde mit einem Halbkreis-Spektrometer aufgenommen. Ergebnisse: 1. Energieverluste, die über die mit der Bremsstrahlung verbundenen wesentlich hinausgingen, wurden nur beobachtet, wenn die Schichtdicke nicht genügend klein war; bei reiner Kern-Einzelstreuung traten keine anomalen Verluste auf (mit einem kleinen Vorbehalt bei den leichtesten Elementen). 2. Die Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Ordnungszahl folgt der von Sexl und Urban korrigierten Mottschen Formel innerhalb der Genauigkeitsgrenzen von Theorie und Experiment. Gegenüber der ursprünglichen Mottschen Formel treten größere Abweichungen auf.

1. Ziele der Untersuchung

Genaue Messungen über die Einzelstreuung von Elektronen sind, wie die Geschichte dieses Problems zeigt, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weit mehr als etwa die entsprechenden α-Strahlen-Versuche. Daher divergieren die bisherigen Ergebnisse noch sehr stark. Die hier zu beschreibenden Versuche betreffen zwei Fragen: die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, welche Einzelstreuung an Atomkernen erlitten haben, und die Abweichungen des Streuquerschnittes von der klassischen Rutherford-Formel.

Von verschiedenen Seiten ist aus Nebelkammeraufnahmen der Schluß gezogen worden, daß bei der Einzelstreuung von Elektronen an Kernen Energieverluste auftreten, die viel zu häufig sind, um als Strahlungsverluste infolge Erzeugung der gewöhnlichen Bremsstrahlung gedeutet werden zu können[1]. Das Energiespektrum der einzelgestreuten Elektronen schien ein kontinuierliches Band zu enthalten, das sich von der Primärenergie aus nach kleinen Energien mit abnehmender Intensität erstreckt. Wegen ihrer grundsätzlichen Wichtigkeit wurde diese Frage jetzt nach einer anderen Methode geprüft. Es wurden die von dünnen Folien gestreuten Elektronen mit einem magnetischen Spektrometer auf ihre Energieverteilung untersucht.

Die ausgeführten Messungen erlaubten dann noch eine *relative* Prüfung der quantenmechanischen Theorie der Kern-Einzelstreuung. Hier liegen zwei etwas voneinander verschiedene Formeln vor: die ursprüngliche von Mott[2] und eine von Sexl[3] und von Urban[4] abgeleitete. Bei dem großen Streuwinkel, der hier benutzt wurde, erschien eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht ausgeschlossen. Hierzu wurde der Gang mit der Ordnungszahl untersucht. Für eine absolute Messung von Streuquerschnitten war die Anordnung weniger geeignet.

2. Die Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Als Elektronenquelle diente ein starkes RaD- + E-Präparat P (Größenordnung 50 mC). Das RaD war als Dioxyd auf einem dünnen Platinstreifen von 0,3 × 1,0 cm niedergeschlagen[5]. Aus der kontinuierlichen β-Strahlung des RaE wurde durch einen Monochromator M ein leidlich homogenes, paralleles Bündel von Elektronen von einigen 100 keV ausgesondert. Dieses fiel auf die

[1] D. Skobeltzyn u. E. Stepanowa, Nature [London] **137**, 234 [1936] (Elektronen von 1,5—3 MeV in Stickstoff); L. Leprince-Ringuet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 712 [1935] (Elektronen von einigen MeV in Argon); H. Klarmann u. W. Bothe, Z. Physik **101**, 489 [1936] (Elektronen von 0,5—2,6 MeV in Krypton und Xenon); W. Bothe u. Z. Ho, Nachr. Gött. Akad. Wiss. **1946**, 59 (Positronen von < 0,5 MeV in Luft).

[2] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **124**, 425 [1929]; **135**, 429 [1931].

[3] Th. Sexl, Z. Physik **81**, 178 [1933].

[4] P. Urban, Z. Physik **119**, 67 [1942].

[5] Die Abtrennung des schönen Präparates verdanke ich Hrn. Dr. K. Starke.

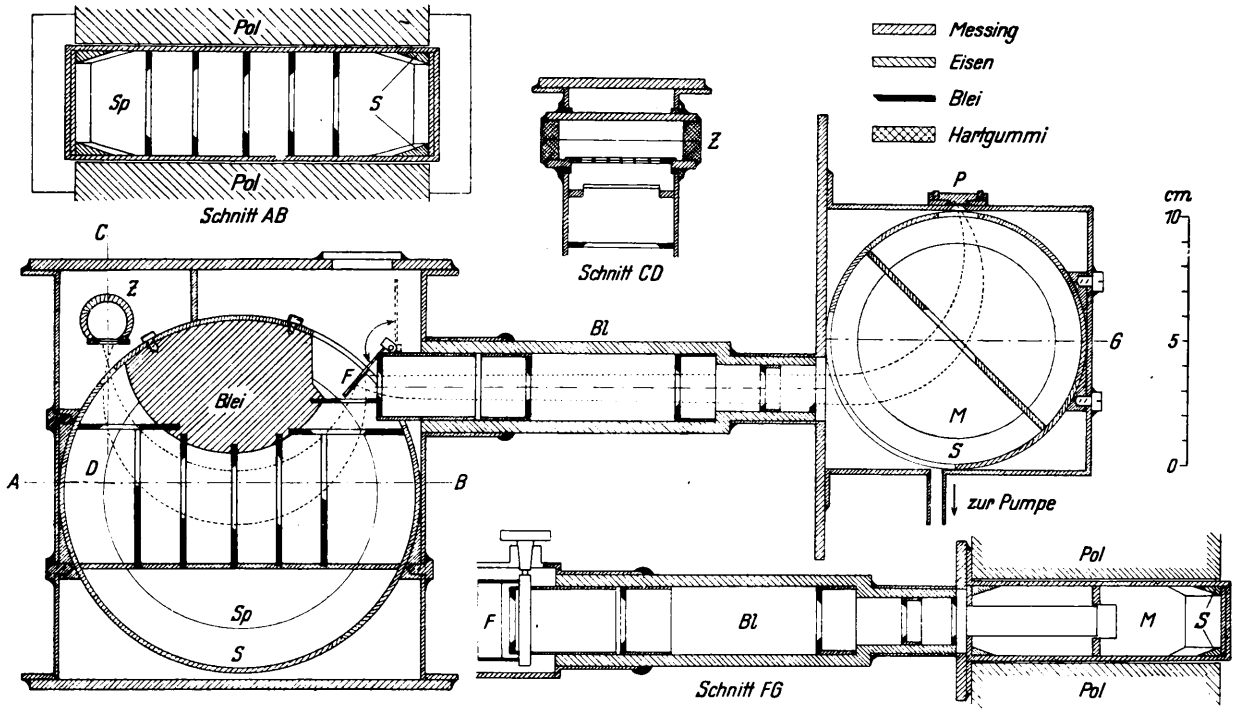


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Streufolie F, die in dem Halbkreis-Spektrometer Sp ausschwenkbar angebracht war. Der Krümmungsradius betrug im Monochromator wie im Spektrometer rund 5 cm. Elektronen, die um mindestens 90° in der Folie gestreut waren, wurden durch das Spektrometer zerlegt und mit einem Zählrohr Z gezählt. Der große Streuwinkel wurde gewählt, um Elektronen, die an *Elektronen* gestreut waren, auszuscheiden, denn für diese sind bekanntlich nur Streuwinkel $< 90°$ möglich. Da die Primärelektronen schon vor dem Auftreffen auf die Folie etwas durch das Magnetfeld des Spektrometers abgelenkt werden, ändert sich sowohl der Streuwinkel als auch die Lage der streuenden Fläche etwas bei der Variation des Magnetfeldes im Spektrometer. Diese kleinen Änderungen können aber vernachlässigt werden. War das Spektrometer auf die Primärenergie eingestellt, so fielen die Primärelektronen unter rd. 20° gegen die Flächennormale ein, und der mittlere Streuwinkel betrug rd. 110°.

Die zu messende Teilchenzahl betrug häufig nur 10^{-8} der vom Präparat ausgehenden. Daher mußte bei der Konstruktion der Apparatur sorgfältigst darauf gesehen werden, daß jede ungewollte Streu- und Sekundärstrahlung vom Spektrometer ferngehalten wurde. Alle Teile der Apparatur waren mit Paraffin ausgekleidet. Das Spektrometer war auf den freien Seiten mit 5 cm Blei als γ-Strahlen-Schutz umgeben. Es wurde erreicht, daß bei ausgeschwenkter Streufolie das Zählrohr stets nur seinen normalen Nulleffekt zeigte. Die Folien waren frei zwischen zwei dünnen Drähten ausgespannt, die genügend weit im Blendenschatten saßen.

Der kollimierende Monochromator war nach folgendem Idealprinzip konstruiert (Abb. 2). Eine punktförmige Elektronenquelle befinde sich auf dem Rande und in der Symmetrieebene eines kreisförmigen, homogenen Magnetfeldes von der Stärke H und dem Radius R, das nach außen sehr steil auf Null abfällt.

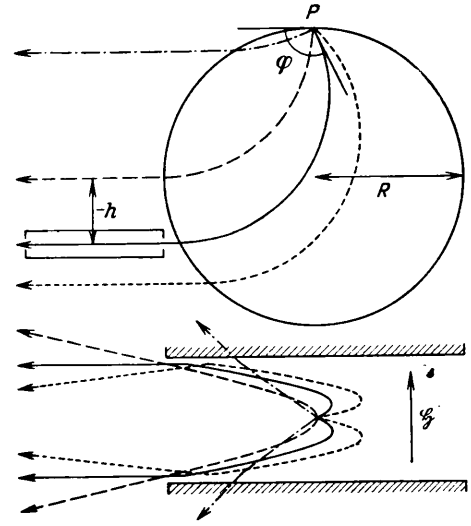


Abb. 2. Prinzip des kollimierenden Monochromators (schematisch).

Liegt z. B. die Quelle senkrecht über der Achse des Feldes, so zeigen einfache Überlegungen folgendes:

a) Alle Elektronen, deren Krümmungsradius gerade gleich R ist, verlassen das Magnetfeld in horizontaler Richtung, unabhängig von der Höhe, in der sie austreten. Es wird also Kollimation in der Projektion auf die Vertikalebene erreicht.

b) Für irgendeine Höhe h (von der Feldachse aus gerechnet) sind die austretenden Elektronen im allgemeinen noch divergent oder konvergent in der Horizontalebene. Dies kommt durch die Linsenwirkung der Randinhomogenität zustande. Es gibt aber *einen* Wert h, für den alle Strahlen parallel in der Horizontalebene austreten. Dieser Wert wird durch die Bedingung bestimmt: $\operatorname{tg}\varphi = -\varphi$, wo φ der Eintrittswinkel gegen die Randtangente ist (Abb. 2). Dies gibt $\varphi = 116^\circ\ 14'$ und $h = -0{,}442\,R$. Ein in dieser Höhe angebrachtes horizontales Blendenrohr läßt also ein intensives und gut homogenes Elektronenbündel mit der Steifigkeit HR austreten.

Diese Überlegungen wurden durch vertikales Parallelverschieben des horizontalen Blendenrohres Bl (Abb. 1) qualitativ bestätigt und danach das Blendenrohr endgültig fixiert. Genaue Übereinstimmung mit der Rechnung ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil bei dem erforderlichen großen Polabstand der Feldabfall am Rande nicht beliebig steil gestaltet werden kann. Der Abfall von 90% auf 10% des zentralen Feldes lag auf einer Strecke von 26% des Radius. Auch dies konnte nur dadurch erreicht werden, daß in die beiden Kammern eiserne Shim-Ringe S mit keilförmigem Profil eingesetzt wurden. Außerdem bestand das Blendenrohr Bl aus dickem Eisen und diente so gleichzeitig als Schutz gegen das langsam abfallende Spulenfeld. Die besten Abmessungen dieser Stücke waren ausprobiert worden.

Das Zählrohr hatte ein Glimmerfenster von 2.2 mg/cm², die Öffnung war $0{,}8 \times 3{,}2$ cm groß. Die Fensternische war auf der Innenseite mit Aluminium von 1.5 mg/cm² eingeebnet, was für das saubere Arbeiten des Zählers wichtig ist. Elektronen von 40 keV und darunter konnten daher praktisch nicht in den Zähler eindringen. Der Verstärker war nach dem neuen Abreißprinzip von Maier-Leibnitz gebaut und hat sich sehr gut bewährt[6].

Die gesamte mittlere Auflösungsbreite des Systems Monochromator + Spektrometer berechnet sich aus den Abmessungen der Quelle und der Blenden zu rd. 10% des Hr-Wertes.

3. Ergebnisse

Zunächst war festzustellen, wie dünn die Folien zu wählen waren, um praktisch mit reiner Einzelstreuung rechnen zu können. Hierzu wurden Messungen mit drei verschiedenen Aluminiumfolien bei drei Primärenergien gemacht. Die gemessenen Spektren zeigt Abb. 3. Hierbei ist nur eine Umrechnung vorgenommen: für jede Primärenergie wurden alle Intensitäten proportional umgerechnet auf die jeweils geringste benutzte Foliendicke. Die Kurven für eine bestimmte Primärenergie sollten daher zusammenfallen, wenn die ganzen Messungen sich im Gebiet der Einzelstreuung bewegten. Statt dessen sieht man, daß die zusammengehörigen Kurven nach Höhe und Breite verschieden sind und nur an den rechten Flanken zusammenfallen. Der wichtige Punkt ist jedoch, daß bei genügend geringen Foliendicken bei allen drei Primärenergien die Verteilungskurve symmetrisch um die mittlere Primärenergie wird, mit einer mittleren Verteilungsbreite, die innerhalb der Meßgenauigkeit derjenigen entspricht, die sich aus den Blendenweiten berechnet, nämlich rd. 10%[7]. Die Kurven für die dünnsten Folien zeigen auch keinen sicher meßbaren Ausläufer nach kleineren Energien.

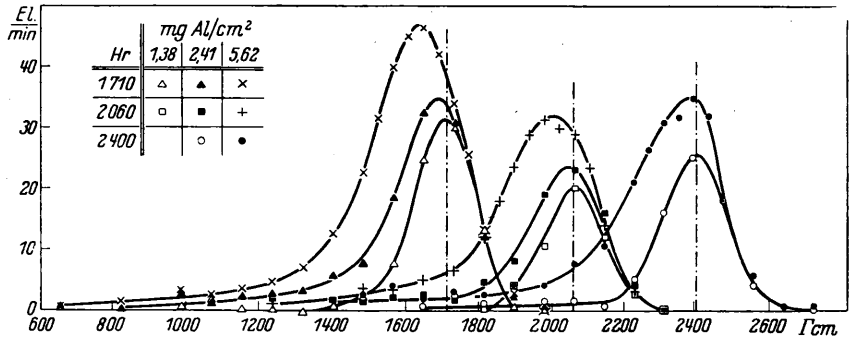


Abb. 3. Streuspektren von Aluminium.

[6] H. Maier-Leibnitz, Rev. sci. Instruments **19**, 500 [1948]. Hr. Maier-Leibnitz war so freundlich, mir diesen Verstärker zu überlassen.

[7] Strenge Symmetrie ist natürlich auf Grund der Strahlengeometrie nicht zu erwarten.

Γ cm (keV)	Substanz	mg/cm²	N/min
1710 (210)	Al	1,38	31
	Ag	0,195	22
	Au	0,143	25
2400 (370)	Collodium	4,74	23,5
	Al	2,41	25
	Ni	1,065	30
	Ag	0,585	31
	Au	0,286	30

Tab. 1. Streuintensitäten.

vielleicht mit Ausnahme der Kurve für *Hr* 2400 und 2,41 mg/cm² (hierzu s. w. u.). Nur diese symmetrischen Kurven können also der reinen Einzelstreuung zugeordnet werden. Das Ergebnis ist also, daß mit der Einzelstreuung an Al-Kernen keine meßbaren Energieverluste verbunden sind[8]. Die Elektronen verminderter Energie, die bei dickeren Folien auftreten, können hiernach nichts mit der Kerneinzelstreuung unmittelbar zu tun haben.

Entsprechende Messungen wurden mit Nickel, Silber und Gold gemacht; die Schichtdicken und Energien sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Die Schichtdicken wurden jeweils so gewählt, daß das Streuvermögen nicht allzu verschieden war. In allen diesen Fällen war lediglich die Primärlinie in der apparativ bedingten Breite zu erkennen. Elektronen verminderter Energie konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Als leichtatomige Folien wurden noch Collodiumhäute untersucht. Die dünnste Collodiumhaut, mit der bei einer Strahlenergie von 370 keV noch gut ausreichende Streuintensität erhalten werden konnte, ergab das in Abb. 4 dargestellte Spektrum. Dieses zeigt, im Gegensatz zu den streuäquivalenten Folien größerer Ordnungszahl, einmal eine geringfügige unsymmetrische Verbreiterung der Primärlinie, außerdem aber noch ein deutliches Kontinuum, das bei kleinen Energien *anzusteigen* scheint, besonders wenn man noch die zunehmende Absorption im Zählerfenster berücksichtigt, durch die schließlich das Spektrum ganz abgeschnitten wird. Es wäre wünschenswert gewesen, festzustellen, ob bei noch geringerer Schichtdicke dieser Ausläufer ebenfalls verschwindet; hierzu reichte leider die Primärintensität nicht aus. Die spätere Diskussion wird jedoch zeigen, daß dieses Verschwinden mit großer Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann, da das Kontinuum sich wiederum leicht auf sekundäre Vorgänge zurückführen läßt, die nichts mit der Kerneinzelstreuung direkt zu tun haben. Entsprechende Ergebnisse lieferte auch eine Folie von Paracyan $(CN)_x$ (auf einem sehr dünnen Zaponhäutchen, insgesamt 4,0 mg/cm²), nur war wegen der unvermeidlichen Inhomogenität dieser Schicht das Hauptmaximum breiter als bei der Collodiumfolie.

Alle Messungen wurden gleich so angelegt, daß auch die Höhen N der spektralen Intensitätsmaxima mit einiger Genauigkeit erhalten wurden.

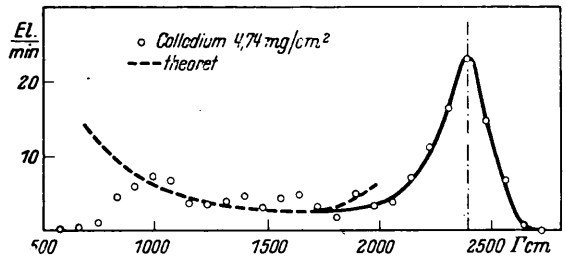


Abb. 4. Streuspektrum einer Collodiumhaut.

Diese sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Genauigkeit dieser Zahlen dürfte kaum besser als 5 % sein, bei den wenig homogenen Goldfolien sicher schlechter.

4. Diskussion der Energieverteilung

Die Hauptursache für die Energieabnahme von Elektronen des vorliegenden Energiebereiches ist die Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der durchquerten Atome. Diese führt im allgemeinen zu einer allmählichen Aufzehrung der Energie durch Ionisation und Anregung, artet aber gelegentlich zu plötzlichen starken Energieverlusten aus, die mit großen Ablenkungswinkeln verbunden sind (Einzelstreuung an Elektronen). Die unsymmetrische Verbreiterung der Primärlinie, die in dem Spektrum der Streuelektronen beobachtet wird, erklärt sich aus dem Zusammenwirken der allmählichen Energieabnahme und der hinzukommenden Kern-Mehrfachstreuung. Einerseits können die mehrfach gestreuten Elektronen sehr lange Wege in der Schicht zurücklegen und dabei viel Energie verlieren. Andererseits erfah-

[8] Die Strahlungsverluste sind nach der Theorie viel zu selten, um hier beobachtet zu werden; vgl. W. Braunbek u. E. Weinmann, Z. Physik **110**, 360 [1938].

ren wieder die Teilchen, die schon Energie verloren haben, mehr große Kernablenkungen. So erklärt sich die auf den ersten Blick überraschend schnelle Verbreiterung der Linien mit zunehmender Schichtdicke (Abb. 3), besonders wenn man dabei noch beachtet, daß das Spektrum der gewöhnlichen Energieverluste in Folien einen langen Ausläufer nach der Seite großer Verluste hat[9].

Der Wirkungsquerschnitt pro Atom für die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle ist ungefähr proportional Z, während der Wirkungsquerschnitt für die Kernstreuung etwa mit Z^2 geht. Die erwähnten Störeffekte machen sich daher besonders bei leichtatomigen Streuschichten bemerkbar. Damit wird verständlich, daß das Streuspektrum von Collodium (Abb. 4) ein anderes Aussehen zeigt als die Spektren für die streuäquivalenten Folien höherer Ordnungszahl. Bei Al (2.41 mg/cm², Hr 2400) ist ein kontinuierlicher Ausläufer nach kleinen Energien vielleicht gerade noch angedeutet (Abb. 3). Beim Collodium läßt sich für dieses Kontinuum eine halbquantitative Deutung ohne großen Rechenaufwand geben; es entsteht im wesentlichen durch Einzelstreuung an Elektronen. Wir machen dazu folgende vereinfachenden Annahmen:

a) den Querschnitt $d\Phi_e$ pro Atom für die Streuung an Elektronen setzen wir in nichtrelativistischer Näherung an:

$$d\Phi_e = 4\,Z\left(\frac{e^2}{m\,v^2}\right)^2 \cos\vartheta\left(\frac{1}{\sin^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\sin^2\vartheta\,\cos^2\vartheta}\right) 2\,\pi\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,.$$

Zu jedem Streuwinkel ϑ gehört nach elementaren Stoßgesetzen ein Hr-Wert

$$Hr = (Hr)_0 \cos\vartheta\,; \qquad d(Hr) = (Hr)_0 \sin\vartheta\,d\vartheta\,,$$

wo $(Hr)_0$ sich auf die Primärelektronen bezieht. Setzt man $Hr/(Hr)_0 = x$, so wird

$$d\Phi_e = 8\,\pi\,Z\left(\frac{e^2}{m\,v^2}\right)^2 \frac{1-3\,x^2+3\,x^4}{x^3\,(1-x^2)^2}\,dx\,.$$

b) Diese elektronengestreuten Elektronen können zunächst nicht in das Spektrometer gelangen, weil stets $\vartheta < \pi/2$ ist. Wenn sie aber bei dem Stoß einen wesentlichen Teil ihrer Energie eingebüßt haben, wenn also x deutlich < 1 ist, erleiden sie viel stärkere Vielfachstreuung als die Primärelektronen. Wir rechnen so, als ob sie beim schließlichen Austritt aus der Folie isotrope Richtungsverteilung angenommen hätten. Das Spektrum dieser isotropen Elektronen erstreckt sich über einen weiten x-Bereich. In das Spektrometer gelangt hiervon ein Bereich $\Delta x = a\,x$, wo a die relative Auflösungsbreite ist (hier $a \approx 0.1$). Dann wird für eine bestimmte Hr-Einstellung des Spektrometers die gemessene Teilchenzahl, bis auf eine Konstante,

$$N_e(x) = \frac{d\Phi_e}{dx}\,a\,x\,\frac{\Omega}{4\,\pi}\,,$$

wo Ω der Öffnungswinkel des Spektrometers ist.

c) Für die Kernstreuung beschränken wir uns ebenfalls auf die Rutherfordsche Näherung. Die Zahl der gemessenen kerngestreuten Elektronen ist dann, bis auf dieselbe Konstante wie bei b),

$$N_k = \frac{1}{4}\,Z^2\left(\frac{e^2}{m\,v^2}\right)^2 \frac{\Omega}{\sin^4\Theta/2}\,,$$

wo Θ der mittlere Streuwinkel ist (hier $\Theta = 110°$).

Für Collodium ist $\bar{Z} = \Sigma Z^2/\Sigma Z = 6{,}9$ zu setzen, damit wird schließlich

$$\frac{N_e(x)}{N_k} = 0{,}052\,\frac{1-3\,x^2+3\,x^4}{x^2\,(1-x^2)^2}\,.$$

Hierin ist N_k die gemessene Höhe des ungestörten Primärmaximums, $N_e(x)$ die Ordinate der Verteilungskurve über der Abszisse $x \cdot Hr$. Diese Funktion ist in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet[10]. Man sieht, daß sie bis etwa $x = 0.7$ mit den Beobachtungen vereinbar ist. Der theoretische Wiederanstieg nach kleinen Energien hin ist in den Messungen so weit zu erkennen, wie man es bei der rasch zunehmenden Absorption im Zählerfenster und bei der geringen Intensität erwarten kann.

Für einen Vergleich mit Nebelkammerversuchen seien die Messungen von Ho[1] herangezogen, weil sie etwa in demselben Energiegebiet liegen. Hiernach sollte bei der Einzelstreuung von Positronen in Luft ein weit nach kleinen Energien sich erstreckendes Kontinuum auftreten; aus den Zahlenangaben findet man, daß dieses Kontinuum zu-

[9] S. z. B. P. White u. G. Millington, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **120**, 701 [1928].

[10] Benutzt man die strengen Streuformeln von Chr. Møller (Ann. Physik **14**, 531 [1932]) bzw. Mott-Sexl (s. Abschn. 5), so zeigt die Rechnung, daß die Kurve bei kleinen Hr etwas tiefer liegt.

fällig gerade die Form der Kurve × in unserer Abb. 3 haben müßte. Unsere Messungen zeigen aber, daß bei reiner Einzelstreuung in keinem Element ein Kontinuum dieser Form auftritt. Vielmehr sprechen alle diese Messungen dafür, daß die einzelgestreuten Elektronen genau die Primärenergie haben, abgesehen von den seltenen Strahlungsverlusten, die hier aus Intensitätsgründen nicht nachgewiesen werden konnten. Auch die Ergebnisse an Collodium (Abb. 4) können schwerlich in dem fraglichen Sinne gedeutet werden, denn einmal ist die Form des Kontinuums hier eine ganz andere, zum anderen läßt sich, wie oben gezeigt, dieses Kontinuum mit großer Wahrscheinlichkeit durch Sekundärvorgänge deuten, die bei noch dünneren Folien verschwinden sollten. Genauere Versuche mit leichten Elementen wären jedoch nicht überflüssig.

Unter den zur Diskussion stehenden Nebelkammerversuchen sind zwar keine, die unter genau denselben Bedingungen durchgeführt worden sind wie die vorliegenden spektrometrischen Messungen. Dennoch müssen die Ergebnisse der Nebelkammerversuche wohl jetzt skeptischer beurteilt werden. Unsere Messungen zeigen, wie leicht plötzliche große Energieverluste vorgetäuscht werden können durch eine überlagerte allmähliche Geschwindigkeitsabnahme. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß dieser Einfluß bisher bei der Ausmessung von Nebelbahnen unterschätzt worden ist. Betrachtet man etwa die Bedingungen, unter denen die Kurve × der Abb. 3 aufgenommen wurde, so sollte nach White und Millington[9] der *häufigste Hr*-Verlust beim senkrechten Durchqueren der Folie nicht mehr als 50 Γcm betragen. Die wirklichen Verluste verteilen sich, wie man sieht, auf einen vielmals größeren Bereich. Da die Energieabnahme nahezu massenproportional ist, ist diese Folie nur 4,6 cm Luft äquivalent. Die Bahnstrecken, die man zur Ausmessung einer Nebelbahn beiderseits eines Knickes heranzieht, werden häufig noch größer sein. Immerhin wäre es wünschenswert, die vorliegenden Versuche durch entsprechende mit energiereicheren Elektronen und mit Positronen zu ergänzen.

5. Diskussion der Streuintensitäten

Nach der Diracschen Theorie des Elektrons ist die klassische Rutherford-Formel für die Einzelstreuung von Elektronen zu ergänzen durch einen Faktor f, der dem Spin und der Relativität Rechnung trägt. Mott[2] hat diesen Faktor berechnet zu

$$f_M = 1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} + \frac{\pi \beta Z}{137} \sin \frac{\Theta}{2} \cos^2 \frac{\Theta}{2} ,$$

wo Θ der Streuwinkel ist. Etwas davon abweichend, berechneten Sexl[3] und Urban[4] auf verschiedenen Wegen

$$f_S = 1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} + \frac{\pi \beta Z}{137} \sin \frac{\Theta}{2} .$$

Beide Formeln sind als Anfänge von Reihenentwicklungen nach Potenzen von $Z/137$ zu ver-

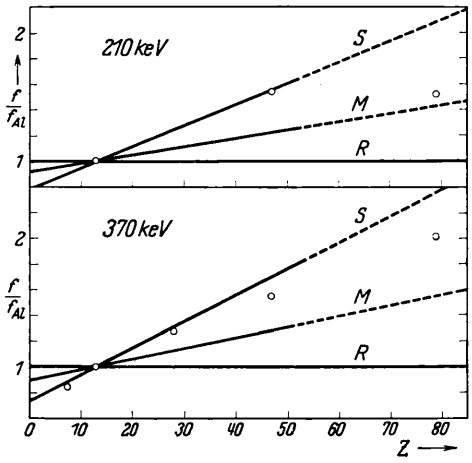


Abb. 5. f = Korrektionsfaktor zur Rutherford-Formel = const. × Streuquerschnitt/Z^2. Theoretische Kurven: S nach Sexl-Urban, M nach Mott, R nach Rutherford.

stehen; höhere Glieder sind noch nicht berechnet worden. Die Geraden der Abb. 5 stellen nach diesen beiden Formeln die Abhängigkeit des Faktors f von der Ordnungszahl Z dar, für den hier benutzten Streuwinkel von 110° und für zwei verschiedene Primärenergien. Aufgetragen sind Relativwerte von f, bezogen auf Al gleich 1.

Diese Relativwerte lassen sich nun auch aus den Messungen nach Tab. 1 entnehmen. Bei diesen Messungen kann man unbedenklich annehmen, daß reine Einzelstreuung vorlag. Hierfür sprechen schon die Versuche mit Variation der Schichtdicke. Aber auch das Wentzelsche Kriterium für Einzelstreuung erweist sich als gut erfüllt, selbst wenn man mit der doppelten Schichtdicke rechnet. Auch eine Abschätzung nach einer von Chase

und Cox[11] angegebenen Formel, die die Verschmierung der Winkelverteilung durch die überlagerte Vielfachstreuung wiedergibt, zeigt, daß dieser Einfluß hier nicht die Meßfehlergrenze übersteigen kann. Schließlich wurden auch vorsichtshalber schon die verschiedenen Folien so ausgewählt, daß ihr Streuvermögen nicht sehr verschieden war, wie die Tab. 1 zeigt. Selbst wenn daher noch ein kleiner Beitrag an Mehrfachstreuung mitgemessen sein sollte, wäre er in allen Fällen etwa gleich groß und würde im folgenden herausfallen.

Nach der Rutherford-Formel würde der Streuquerschnitt proportional Z^2 sein. Wir bilden daher die Ausdrücke

$$F = \frac{N}{\sigma} \frac{\Sigma A}{\Sigma Z^2},$$

wo N die gemessene Streuintensität nach Tab. 1, σ die Flächendichte, A die Atomgewichte, Z die Ordnungszahlen der in der Folie enthaltenen Atome sind. Dann ist

$$F/F_{\mathrm{Al}} = f/f_{\mathrm{Al}}.$$

Diese experimentellen Relativwerte von f sind in die Abb. 5 eingetragen. Der Wert für Collodium ist sinngemäß bei $\bar{Z} = \Sigma Z^3/\Sigma Z^2 = 7{,}3$ eingezeichnet. Man sieht zunächst, daß allgemein der experimentelle Streuquerschnitt, wenn man ihn mit dem von Aluminium vergleicht, stärker von der Ordnungszahl abhängt, als nach der Rutherford-Formel zu erwarten wäre; dies wird von der Theorie verlangt. Für den genaueren Vergleich mit den beiden theoretischen Formeln müssen die Punkte für $Z = 79$ (Au) ausgeschieden werden, weil für so hohe Ordnungszahlen die theoretischen Formeln nicht mehr gelten. Dann sieht man, daß die Formel von Sexl die Versuchsergebnisse wesentlich besser wiedergibt als die ursprüngliche Formel von Mott*.

Man kann im Prinzip auch die Energieabhängigkeit des Streuquerschnittes benutzen, um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Jedoch war die hier erreichte Meßgenauigkeit dafür nicht ausreichend. Nach einer nicht sehr genauen Messung der aus dem Monochromator kommenden Primärintensitäten konnte geschlossen werden, daß die Energieabhängigkeit mit beiden Formeln ungefähr im Einklang ist.

Insgesamt sprechen also die hier mitgeteilten Versuche dafür, daß im Energiebereich einiger 100 keV die Diracsche Theorie den Erscheinungen der Kernstreuung gerecht wird. Was insbesondere den mehrfach umstrittenen Stickstoff betrifft, so zeigen unsere Messungen an Collodium und Paracyan, daß er jedenfalls im Gebiet einiger 100 keV keinerlei Ausnahmestellung einnimmt, denn bei diesen Messungen machte der Beitrag des Stickstoffs zum Streuvermögen theoretisch rd. 12 % beim Collodium und mehr als 50 % beim Paracyan aus.

Unter den vielen früheren Untersuchungen über Einzelstreuung von Elektronen sind in diesem Zusammenhange besonders die folgenden von Interesse. Neher[12] hat im Energiebereich 50 bis 150 keV bei Streuwinkeln $> 90°$ Absolutwerte gemessen. Wie Urban[4] gezeigt hat, passen auch diese Ergebnisse besser zur Sexlschen als zur Mottschen Formel, wenn auch die Übereinstimmung mit der ersteren nicht durchweg vollkommen ist. Van de Graaff u. Mitarbb.[13] haben sehr ausgedehnte Absolutmessungen im Bereich 1.5—2.3 MeV gemacht und durchweg die Mottsche Formel bestätigt; zur Entscheidung zwischen der Mottschen und der Sexlschen Formel waren die Streuwinkel zu klein. Bothe und Ratzel[14] fanden in einer durch den Krieg unterbrochenen Untersuchung (1—2,4 MeV, kleine Streuwinkel) Abweichungen von der Theorie von ganz ähnlicher Art, wie sie Van de Graaff u. Mitarbb. zuerst angaben und später nicht bestätigen konnten. Diese Versuche werden gegenwärtig wiederholt und fortgeführt.

* Anm. b. d. Korr.: Inzwischen hat sich diese Fragestellung dadurch erledigt, daß die Mottsche Formel bis zur 4. Ordnung in $Z/137$ erweitert worden ist (W. A. McKinley u. H. Feshbach, Physic. Rev. **74**, 1759 [1948]. Hiermit sind unsere Ergebnisse verträglich, mit Ausnahme von Gold, für welches die theoretischen Punkte in Abb. 5 bei 2,74 (210 keV) bzw. 2,90 (370 keV) liegen. Obwohl hier selbst die 4. Näherung noch schlecht ist und die Meßgenauigkeit nur 10% betragen dürfte, ist diese große Abweichung sehr bemerkenswert.

[11] C. T. Chase u. R. T. Cox, Physic. Rev. **58**, 243 [1940].

[12] H. V. Neher, Physic. Rev. **38**, 1321 [1931].

[13] R. J. Van de Graaff, W. W. Buechner u. H. Feshbach, Physic. Rev. **69**, 452 [1946]; **72**, 678 [1947].

[14] W. Bothe u. L. Ratzel, Z. Physik **115**, 497 [1940].

Gewinnung von Radiosilber (Ag 111)

Von KARL-ERIK ZIMEN*

Aus dem Laboratorium für Kernchemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. **4a**, 95—96 [1949]; eingegangen am 15. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn in Verehrung gewidmet

Im Zusammenhang mit zwei Arbeiten, bei denen Radiosilber als Indikator Verwendung fand[1], wurde die chemische Gewinnung dieser Atomart aus dem im Cyclotron bestrahlten Palladium untersucht. Die angewandte Abtrennungsmethode und einige Meßdaten, die die Ausbeute und Absorption betreffen, werden mitgeteilt.

Die für die *Gewinnung* des Ag 111 wesentlichen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken sind auch die zugänglichen Daten für die Produktion von Ag 111 im Kernreaktor aufgeführt. Die Ausbeute bei Bestrahlung mit 6-MeV-Deuteronen war rund 0.2 trans je Mikroampèrestunde[2].

Für die *Abtrennung* des durch Pd(d,n)-Prozeß hergestellten Ag 111 erwies sich das Verfahren von Rollin[9] als nicht günstig[10]. Folgende Methode hat sich bewährt: Das bestrahlte dünne Pd-Blech (etwa

Atomart	Bildungsreaktion	Gleichzeitig gebildet	Target: Subst.	Target: Isotopenhäufigkt. in %	Ausbeute[2])
Ag 111	^{110}Pd (d, n)		Pd	13,5	0,2 t je μAh mit 6 MeV – d[3]); 20 t je μAh mit 12—16 MeV—d[4])
	^{105}Pd (d, n)	Ag 106		22,6	
	^{110}Pd (n, γ) ^{111}Pd		Pd	13,5	σ = 0,053 barns[8]) AEC-Einheit: 20 kt (trägerfrei)
	^{102}Pd (n, γ)	Pd 103		0,8	?

Tab. 1. Gewinnung von Ag 111.

Atomart	Halbwertszeit	Strahlungsart[7])	β-Energie (MeV)	Absorpt'koeffiz. in Al (cm^2/g)	γ-Energie (MeV)
Ag 111	7,6 d	β^-, 0	~ 0,9	163) 203)	—
Ag 106	8,2 d	K, γ, e^-	e^-: 1,2		1,6; 1,1; 0,7
Pd 111	26 m	β^-	3,5	—	—
Pd 103	17 d	K	—	—	—

Tab. 2. Strahlung[6].

* alias Zimens.

[1] K. E. Zimen, Über die Ionenbeweglichkeiten in Fotoschichten, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **23**, Nr. 16 [1946]; M. Hillert, G. Johansson u. K.-E. Zimen, Self-diffusion of silver and mercury in Ag_2HgJ_4, Acta chem. scand. **3** [1949], im Erscheinen.

[2] Ausbeuten, bezogen auf das natürliche Element, 1 trans (t) = 10^6 Transmutationen je Minute.

1 Mt = 10^6 t, 1 mt = 10^{-3} t,
1 kt = 10^3 t, 1 μt = 10^{-6} t.

σ = Wirkungsquerschnitt des natürlichen Elementes für den Einfang langsamer Neutronen. AEC-Einheit nach U.S. Atomic Energy Commission, Radioisotopes, Catalog and Price List Nr. 2, Sept. 1947.

[3] Eigene Messung.

[4] Nach M. D. Kamen, Radioactive Tracers in Biology, Academic Press, New York 1947.

[5] Nach L. Seren, H. N. Friedländer u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].

[6] Alle Daten ohne Literaturangabe sind entnommen aus: G. T. Seaborg u. I. Perlman, Table of the Isotopes, Rev. mod. Physics, Oktober 1948, im Erscheinen. Für die Freundlichkeit, mir ein Typoskript dieser Tabelle zugänglich zu machen, danke ich Hrn. Prof. Seaborg bestens.

[7] Null (0) bedeutet: keine γ-Strahlung gefunden.

[8] Nach H. J. Born u. W. Seelmann-Eggebert, Naturwiss. **31**, 201 [1943].

[9] J. Rollin, J. Amer. chem. Soc. **62**, 86 [1940].

[10] Ag_2S wird durch HNO_3 nicht in $AgNO_3$ übergeführt, sondern langsam zu Ag_2SO_4 oxydiert.

1 cm²) wird in einigen cm³ Königswasser gelöst, wobei man eine klare blutrote Lösung ($[PdCl_6]''$) erhält. Diese wird auf etwa 100 cm³ verdünnt, dann wird das Radiosilber durch Zugabe von 4,64 cm³ *n*/10-$AgNO_3$ (entsprechend 50,0 mg Ag) gefällt. Man filtriert durch ein quantitatives Filter und wäscht gut mit Wasser, bis das AgCl rein weiß ist. (Aus dem Filtrat kann das Pd zurückgewonnen werden.) Der AgCl-Niederschlag auf dem Filter wird durch Behandlung mit warmem 25-proz. Ammoniak gelöst. Aus der erwärmten $[Ag(NH_3)_2]^+$-Lösung wird das Silber durch HCl gefällt. Der koagulierte Niederschlag wird durch ein Membranfilter filtriert, von welchem das AgCl nach sorgfältigem Waschen quantitativ in ein tariertes Porzellanschiffchen übergeführt werden kann.

Das Silber wird durch diesen Trennungsgang quantitativ vom Palladium getrennt und ebenso von Zinn, welches auftritt, wenn das Pd-Blech zur Bestrahlung festgelötet wurde.

Das AgCl im Schiffchen wird getrocknet und dann im Wasserstoffstrom bei etwa 500 °C reduziert. Nach Jellineck und Uloth[11] gilt für das Gleichgewicht

$$AgCl + {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows Ag + HCl$$

bei 540 °C mit Ag (fest) und AgCl (fl.) als Bodenkörper:

$$K = p_{H_2}/p_{HCl} = 0{,}02,$$

d. h. das Gleichgewicht liegt schon bei dieser Temperatur weitgehend auf der Seite des HCl. Die Reduktion ist beendet, wenn das austretende Gas eine Phenolphthaleinlösung nicht mehr entfärbt. Die Ausbeute an Silber soll hundertprozentig sein, was durch Wägen des Schiffchens + Silber kontrolliert werden kann. Das Silber wird in HNO_3 gelöst und die radioaktive Silbernitratlösung in einem Meßkolben auf das gewünschte Volumen gebracht.

Die *Totalaktivität* war etwa 100 trans. d. h. bei Verwendung von 50 mg Silber als Träger (s. oben) war die spezifische Aktivität 2 t/mg. Bei Verwendung einer kräftigeren Strahlungsquelle könnten entsprechend höhere spezifische Aktivitäten gewonnen werden (vgl. Tab. 1). Ist für die Anwendung des Radiosilbers eine besonders hohe spezif. Aktivität erforderlich, so kann das Ag 111 auch mit nicht-isotoper Trägersubstanz abgeschieden werden, von der es leicht wieder getrennt werden kann. Zu diesem Zweck wird zu der Palladiumlösung nicht $AgNO_3$, sondern $Pb(NO_3)_2$ zugefügt. Das Radiosilber fällt dabei vollständig mit dem Bleichlorid, unter Bildung einer heterotypen Mischphase[12]. Die Grenzen der Löslichkeit von AgCl in $PbCl_2$ und der Aufbau der Mischphase (ob Anionen-Leerstellen-Typ oder Kationen-Zwischengitter-Typ) wird z. Zt. untersucht. Für die Herstellung von trägerfreiem Radiosilber mittels elektrolytischer Abscheidung aus der Palladiumlösung sei auf die Arbeit von Griess und Rogers[13] hingewiesen.

Die *Strahlungseigenschaften* für die in diesem Zusammenhang interessierenden Atomarten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Halbwertszeit wurde an zwei verschiedenen Präparaten zu 7,6 d gemessen, in Übereinstimmung mit dem in den AEC-Tabellen[2] angeführten Wert für Ag 111. Die Messungen erstreckten sich über 8 Halbwertszeiten. (Variationen der Meßempfindlichkeit der GM-Zählapparatur wurden durch gleichzeitige Messung eines U-Standardpräparates eliminiert.)

Der Massenabsorptionskoeffizient in Al wurde bestimmt mit einem zylindrischen 30 mg/cm²-GM-Zählrohr, bestehend aus einem Glasrohr mit verkupferter Innenwand. Die Absorberfolien wurden so dicht wie möglich am Zählrohr angebracht. Die Präparate befanden sich in etwa 2 cm Abstand; die Präparatunterlage war Glas (230 mg/cm²). Nach Abzug des γ-Untergrundes (von Ag 106) wurden Absorptionskurven erhalten, die für größere Schichtdicken etwas konkav zur Abszisse waren (im halblog. Diagramm). Der Absorptionskoeffizient von 16 cm²/g entspricht dem anfänglichen Kurventeil. Da nicht bekannt ist, wie groß der Prozentsatz der konvertierten γ-Strahlen von Ag 106 ist, kann ein geringer Einfluß der etwas härteren e^--Strahlung von Ag 106 nicht ausgeschlossen werden.

Die Bestrahlungen des Palladiumbleches wurden im Forskningsinstitut för Fysik, Stockholm, durchgeführt, wofür ich Hrn. Prof. M. Siegbahn auch hier bestens danke. Die Arbeit wurde durch Mittel des Atomkomitee, Stockholm, ermöglicht.

[11] U. Jellineck u. R. Uloth, Z. physik. Chem. **119**, 161 [1926].

[12] Vgl. hierzu C. Wagner u. K.-E. Zimen, Acta chem. scand. **1**, 539 [1947].

[13] J. C. Griess u. L. B. Rogers, AECD-2299 [1948]; wird veröff. in J. electrochem. Soc.

Untersuchung der Reaktionskinetik im System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2

Von Robert Jagitsch

Chalmers Tekniska Högskola, Institutionen för Oorganisk Kemi, Göteborg

(Z. Naturforschg. **4a**, 97—101 [1949]; eingegangen am 2. Februar 1949)

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Pastillenumsetzungen im System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 wurde in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Temperatur untersucht. Die Kenntnis der Diffusionsgeschwindigkeit bei diesen relativ rasch verlaufenden Reaktionen erlaubt eine Abschätzung der durch Umsetzung in kristallisierten Phasen unter geologischen Zeiten *maximal* gebildeten Schichtdicken. Es wird gezeigt, daß diese unter den günstigsten Bedingungen nur einige Meter erreichen können.

Im Gegensatz zu der Theorie der magmatischen Differentiation wird von einer Richtung in der modernen Geologie die Bildung von Granit — ebenso wie die von Gneis — als eine Umwandlung von Sedimenten aufgefaßt[1]. Während die stofflichen Änderungen nach der magmatischen Theorie auf Differentiationsvorgänge in silikatischen Schmelzen unter Mitwirkung flüchtiger Phasen zurückgeführt werden[2], erfolgt die Umwandlung der Sedimente nach Auffassung der „Transformisten" in hauptsächlich fester Phase. Während Backlund dabei mit einer gewissen Mobilisierung der Granitisierungsfront zufolge Mitwirkung flüchtiger Komponenten rechnet, diskutierte Bugge[3] kürzlich die Frage, ob der Materietransport bei derartigen Metasomatosen gewaltiger Ausdehnung nicht ausschließlich, oder in der Hauptsache auf Diffusionsvorgänge in kristallisierten Phasen zurückzuführen sei. Da Bugge dabei mit Diffusionen über Strecken von der Größenordnung Kilometer rechnet, wurde die Frage aktualisiert, mit welchen Schichtdicken bei Umsetzungen in festen Stoffen bei geologischen Reaktionsdauern — etwa bis zu 10^8 Jahren — *maximal* gerechnet werden kann.

Im Zusammenhang damit ergab sich die Aufgabe einer Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit in Natrium-Aluminiumsilikaten, da Systeme wie Na_2O-Kaolin als Modelle der Bergbildung aus Sedimenten am nächsten kommen, und da nach früheren Erfahrungen bei Na_2O mit großen Diffusionsgeschwindigkeiten gerechnet werden kann. An derartigen Systemen experimentell bestimmte Diffusionsgeschwindigkeiten dürften daher eine Vorstellung vermitteln, welche Schichtdicken bei geologischen Diffusionen in kristallisierten Phasen maximal erwartet werden können.

[1] Vgl. H. G. Backlund, Geol. Mag. **83**, 105 [1946].

[2] P. Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig 1937.

Methodik

Die Bestimmung der Umsetzungen in den festen Systemen Natriumcarbonat-Silikat (Metakaolin, Sillimanit, Nephelin, Albit) erfolgte qualitativ durch Bestimmung der Reaktionsprodukte nach der Debye-Scherrer-Methode* und quantitativ durch Wägung der Gewichtszunahme von Silikatpastillen bei der Eindiffusion von Na_2O aus der Sodapastille. Die Pastillenreaktionen wurden bei konstanten Temperaturen unter längerer Versuchsdauer durchgeführt. Als höchste Reaktionstemperatur wurde 750° gewählt**, welche Temperatur genügend tief unter der tiefsten eutektischen Temperatur liegt, um Schmelzen auszuschließen; unterhalb 700° ist die Umsetzungsgeschwindigkeit meist zu gering, um unter den gewählten Bedingungen — Diffusionsquerschnitt 1 cm^2 — noch Umsätze feststellen zu können. Als Reaktionspartner von Natriumcarbonat kamen folgende Stoffe zur Anwendung:

Metakaolin, erhalten durch Erhitzen von Kaolinit (McNamee Mine, South Carolina) auf 1080°.

$Al_2O_3 \cdot 5{,}6\,SiO_2$, hergestellt aus Montmorillonit durch Behandlung eines Präparates von entsprechendem Wassergehalt mit $SiCl_4$ nach

$$Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O \cdot 4\,H_2O + 2\,SiCl_4 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O \cdot 2\,SiO_2 + 8\,HCl,$$

und darauffolgendes Erhitzen auf 1000°. Durch Herstellung dieses Präparats sollten für die Albitbildung im festen Zustand durch Umsetzung mit Natriumcarbonat so günstige Voraussetzungen als

[3] J. A. W. Bugge, Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. K. **1945**, Nr. 13.

* Cu $K\alpha$-Strahlung.

** Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

möglich geschaffen werden: das bei der Umsetzung mit Natriumcarbonat eindiffundierende Na_2O sollte die beiden anderen Komponenten Al_2O_3 und SiO_2 nicht nur in einem der Albitzusammensetzung möglichst entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis, sondern auch in möglichst inniger Mischung antreffen.

Sillimanit. $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (von Custer, Dakota): ausgewählte Kristalle wurden zur Reaktion mit Na_2CO_3-Pastillen plan geschliffen und auf 800° vorerhitzt.

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ wurde aus pulvrigen Gemischen äquivalenter Teile Natriumcarbonat und Kaolinit hergestellt. Nach dem Erhitzen der Mischung während mehrerer Stunden auf Temperaturen zwischen 600° und 700° konnten im Debyeogramm keine Natriumcarbonatlinien mehr nachgewiesen werden: das Reaktionsprodukt war ein Natriumaluminiumsilikat mit charakteristischem Diagramm und etwas niedrigerem Brechungsindex ($n = 1.51$) als Nephelin. Bei Erhöhung der Temperatur auf 1000° wurde dagegen ein Präparat erhalten, dessen Brechungsindex ($n = 1.54$) und Debyeogramm mit denen von natürlichem Nephelin (Eläolith, Barkevig, Norwegen) übereinstimmten. Beim Erhitzen des Präparats auf noch höhere Temperatur (1360°) wurden nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder die zuerst festgestellte Röntgenstruktur und der zuerst festgestellte Brechungsindex beobachtet. Bei langsamer Abkühlung unter längerem Erhitzen auf 1000° wurde hingegen wieder Nephelin erhalten.

Bei der Umsetzung von Pulvergemischen aus entwässerter Soda und Kaolin wurde danach bei 700° in Übereinstimmung mit der Ostwaldschen Stufenregel die instabile Carnegieitmodifikation des $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ erhalten. Bei höherer Temperatur geht diese monotrop in den stabilen Nephelin über, der sich bei 1250° enantiotrop in Carnegieit umwandelt.

Albit. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, von Rumnarö, wurde pulverisiert, zu Pastillen gepreßt und durch Erhitzen nahe dem Schmelzpunkt hart gesintert.

Umsetzung von Soda mit Albit

Die Umsetzung zwischen Soda- und Albitpastillen wurde bei 690 und 720° durchgeführt. Als Reaktionsprodukt konnte im Debyeogramm nur Natriummetasilikat beobachtet werden, da dieses mengenmäßig gegenüber eventuellen anderen Reaktionsprodukten mit geringerem SiO_2-Gehalt, wie Natriumaluminat oder Natriumaluminiumsilikaten, stark überwiegt. Die Umsetzung äußerte sich quantitativ in einer Gewichtsverminderung der Sodapastille und einer Gewichtszunahme der Albitpastille. Markierung der Albitkontaktfläche mit Platinschwarz[4] zeigte eine Eindiffusion von Na_2O in das Silikat an. Der Gewichtsverlust der Natriumcarbonatpastille war bei allen Temperaturen größer als die entsprechende Gewichtszunahme der Albitpastille, da das Carbonat bei den Reaktionstemperaturen bereits merklich verdampft. Die Umsetzungsbeträge gehen aus Tab. 1 hervor.

Temperatur	Zeit in Stdn	Gewichtsänderungen Δm in g: Sodapastille	Albitpastille	Albitpastille $(\Delta m)^2$	Röntgenogramm
700°	2,0	− 0,00045	+ 0,00020	$0{,}4 \cdot 10^{-7}$	Natriummetasilikat
	4,0	− 0,00081	+ 0,00038	$1{,}44 \cdot 10^{-7}$	
	6,0	− 0,00123	+ 0,00049	$2{,}41 \cdot 10^{-7}$	
	8,4	− 0,00220	+ 0,00066	$4{,}36 \cdot 10^{-7}$	
	11,7	− 0,00220	+ 0,00081	$6{,}58 \cdot 10^{-7}$	
720°	2,0	− 0,00071	+ 0,00034	$1{,}16 \cdot 10^{-7}$	Natriummetasilikat
	3,0	− 0,00150	+ 0,00070	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$	
	8,1	− 0,00206	+ 0,00093	$8{,}67 \cdot 10^{-7}$	
	10,8	− 0,00250	+ 0,00108	$11{,}7 \cdot 10^{-7}$	
	14,0	− 0,00291	+ 0,00131	$17{,}1 \cdot 10^{-7}$	
	16,8	− 0,00324	+ 0,00143	$20{,}5 \cdot 10^{-7}$	
	18,9	− 0,00345	+ 0,00152	$23{,}2 \cdot 10^{-7}$	
	23,0	− 0,00399	+ 0,00169	$28{,}6 \cdot 10^{-7}$	

Tab. 1. Umsetzung von Soda mit Albit.

Die Zeitfunktion der Umsetzung läßt sich befriedigend durch eine quadratische Beziehung

$$(\Delta m)^2 = k'' t$$

wiedergeben. Hierbei ist Δm die Gewichtszunahme der Pastille, t die Versuchsdauer und k'' eine temperaturabhängige Konstante. Die Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit wurde an diesem System nicht weiter studiert.

Umsetzung von Natriumcarbonat mit Sillimanit

Die Umsetzung von Soda mit Sillimanit im festen Zustand wurde in analoger Weise durchgeführt. Die quadratische Zeitfunktion wurde in längeren Versuchen bei 725 und 750° festgelegt; anschließend wurde in parallellaufenden Versuchen mit zwei Pastillenpaaren die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Gewichtszunahmen der Sillimanitkristalle infolge der Eindiffusion von Na_2O im Verlaufe der Zeit und bei verschiedenen Temperaturen gehen aus Tab. 2 hervor; von einer Wiedergabe der Gewichtsverluste der Sodapastillen wurde Abstand genommen.

Aus den im Verlaufe der Umsetzungen aufgenommenen Debyeogrammen war keine Andeutung einer Nephelin- oder Carnegieitbildung zu ersehen. Mit steigenden Mengen von in den Sillimanit eindiffundiertem Na_2O tritt eine Schwächung bzw. Auslöschung

[4] Vgl. R. Jagitsch, Nature [London] **159**, 166 [1947].

Temperatur	Zeit in Stdn.	$\Delta m/cm^2$ (Δm in g)	$(\Delta m/cm^2)^2$	Anmerkung
725°	1,5	0,00058	$0,3 \cdot 10^{-6}$	Resultat der Röntgenuntersuchung s. Text
	2,5	0,00084	$0,7 \cdot 10^{-6}$	
	4,5	0,00118	$1,4 \cdot 10^{-6}$	
	6,5	0,00141	$2,0 \cdot 10^{-6}$	
	10,0	0,00172	$3,0 \cdot 10^{-6}$	
	13,0	0,00203	$4,1 \cdot 10^{-6}$	
750°	1,0	0,00064	$0,4 \cdot 10^{-6}$	
	1,5	0,00092	$0,8 \cdot 10^{-6}$	
	2,5	0,00149	$2,2 \cdot 10^{-6}$	
	5,0	0,00259	$6,7 \cdot 10^{-6}$	
	7,5	0,00321	$10,3 \cdot 10^{-6}$	
	9,0	0,00361	$13,1 \cdot 10^{-6}$	
750°	1,5	0,00008 bzw. 0,00063	0,06 bzw. $0,40 \cdot 10^{-6}$	Parallelversuche mit je zwei Pastillenpaaren bei verschiedenen Temperaturen
	3,5	0,00078 „ 0,00120	0,6 „ $1,4 \cdot 10^{-6}$	
705°	9,5	0,00120 „ 0,00157	1,4 „ $2,5 \cdot 10^{-6}$	
	15,5	0,00158 „ 0,00192	2,5 „ $3,7 \cdot 10^{-6}$	
725°	18,0	0,00183 „ 0,00223	3,4 „ $5,0 \cdot 10^{-6}$	
	21,0	0,00215 „ 0,00253	4,6 „ $6,4 \cdot 10^{-6}$	
	23,0	0,00234 „ 0,00266	5,5 „ $7,1 \cdot 10^{-6}$	
745°	24,0	0,00248 „ 0,00287	6,2 „ $8,3 \cdot 10^{-6}$	
	25,5	0,00278 „ 0,00313	7,7 „ $9,8 \cdot 10^{-6}$	
	27,0	0,00300 „ 0,00340	9,9 „ $11,6 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 2. Umsetzung von Soda mit Sillimanit.

einiger Interferenzen ein, während neue Linien auftreten: so wurde nach einer Gewichtszunahme von 2,03 mg bei 725° eine merkliche Intensitätsabnahme der Linie $\sin^2\alpha = 0{,}123$ und eine vollkommene Auslöschung von 0,094 und 0,100 beobachtet, während bei 0,089 eine neue, sehr starke Interferenzlinie auftrat. Bei längerer Umsetzungsdauer (3,6 mg Na_2O eindiffundiert) trat noch eine weitere, etwas schwächere Linie bei 0,093 auf. Die beiden neuen Linien können auf die Bildung von Natriumaluminat zurückgeführt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in dem untersuchten Temperaturintervall durch die Beziehung

$$k'' \sim 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{90\,000}{RT}}$$

wiedergeben, wobei R die Gaskonstante und T die absol. Temperatur bedeuten.

Umsetzung von Soda mit Nephelin

Die Umsetzung von Soda- mit Nephelinpastillen wurde bei 750° durchgeführt. Die Gewichtszunahme der Nephelinpastille im Verlaufe des Erhitzens geht aus Tab. 3 hervor.

Zeit in Stdn.	$\Delta m/cm^2$ (Δm in g)	$(\Delta m/cm^2)^2$
1,5	0,00047	$0,2 \cdot 10^{-6}$
3,5	0,00072	$0,5 \cdot 10^{-6}$
5,5	0,00106	$1,1 \cdot 10^{-6}$
9,0	0,00141	$2,0 \cdot 10^{-6}$
12,5	0,00163	$2,7 \cdot 10^{-6}$
19,5	0,00213	$4,6 \cdot 10^{-6}$

Tab. 3. Umsetzung von Soda mit Nephelin.

Umsetzung von Soda mit Metakaolin

Während bei den oben referierten Umsetzungen mit kompakten Pastillen gearbeitet werden konnte, lagen die Metakaolinpastillen trotz des Preßdruckes von etwa 1000 kg/cm² und trotz nachfolgender Vorerhitzung auf 1080° in poröser Form vor, da in diesen keine genügend starke Rekristallisation stattfindet, welche die einzelnen Körner zu einer kompakten, einheitlichen Pastille umformen könnte. Die Folge davon war, daß die Reaktionsschicht wegen des Dichteunterschieds zwischen Metakaolin und Reaktionsprodukt schon bei geringer Dicke Sprünge aufwies, und daher meist früher oder später eine Abweichung vom quadratischen Verlauf der Gewichtszunahme festzustellen war. Offenbar begünstigt das Auftreten von Sprüngen in der Diffusionsschicht die Eindiffusion von Na_2O: die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge Alkalioxyd nimmt daher nicht so rasch ab wie bei der Diffusion durch die kompakte Reaktionsschicht. Da ein Verfahren zur Erzeugung reproduzierbarer, kompakter Metakaolinpastillen nicht ausgearbeitet werden konnte, wurde so vorgegangen, daß die Pastillenumsetzung zwischen Soda und Metakaolin im Temperaturintervall von 700 bis 760° an einer größeren Anzahl von Pastillenpaaren bis zur Abweichung von der quadratischen Zeitfunktion durchgeführt und der Versuch dann abgebrochen wurde. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme weisen die in Tab. 4 zusammengestellten Diffusionskonstanten k'' beachtliche Abweichungen auf: es wurde versucht, die für eine Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ungünstig große Fehlergrenze durch eine große Anzahl von Umsetzungsbestimmungen zu kompensieren.

Temp.	Temp.° K	$10^4/T$	k''[g²cm⁻⁴h⁻¹]	log k''
695°	968	10,33	$0,41 \cdot 10^{-6}$	— 6,39
695°	968	10,33	$0,23 \cdot 10^{-6}$	— 6,64
705°	978	10,22	$0,20 \cdot 10^{-6}$	— 6,70
705°	978	10,22	$0,60 \cdot 10^{-6}$	— 6,22
705°	978	10,22	$0,35 \cdot 10^{-6}$	— 6,46
715°	988	10,12	$0,60 \cdot 10^{-6}$	— 6,22
725°	998	10,02	$1,42 \cdot 10^{-6}$	— 5,85
725°	998	10,02	$2,10 \cdot 10^{-7}$	— 5,68
730°	1003	9,97	$0,44 \cdot 10^{-6}$	— 6,36
735°	1008	9,92	$1,60 \cdot 10^{-6}$	— 5,80
735°	1008	9,92	$1,48 \cdot 10^{-6}$	— 5,83
740°	1013	9,87	$1,60 \cdot 10^{-6}$	— 5,80
740°	1013	9,87	$2,00 \cdot 10^{-6}$	— 5,70
745°	1018	9,82	$1,40 \cdot 10^{-6}$	— 5,85
756°	1023	9,72	$3,73 \cdot 10^{-6}$	— 5,43
756°	1023	9,72	$5,00 \cdot 10^{-6}$	— 5,30

Tab. 4. Umsetzung von Soda mit Metakaolin.

Umsetzung von Soda mit $Al_2O_3 \cdot 5{,}6\ SiO_2$

Bei der Umsetzung eines pulvrigen Gemisches aus Soda und $Al_2O_3 \cdot 5{,}6 SiO_2$ im molaren Verhältnis 1 : 1 bei 720° konnten im Debyeogramm nur Nephelinlinien beobachtet werden. Auch bei 800° wurde

Temperatur	k'' [$g^2\,cm^{-4}\,h^{-1}$]
720°	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
750°	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
760°	$15{,}4 \cdot 10^{-7}$

Tab. 5. Umsetzung von Soda mit $Al_2O_3 \cdot 5{,}6\,SiO_2$.

Nephelinbildung festgestellt. Trotz des günstigen Mischungsverhältnisses ist danach bei Umsetzung im festen Zustand Albitbildung nicht zu erzielen. Obwohl der SiO_2-Gehalt des Systems nicht ganz dem von Albit entsprach — 5,6 statt 6 Molekel —, war er doch so groß, daß, im Falle der Albitbildung unter den angewendeten Versuchsbedingungen, die Albitlinien im Röntgenogramm hätten vorherrschen müssen. Die Bruttozusammensetzung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5{,}6\,SiO_2$ entspricht einem Gehalt von etwa 90% Albit und 10% Nephelin; selbst bei Ausbildung eines Mischkristalls von Nephelin mit 30% Albit wäre der Überschuß von SiO_2 über den SiO_2-Gehalt eines derartigen Mischkristalls so groß, daß im Falle einer Albitbildung diese nicht hätte übersehen werden können. Die Bildung von Albit in diesem Reaktionssystem konnte auch nicht durch Erhitzen in einem mit Wasserdampf beladenen Luftstrom erzielt werden: beim Erhitzen in einem Luftstrom mit 100 mm Wasserdampf wurde bei 720° nach 3 Stdn. die Bildung von Nephelin festgestellt. Bei fortgesetztem Erhitzen (weitere 7 bzw. 14 Stdn.) wurden die Linien im Debyeogramm so schwach, daß die Struktur des noch kristallisierten Anteils der Probe nicht mehr erkannt werden konnte; die zusammengesinterte Masse war überwiegend glasig.

Für die Bildung von Albit hätte es — bei den angewandten günstigen Versuchsbedingungen — nach erfolgter Eindiffusion des Na_2O nur einer Umordnung des gebildeten Natriumaluminiumsilikats zum Albitgitter bedurft. Offenbar ist aber die Trägheit, mit welcher dieser Ordnungsprozeß verläuft, sehr groß, so daß statt des Albits eine Mischung von Nephelin und amorpher Substanz erhalten wird.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen Na_2CO_3 und $Al_2O_3 \cdot 5{,}6\,SiO_2$, welche an Pastillenpaaren* bei den konstanten Temperaturen 720, 750 und 760° bestimmt wurde, ist von der gleichen Größenordnung wie im System Na_2CO_3-Metakaolin. Die Geschwindigkeitskonstanten k'' gehen aus der Tab. 5 hervor.

Über die maximale Dicke kristalliner Diffusionsschichten bei Umsetzungen unter geologischen Zeiten

Die oben festgestellten Diffusionsgeschwindigkeiten dürften nur in Ausnahmefällen (z. B. bei Anlaufreaktionen) übertroffen werden; in den meisten kristallisierten Phasen werden jedoch wesentlich kleinere Umsetzungsgeschwindigkeiten beobachtet. Als Beispiel dafür sei nur auf die Bildung von Aluminiumsilikat bei der Erhitzung von Kaolin hingewiesen, wobei trotz innigster Mischung von Al_2O_3 und SiO_2 die Bildung von Mullit erst bei sehr hohen Temperaturen festzustellen war. Die hier untersuchten Systeme, vor allem Na_2O-Metakaolin, dürften daher einen zuverlässigen Anhaltspunkt dafür vermitteln, welche Schichtdicken bei Umsetzungen in kristallisierten Phasen unter geologischen Zeiten *maximal* ausgebildet werden können. Alle bei der Gesteinsbildung möglichen Umsetzungen in festen Phasen müssen danach zu geringeren Schichtdicken führen als die hier berechneten Werte.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von Na_2O bei der Umsetzung von Soda mit Metakaolin kann durch die Beziehung

$$k'' \sim 8 \cdot 10^{14} \cdot e^{-95000/RT}$$

wiedergegeben werden. Die Schichtdicke x des durch die Umsetzung gebildeten Reaktionsproduktes kann aus den experimentell bestimmten Konstanten k'' durch Umformung in eine Konstante k' von der Dimension $cm^2\,h^{-1}$ berechnet werden. Für die pro cm^2 eindiffundierte Na_2O-Menge Δm gilt:

$$\Delta m/cm^2 = \varrho\, x \cdot \frac{M_{Na_2O}}{M_{Carneg.}},$$

wobei ϱ das spezifische Gewicht und x die Schichtdicke des Reaktionsproduktes, M_{Na_2O} das Molekulargewicht von Na_2O und $M_{Carneg.}$ das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes ist. Daraus folgt

$$(\Delta m\ cm^2)^2 = k''\, t = \varrho^2\, x^2 \left(\frac{M_{Na_2O}}{M_{Carneg.}}\right)^2.$$

Da $x^2 = k' t$, erhält man

$$k' = k'' \left(\frac{M_{Carneg.}}{M_{Na_2O}}\right)^2 \frac{1}{\varrho^2},$$

bzw. mit $\varrho \sim 2{,}5$:

$$k' = k'' \cdot 3{,}35.$$

Die Schichtdicke des bei der Umsetzung gebildeten Natriumaluminiumsilikates bei verschiedenen Temperaturen und in Abhängigkeit von der Umsetzungsdauer kann damit berechnet werden aus der Beziehung

$$k' = 2{,}7 \cdot 10^{15} \cdot e^{-95000/RT} = x^2 \cdot \frac{1}{t}\ cm^3\,h^{-1}.$$

* Bei Umsetzung zwischen Pastillen von Soda und $Al_2O_3 \cdot 5{,}6\,SiO_2$ konnte die Nephelinbildung im Röntgenogramm nicht erfaßt werden; der Überschuß an Na_2O führt vielmehr rasch zur Bildung von Natriummetasilikat.

Die auf diese Weise berechneten Schichtdicken sind natürlich nur eine grobe Näherung, da die Fehlergrenze für das Temperaturinkrement (95 ± 10 Kcal) sehr groß ist und bei der Pastillenumsetzung nur mit der Bildung von Carnegieit gerechnet wurde. Tatsächlich wird jedoch der so gebildete Carnegieit durch weitere Zufuhr von Na_2O wieder zerstört, welcher Umstand weder beim Einsetzen des spezif. Gewichts noch des Molekulargewichts des Reaktionsproduktes berücksichtigt wurde. Das Resultat dieser Approximation bei einer geologischen Reaktionsdauer von 10^8 Jahren und den Temperaturen 700, 600 bzw. 500° geht aus der folgenden Tab. 6 hervor.

Temperatur	Schichtdicke nach 10^8 Jahren cm
700°	1000
600°	60,3
500°	1,8

Tab. 6. Berechnete Schichtdicken.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Phasen ist nach diesem Ergebnis so gering, daß selbst unter den günstigsten Verhältnissen — Diffusion von Na_2O, hohe Temperatur, maximal mögliche Reaktionsdauer — die umgesetzte Schicht eine maximale Dicke von nur einigen Metern erreichen kann. Bei niedrigeren Temperaturen und für andere Systeme muß die durch Diffusion in fester Phase gebildete Reaktionsschicht beträchtlich kleiner sein.

Bei Bergmetamorphosen unter Materiezufuhr aus größeren Entfernungen muß danach mit der Mitwirkung flüchtiger Phasen und einem Transport unter Konvektionsströmung gerechnet werden. Dieses Resultat schließt natürlich keineswegs eine Umwandlung mächtiger Sedimentlager unter Umsetzung in überwiegend fester Phase aus, vorausgesetzt, daß die Reaktionspartner schon vor Beginn der orogenen Prozesse in entsprechend inniger Mischung vorliegen, oder, bei Zufuhr von Reaktionskomponenten aus größerer Entfernung, eine Durchdringung der Sedimentschicht mit flüchtigen Phasen erfolgt. Die Mitwirkung gasförmiger Stoffe bei der Umsetzung von Kristallen schließt nach den Erfahrungen bei den sog. Anlaufreaktionen keineswegs die Möglichkeit aus, daß Diffusionsvorgänge in der festen Phase geschwindigkeitsbestimmend sein können für die Bildung der Reaktionsprodukte. Ob und in welchem Ausmaß derartige Prozesse bei den natürlichen Metamorphosen eine Rolle spielen, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsfond danke ich für die materielle Unterstützung, die die vorliegende Arbeit ermöglichte; Frl. Ing-Britt Engman und Hrn. Lars Strid danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Erzeugung und Messung eines intensiven Molekularstrahls aus Wasserstoff

Von H. G. Nöller, G. W. Oetjen und R. Jaeckel

Aus dem Hochvakuumlaboratorium der Firma E. Leybold's Nachf. Köln

(Z. Naturforschg. 4a, 101—104 [1949]; eingegangen am 13. Januar 1949)

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl von Gasen ist ein Problem leistungsfähiger Diffusionspumpen. Um einen ausgedehnten Wasserstoffmolekularstrahl zu erzeugen, wurden zum Absaugen der Moleküle zwischen Ofenspalt (5 × 2,5 mm) und Kollimatorspalt (7,5 × 3,5 mm) eine Diffusionspumpe mit einer Sauggeschwindigkeit von über 3000 *l*/sec und zum Absaugen der durch den Kollimatorspalt hindurchtretenden Moleküle eine Pumpe mit einer Sauggeschwindigkeit über 300 *l*/sec verwendet. Es ergab sich am Beobachtungsort bei einem Strahlquerschnitt von 4 × 10 mm² eine maximale Teilchendichte von $3{,}6 \cdot 10^{12}$ Molekülen/cm³. Hierbei betrug der Druck im Ofen einige Zehntel Torr, der Druck zwischen den Spalten 10^{-4} und der Druck im Beobachtungsraum 10^{-5} Torr.

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl aus Metalldämpfen ist bekannt. Die aus einem Ofenspalt in alle Richtungen nach einem Cosinusgesetz verteilt austretenden Moleküle werden an gekühlten Wänden kondensiert, bis auf den kleinen Bruchteil derjenigen Moleküle, der durch den Kollimatorspalt fliegt und den eigentlichen Strahl bildet. Dabei beträgt die

Die auf diese Weise berechneten Schichtdicken sind natürlich nur eine grobe Näherung, da die Fehlergrenze für das Temperaturinkrement (95 ± 10 Kcal) sehr groß ist und bei der Pastillenumsetzung nur mit der Bildung von Carnegieit gerechnet wurde. Tatsächlich wird jedoch der so gebildete Carnegieit durch weitere Zufuhr von Na_2O wieder zerstört, welcher Umstand weder beim Einsetzen des spezif. Gewichts noch des Molekulargewichts des Reaktionsproduktes berücksichtigt wurde. Das Resultat dieser Approximation bei einer geologischen Reaktionsdauer von 10^8 Jahren und den Temperaturen 700, 600 bzw. 500° geht aus der folgenden Tab. 6 hervor.

Temperatur	Schichtdicke nach 10^8 Jahren cm
700°	1000
600°	60,3
500°	1,8

Tab. 6. Berechnete Schichtdicken.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Phasen ist nach diesem Ergebnis so gering, daß selbst unter den günstigsten Verhältnissen — Diffusion von Na_2O, hohe Temperatur, maximal mögliche Reaktionsdauer — die umgesetzte Schicht eine maximale Dicke von nur einigen Metern erreichen kann. Bei niedrigeren Temperaturen und für andere Systeme muß die durch Diffusion in fester Phase gebildete Reaktionsschicht beträchtlich kleiner sein.

Bei Bergmetamorphosen unter Materiezufuhr aus größeren Entfernungen muß danach mit der Mitwirkung flüchtiger Phasen und einem Transport unter Konvektionsströmung gerechnet werden. Dieses Resultat schließt natürlich keineswegs eine Umwandlung mächtiger Sedimentlager unter Umsetzung in überwiegend fester Phase aus, vorausgesetzt, daß die Reaktionspartner schon vor Beginn der orogenen Prozesse in entsprechend inniger Mischung vorliegen, oder, bei Zufuhr von Reaktionskomponenten aus größerer Entfernung, eine Durchdringung der Sedimentschicht mit flüchtigen Phasen erfolgt. Die Mitwirkung gasförmiger Stoffe bei der Umsetzung von Kristallen schließt nach den Erfahrungen bei den sog. Anlaufreaktionen keineswegs die Möglichkeit aus, daß Diffusionsvorgänge in der festen Phase geschwindigkeitsbestimmend sein können für die Bildung der Reaktionsprodukte. Ob und in welchem Ausmaß derartige Prozesse bei den natürlichen Metamorphosen eine Rolle spielen, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsfond danke ich für die materielle Unterstützung, die die vorliegende Arbeit ermöglichte; Frl. Ing-Britt Engman und Hrn. Lars Strid danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Erzeugung und Messung eines intensiven Molekularstrahls aus Wasserstoff

Von H. G. Nöller, G. W. Oetjen und R. Jaeckel

Aus dem Hochvakuumlaboratorium der Firma E. Leybold's Nachf. Köln

(Z. Naturforschg. 4a, 101—104 [1949]; eingegangen am 13. Januar 1949)

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl von Gasen ist ein Problem leistungsfähiger Diffusionspumpen. Um einen ausgedehnten Wasserstoffmolekularstrahl zu erzeugen, wurden zum Absaugen der Moleküle zwischen Ofenspalt (5 × 2,5 mm) und Kollimatorspalt (7,5 × 3,5 mm) eine Diffusionspumpe mit einer Sauggeschwindigkeit von über 3000 *l*/sec und zum Absaugen der durch den Kollimatorspalt hindurchtretenden Moleküle eine Pumpe mit einer Sauggeschwindigkeit über 300 *l*/sec verwendet. Es ergab sich am Beobachtungsort bei einem Strahlquerschnitt von 4 × 10 mm² eine maximale Teilchendichte von $3{,}6 \cdot 10^{12}$ Molekülen/cm³. Hierbei betrug der Druck im Ofen einige Zehntel Torr, der Druck zwischen den Spalten 10^{-4} und der Druck im Beobachtungsraum 10^{-5} Torr.

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl aus Metalldämpfen ist bekannt. Die aus einem Ofenspalt in alle Richtungen nach einem Cosinusgesetz verteilt austretenden Moleküle werden an gekühlten Wänden kondensiert, bis auf den kleinen Bruchteil derjenigen Moleküle, der durch den Kollimatorspalt fliegt und den eigentlichen Strahl bildet. Dabei beträgt die

Saugleistung einer gekühlten Fläche für kondensierbare Dämpfe des Molekulargewichts 30: $S = 10\,l\,\mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl aus nicht kondensierbaren Gasen ist ein Problem leistungsfähiger Diffusionspumpen, die alle aus dem Ofen tretenden Moleküle abpumpen. Dabei muß der Druck in der Apparatur so klein gehalten werden, daß die mittlere freie Weglänge größer ist als die Strahldimensionen, um die Stoßwahrscheinlichkeit der Strahlmoleküle gemäß der Definition eines Molekularstrahles gering zu machen. Ist z. B. der Abstand zwischen Ofenspalt und Kollimatorspalt $c = 5$ cm, und verlangt man, daß die Intensität eines Strahls auf Grund von Zusammenstößen zwischen Strahlmolekülen und Molekülen des Grundgases auf dem Wege zwischen den Spalten nur etwa um den Faktor 0.7 abnimmt, so muß die freie Weglänge zwischen den Spalten $3 \cdot 5$ cm $= 15$ cm betragen. Das entspricht einem Ansaugdruck der am Ofenraum angeschlossenen Pumpe von $P_u = 5 \cdot 10^{-4}$ Torr (für H_2). Andererseits ist die maximal mögliche Zahl der aus dem Ofen austretenden Moleküle dadurch gegeben, daß die Breite des Ofenspaltes nur etwa das Zehnfache der mittleren freien Weglänge des Gases im Ofen betragen darf, wenn man verlangt, daß die Moleküle nach Verlassen des Ofens praktisch nicht mehr gegenseitig zusammenstoßen. Ist die größte Ausdehnung des Ofenspaltes 5 mm, so ist diese Zahl etwa $N = 5 \cdot 10^{19}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Mit dem Druck P_u ergibt sich dann die notwendige Saugleistung $S_u = 3000\,l\,\mathrm{sec}^{-1}$. Gibt man jetzt z. B. dem Kollimatorspalt die Fläche $F = 0.35 \cdot 0.7\,\mathrm{cm}^2$,

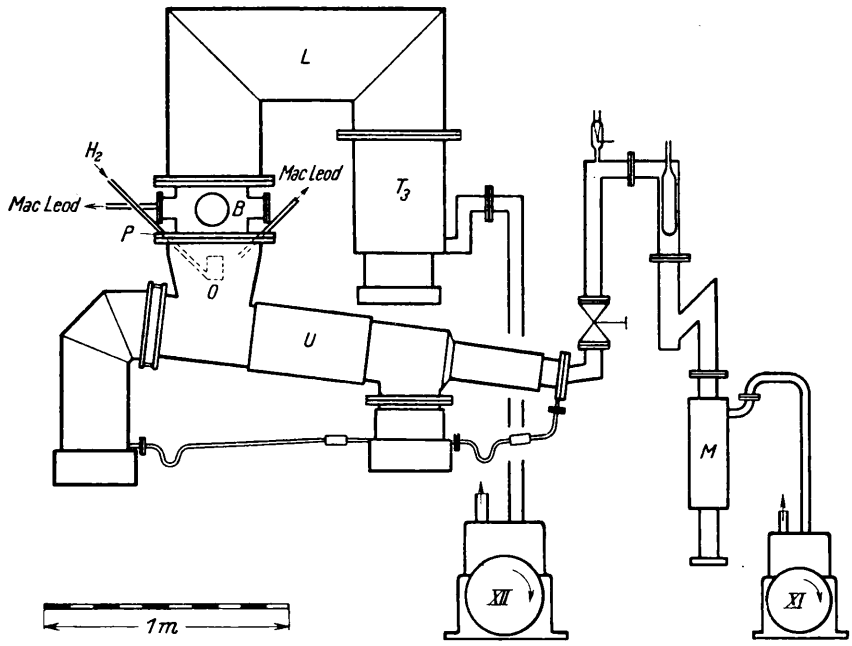


Abb. 1. Gesamtanordnung der Molekularstrahlapparatur.

so wird die Zahl der durch den Kollimatorspalt fliegenden Strahlmoleküle

$$N' = \frac{N}{c^2\,\pi} \cdot F = 1.5 \cdot 10^{17}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Verlangt man nun, daß der Druck im Beobachtungsraum $P_0 = 10^{-5}$ Torr beträgt, so ergibt sich für die am Beobachtungsraum angeschlossene Pumpe eine Saugleistung $S' = 370\,l\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Das Ziel dieser Arbeit, einen Wasserstoffstrahl mit einem Öffnungsverhältnis $a = 1 : 10$ zu erzeugen, der am Beobachtungsort einen Querschnitt von $3 \cdot 10$ mm bei einer Teilchendichte von $n = 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$ haben sollte, wurde mit der in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Apparatur erreicht.

Die Abb. 2 zeigt den Ofen- und Beobachtungsraum vergrößert. Der Hochvakuumanschluß der großen Öldiffusionspumpe U wird durch eine Stahlplatte P verschlossen, die den Ofen- von dem Beobachtungsraum trennt und in der Mitte von dem Kollimator-

spalt Sp K (3,5 × 7 mm) durchbrochen ist. Senkrecht unter dem Spalt befindet sich ein Kasten O (Ofen) mit dem Ofenspalt Sp O (5 × 5 mm bzw. 5 × 2,5 mm), in den durch ein Drosselventil V Wasserstoff geleitet wird. Der Beobachtungsraum B besteht aus einem Glaszylinder (20 cm ∅), der mit 4 Beobachtungsstutzen versehen ist. Der Beobachtungsraum ist

über der Breite des Strahles (10 mm) von gleicher Größenordnung ist, geben die Kurven a kein anschauliches Bild von der Intensitätsverteilung im Strahl. Daher wurden aus den Kurven a graphisch die Integralkurven b, die sich mit einer sehr breiten Waagschale direkt ergeben hätten, und durch

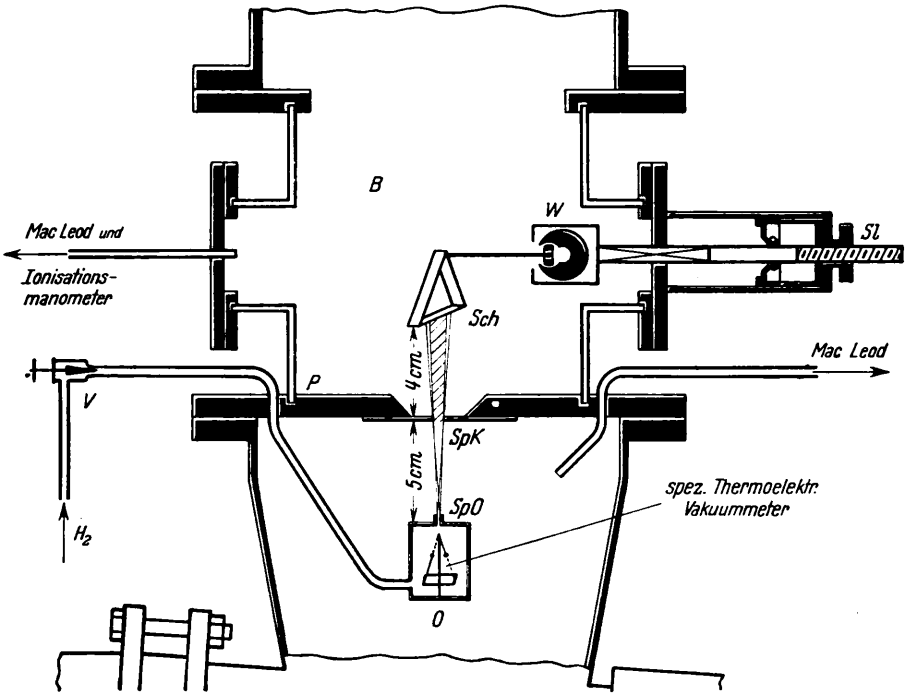


Abb. 2. Ofen- und Beobachtungsraum (vergr.).

durch eine Saugleitung L von geeignetem Querschnitt (37,5 cm ∅) mit der Öldiffusionspumpe T_3 verbunden. In Abb. 2 ist die Begrenzung des Strahles eingezeichnet. An dem rechten Beobachtungsstutzen ist eine elektrische Waage W befestigt, die mit der Spindel Sl meßbar verschoben werden kann[1], so daß die Waagschale Sch auf diese Weise durch den Strahl gefahren wird. Die zu messende Kraft wird durch Anlegen einer meßbaren Spannung an das in die Waage eingebaute Drehspulsystem kompensiert. Zur Kontrolle der Nullage dient ein dünner, am Ende des Waagebalkens angebrachter Draht, der über einen 10 m langen Lichtweg abgebildet wird. Die Fehlergrenze der Waage beträgt $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ g.

Die Waage mißt den Impuls der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf die Waagschale treffen. Die 4 Kurven a, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen gemessen wurden (Abb. 3), geben diese Größe als Funktion der Waagestellung wieder. Da die Breite der Waagschale (8 mm) gegen-

[1] Die Waage wurde von Wessel im September 1948 auf der Physikertagung in Clausthal beschrieben.

Differenzieren der Integralkurven die Kurven c konstruiert. Die Kurven c geben jetzt die Intensität in Abhängigkeit vom Ort wieder. In der Tab. 1 sind aufgeführt die bei der Messung der Kurven 1—5 aus dem Ofen tretende Zahl von Molekülen (berechnet aus dem eingelassenen Volumen), die in der Apparatur herrschenden Drucke, der Sättigungswert der Integralkurven b sowie die daraus unter Zugrundelegung der thermischen Geschwindigkeit und des Strahlquerschnitts berechnete Zahl und Dichte der Strahlmoleküle. Die Messungen 1—3 wurden mit einem quadratischen Ofenspalt (5 × 5 mm), 4 und 5 mit einem rechteckigen (5 × 2,5 mm) durchgeführt. Es ist möglich, daß die angegebenen Werte der Teilchenzahl und der Dichte im Strahl etwas zu hoch sind, da bei den hohen Ofendrucken u. U. der Ofenspalt schon als Düse wirken kann und dadurch die mittlere Geschwindigkeit im Strahl höher wird.

Lfd. Nr.	Zahl der Moleküle, die aus dem Ofenspalt treten sec^{-1}	Druck im Ofen Torr	Druck zwischen den Spalten Torr	Druck im Beobachtungsraum Torr	Kraft auf Waagschale (alle Strahlmoleküle) $\gamma = 10^{-6}$ g	Zahl der Strahlmoleküle sec^{-1}	Dichte im Strahl am Beobachtungsort cm^{-3}
1	$2{,}3 \cdot 10^{19}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	88	$9{,}0 \cdot 10^{17}$	$0{,}9 \cdot 10^{12}$
2	$3{,}2 \cdot 10^{19}$	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$		103	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{12}$
3	$6 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	207	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{12}$
4	$5{,}5 \cdot 10^{19}$	$5{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	358	$3{,}6 \cdot 10^{17}$	$3{,}6 \cdot 10^{12}$
5	$5{,}5 \cdot 10^{19}$	$5{,}5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	343	$3{,}5 \cdot 10^{17}$	$3{,}5 \cdot 10^{12}$

Tab. 1. Ergebnisse mit der Molekularstrahlapparatur.

Im ungünstigsten Fall müßten die Werte für die Dichte durch 3 dividiert werden.

Als Anwendungen für intensive Gasstrahlen kommen in Frage:

Dieses Verfahren gibt die Möglichkeit, den Prozeß des Stoßes und das Kraftgesetz zwischen zwei Molekülen am Elementarvorgang zu untersuchen, während bisher Daten über den Stoß-

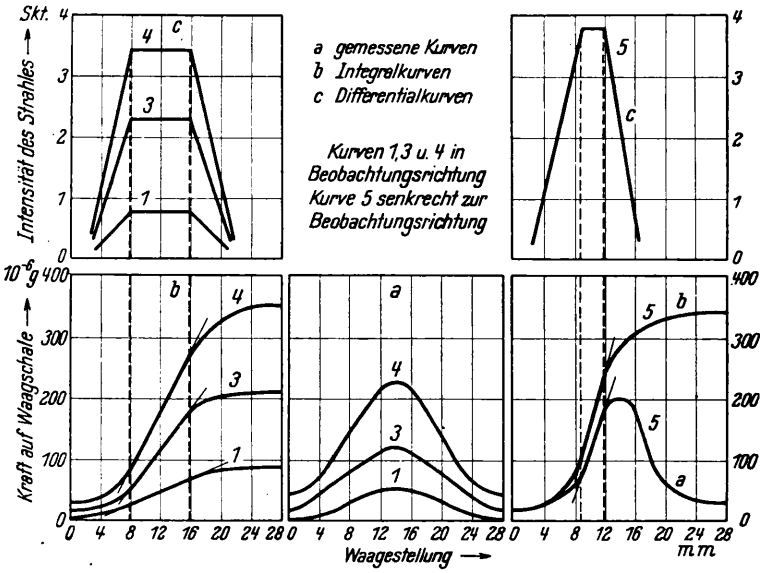


Abb. 3. Intensitätsverteilung im Molekularstrahl.

1. Alle Versuche, die bisher mit Strahlen aus kondensierbaren Metalldämpfen ausgeführt wurden, soweit ihre Ausdehnung auf Gase Interesse bietet (beispielsweise Molekularstrahlen als Doppler-Effekt-arme Lichtquelle)[2].
2. Ionenquellen (durch Kreuzung von Elektronenstrahlen und Molekularstrahlen), beispielsweise beim Zyklotron.
3. Isotopentrennung nach Bagge[3] mit rotierenden Zahnrädern zwischen Ofenspalt und Kollimatorspalt.
4. Untersuchung von gaskinetischen Stoßprozessen am Elementarvorgang durch Beobachtung der Streuvorgänge, die bei der Kreuzung zweier Molekularstrahlen auftreten.

vorgang nur aus integralen Effekten, wie innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit, Diffusion, bekannt sind. Versuche dieser Art sind in Vorbereitung und sollen später an anderer Stelle veröffentlicht werden[4].

[2] Die oben beschriebenen Versuche wurden zunächst durchgeführt mit dem Ziel dieses Verwendungszweckes, auf Grund eines Hinweises, den wir Hrn. Prof. H. Kopfermann verdanken.

[3] Frühjahrstagung 1947 (Göttingen) d. Deutsch. Physik. Ges. i. d. Brit. Zone.

[4] In diesem Zusammenhang wäre auch die Frage zu klären, wieweit sich gleichartige Teilchen gegenüber gleichartigen Teilchen, die sich durch ein sekundäres Merkmal unterscheiden (z. B. Ortho- und Parawasserstoff) beim Streuvorgang verschieden verhalten. Vgl. L. Waldmann u. E. W. Becker, Z. Naturforschg. **3a**, 180 [1948].

Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinungen bei der Diffusion

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 4a. 105—117 [1949]; eingegangen am 16. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn zum 70. Geburtstag gewidmet

Mittels der Onsager-Meixnerschen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden die formalen Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen für schwach reale Gasgemische aufgestellt und diskutiert. Zu lokalen Temperaturänderungen während der Diffusion geben Anlaß 1. die (praktisch) druckunabhängige Diffusionswärme und 2. die (hier) druckproportionale Mischungswärme. Aus bekannten Werten für den 2. Virialkoeffizienten läßt sich berechnen, daß der zweite Effekt bei der Diffusion von H_2/N_2, 1 at, 293° K etwa 1% des ersten, bei der von A/CO_2, 1 at, 220 °K dagegen fast das Doppelte des ersten betragen sollte. Dies wurde experimentell bestätigt durch Messung der stationären Temperaturdifferenzen in diffundierenden Gasströmen unter Variation des Drucks, welche es gestattet, beide Effekte zu trennen. In gewissen Fällen zeigt sich außerdem — in dem Auftreten eines dem Quadrat des Druckes proportionalen Anteils — das Vorhandensein von Schwerekonvektion. Man hat also, zur Bestimmung von Thermodiffusionsfaktoren (α) nach diesem Verfahren, bei hinreichend niedrigem Druck zu arbeiten. Unter Beachtung dieses Umstandes wurde ferner, durch Messung von Diffusionstemperaturdifferenzen bei 30 Torr, der Temperaturgang von α untersucht an H_2/N_2; N_2, O_2/A; N_2/O_2; N_2, O_2, A/CO_2: C_2H_4/N_2, O_2, A in dem Bereich von 89—372 °K.

Bei der experimentellen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionsthermoeffekts, welche durch die ersten Resultate[1] — Vorzeichenwechsel — lohnend erschien, ergab sich in einem Fall — A/CO_2 — zunächst ein ungewöhnlicher, sehr starker Anstieg des Thermodiffusionsfaktors mit abnehmender Temperatur. Die Vermutung lag nahe, daß es sich dabei in Wirklichkeit um den thermischen Effekt beim Mischen nichtidealer Gase, gewissermaßen den inneren Joule-Thomson-Effekt, handle. Zur Nachprüfung dieser Vermutung — sie bestätigte sich — war es geboten, auch die Messung der Druckabhängigkeit des Effekts in die Untersuchung einzubeziehen.

Zum Verständnis der Beobachtungen werde zunächst die formale Theorie der Diffusion und Wärmeleitung in nichtidealen Gasgemischen entwickelt. Wir bedienen uns dabei der Thermodynamik irreversibler Prozesse, die im Anschluß an Onsager[2] von Meixner[3] aufgestellt wurde. Da wir, im Hinblick auf den Vergleich mit den Versuchen, von Beginn an etwas andere Zustandsvariable als Meixner wählen, erscheint es zweckmäßig, die Theorie in großen Zügen zusammenhängend darzustellen (Teil A). Sodann werden die Versuche besprochen (Teil B). Frühere Arbeiten über den Diffusionsthermoeffekt[4] erfahren damit eine Ergänzung.

A. Theorie

§ 1. Die allgemeinen Erhaltungssätze

Gegeben sei ein beliebiges Gemisch chemisch nichtreagierender Stoffe. Sein Zustand werde beschrieben durch die zeitlich und örtlich variablen Größen T, p, $\gamma_1, \ldots$, $\vec{v}_1, \ldots$, d. s. Temperatur, Druck, Molenbrüche und Geschwindigkeiten der Komponenten. Es ist

$$\gamma_i = n_i/n; \qquad n = 1/V = \sum_i n_i, \qquad (1,1)$$

wo n_i die Moldichte (Mole/cm³) der i-ten Komponente, n die Gesamtmoldichte und V das Mol-

[1] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **2a**, 358 [1947].

[2] L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

[3] J. Meixner, Ann. Physik **39**, 333 [1941]; **43**, 244 [1943].

[4] L. Waldmann, Z. Physik **121**, 501 [1943]; **124**, 175 [1948]; **124**, 2 [1947]; **124**, 30 [1947]; Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946] (Zusammenfassung).

volumen bedeuten. Aus den $\vec{v}_i$ leiten sich ab

$$\vec{u}_T = \sum_i \gamma_i \vec{v}_i, \qquad \vec{u}_S = \left(\sum_i M_i \gamma_i \vec{v}_i\right) \left(\sum_i M_i \gamma_i\right), \tag{1,2a,b}$$

d. s. die mittlere Teilchengeschwindigkeit und die mittlere Massen- (oder Schwerpunkts-) Geschwindigkeit ($M_i = i$-tes Molekulargewicht). Endlich seien die thermodynamischen Eigenschaften des Stoffgemischs völlig bekannt. Es seien $V_1, \ldots$, $I_1, \ldots$, $\mu_1, \ldots$ die partiellen Molvolumen, Molenthalpien und chemischen Potentiale der Komponenten. Bekanntlich[5] gilt dann für das Molvolumen, die Molenthalpie I, -energie U und -entropie S

$$V = \sum_i V_i \gamma_i, \quad I = \sum_i I_i \gamma_i, \quad U = I - pV,$$
$$TS = I - \sum_i \mu_i \gamma_i, \tag{1,3}$$

und es bestehen die Beziehungen

$$dI = C_p dT + \frac{\partial I}{\partial p} dp + \sum_i I_i d\gamma_i, \tag{1,4}$$

$$\frac{\partial I}{\partial p} = V - T \frac{\partial V}{\partial T}, \tag{1,5}$$

$$TdS = dI - V dp - \sum_i \mu_i d\gamma_i, \tag{1,6}$$

$$-T \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{I_i}{T}, \tag{1,7}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = V_i. \tag{1,8}$$

Gl. (1.6) ist äquivalent mit

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i d\gamma_i, \quad \text{wo} \quad G = I - TS.$$

Nun erfolgen irgendwelche Konzentrations- und Temperaturausgleichsvorgänge in der Substanz unter Teilchen- und Energieerhaltung. Die *Teilchenerhaltung* wird ausgedrückt durch

$$\partial n_i / \partial t + \operatorname{div} n_i \vec{v}_i = 0. \tag{1,9}$$

Durch Einführen der Teilchendiffusionsströme $\vec{j}_1, \ldots$ (Mole/cm² sec) gemäß

$$n_i \vec{v}_i = \vec{j}_i + n_i \vec{u}_T, \quad \text{also} \quad \sum_i \vec{j}_i = 0 \tag{1,10}$$

[5] Z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1. Leipzig 1943, besonders § 14. Alle partiellen Differentiationen beziehen sich bei uns auf die Variablen T, p, $\gamma_1, \ldots$.

(vgl. 1.2a) und des Operators

$$d/dt = \partial/\partial t + \vec{u}_T \operatorname{grad} \tag{1,11}$$

schreibt sich (1.9) um in

$$n\, d\gamma_i/dt + \operatorname{div} \vec{j}_i = 0. \tag{1,12}$$

Die *Energieerhaltung* findet, nach Abspaltung des rein mechanischen Anteils, ihren Ausdruck in der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial t}(n U) + \operatorname{div}(n U \vec{u}_S + \vec{W}') + \sum_{\alpha,\beta} p_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{S\alpha}}{\partial x_\beta} = 0. \tag{1,13}$$

Darin bedeutet $\vec{W}'$ den Energiestrom, bewirkt durch Wärmeleitung, Diffusion und Diffusionswärme, gemessen im lokalen Massen- (Schwerpunkts-) Ruhsystem; $p_{\alpha\beta}$ ist der vollständige Drucktensor, bestehend aus dem gewöhnlichen isotropen Druck $p\delta_{\alpha\beta}$ ($\delta_{\alpha\beta}$ = Einheitstensor) und dem Reibungsanteil; $u_{S\alpha}$ sind die Komponenten von $\vec{u}_S$ [vgl. (1.2b)] ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). (1.13) werde nun umgeformt durch Einführen der Molenthalpie gemäß (1.3):

$$\frac{\partial}{\partial t}(n I) - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(nI \vec{u}_S + \vec{W}') + \sum_{\alpha,\beta} (p_{\alpha\beta} - p\,\delta_{\alpha\beta}) \frac{\partial u_{S\alpha}}{\partial x_\beta} - \vec{u}_S \operatorname{grad} p = 0. \tag{1,14}$$

Das Σ-Glied bedeutet die pro Zeit- und Volumeneinheit entwickelte Reibungswärme. Sie spielt beim Diffusionsthermoeffekt keine Rolle[6] und kann weggelassen werden. Ohne Reibung und bei langsamer Strömung ist aber auch $\operatorname{grad} p \approx 0$. So ergibt sich aus (1.14) unter Einführung von

$$\vec{W} = \vec{W}' + nI(\vec{u}_S - \vec{u}_T)$$

und Benutzung von (1.11) die Gleichung

$$n\, dI/dt - \partial p/\partial t + \operatorname{div} \vec{W} = 0 \tag{1,15}$$

$\vec{W}$ bedeutet den Energiestrom, bewirkt durch Wärmeleitung, Diffusion und Diffusionswärme, gemessen im lokalen Teilchenruhsystem. Schließlich kommt man durch Benutzung von (1.4), (1.5) und (1.12) von (1.15) leicht zu

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\vec{W} - \sum_i I_i \vec{j}_i\right) + \sum_i \vec{j}_i \operatorname{grad} I_i = 0. \tag{1,16}$$

[6] 4. Arbeit aus Anm. 4.

Die Beziehungen (1,12) und (1,16) geben an, wie sich Stoffzusammensetzung und Temperatur zeitlich ändern infolge der Diffusionsströme und des Wärmetransports. Um konkrete Schlüsse ziehen zu können, benötigen wir nun Ansätze für diese Transportgrößen.

§ 2. Die phänomenologischen Ansätze für die Transportgrößen

Um die richtigen Ansätze zu machen, hat man[3] zunächst die Entropieerzeugungsgleichung aufzustellen. Diese entsteht, indem man in (1,6) mit (1,12) und (1,15) eingeht:

$$n\,T\frac{dS}{dt} = -\operatorname{div}\vec{W} + \sum_i \mu_i \operatorname{div}\vec{j}_i ,$$

oder, was dasselbe ist,

$$n\frac{dS}{dt} + \operatorname{div}\frac{\vec{W} - \sum_i \mu_i \vec{j}_i}{T} = \frac{1}{T}\left(\vec{W}\,T\operatorname{grad}\frac{1}{T} + \sum_i \vec{j}_i \cdot -T\operatorname{grad}\frac{\mu_i}{T}\right). \quad (2,1)$$

Die Gestalt von (2,1) ist eindeutig festgelegt durch die Forderung, daß die rechte Seite, die lokale Entropievermehrung pro Zeit- und Volumeneinheit, linear in $\vec{W}$ und den $\vec{j}_i$ sein soll. Die dabei auftretenden Faktoren, die „Kräfte", sind nun für die linearen, phänomenologischen Ansätze zugrundezulegen, also — räumliche Isotropie vorausgesetzt —:

$$\begin{aligned}\vec{W} &= a\,T\operatorname{grad}\frac{1}{T} + \sum_i b_i \cdot -T\operatorname{grad}\frac{\mu_i}{T},\\ \vec{j}_i &= c_i\,T\operatorname{grad}\frac{1}{T} + \sum_l d_{il} \cdot -T\operatorname{grad}\frac{\mu_l}{T}.\end{aligned} \quad (2,2)$$

Ferner gelten für die Koeffizienten die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen[2,3]

$$c_i = b_i; \quad d_{il} = d_{li}, \quad (2,3)$$

und wegen $\Sigma\vec{j}_i = 0$ setzen wir voraus

$$\sum_i b_i = \sum_i d_{il} = 0. \quad (2,4)$$

Wegen (1,7) und $\operatorname{grad} p \approx 0$, ferner mit der Abkürzung

$$\frac{\partial\mu_l}{\partial\gamma_k} = \mu_{lk} \quad (2,5)$$

folgt aus (2,2)

$$\begin{aligned}\vec{W} &= \left(-a + \sum_i b_i I_i\right) T^{-1}\operatorname{grad} T - \sum_{i,k} b_i \mu_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k,\\ \vec{j}_i &= \left(-b_i + \sum_l d_{il} I_l\right) T^{-1}\operatorname{grad} T - \sum_{l,k} d_{il}\mu_{lk}\operatorname{grad}\gamma_k.\end{aligned} \quad (2,6)$$

Indem wir die gewöhnlich benutzten Koeffizienten einführen:

$$\begin{aligned}\lambda &= \left(a - 2\sum_i b_i I_i + \sum_{i,l} d_{il} I_i I_l\right) T^{-1}\\ &\qquad \text{(Wärmeleitkoeffizient)},\\ D_{ik} &= n^{-1}\sum_l d_{il}\mu_{lk} \quad \text{(Diffusionskoeffizienten)},\\ D_{T,i} &= n^{-1}\left(b_i - \sum_l d_{il} I_l\right)\\ &\qquad \text{(Thermodiffusionskoeffizienten)},\end{aligned} \quad (2,7)$$

bekommen wir aus (2,6)

$$\begin{aligned}\vec{W} - \sum_i I_i \vec{j}_i &= -\lambda\operatorname{grad} T - n\sum_{i,k} D_{T,i}\mu_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k,\\ \vec{j}_i &= -n\left(D_{T,i}\operatorname{grad}\ln T + \sum_k D_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k\right).\end{aligned} \quad (2,8)$$

Damit haben wir die gewünschten Ansätze. Wegen (2,4) ist auch

$$\sum_i D_{T,i} = \sum_i D_{ik} = 0. \quad (2,9)$$

Schließlich liefert Eintragen von (2,8) in (1,12 und 16) die allgemeinen Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen

$$n\frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div} n\left(\sum_k D_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k + D_{T,i}\operatorname{grad}\ln T\right), \quad (2,10)$$

$$\begin{aligned}n\,C_p\frac{dT}{dt} - \frac{\partial\ln V}{\partial\ln T}\frac{\partial p}{\partial t} &= \operatorname{div}\left(\lambda\operatorname{grad} T + n\sum_{i,k} D_{T,i}\mu_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k\right) \quad (2,11)\\ &\quad - \sum_i \vec{j}_i\operatorname{grad} I_i.\end{aligned}$$

Diese Gleichungen sollen nun spezialisiert werden auf schwach reale Gase.

§ 3. Die thermodynamischen Eigenschaften des schwach realen Gasgemisches

Als *thermische Zustandsgleichung*[7] benutzen wir

$$V=\frac{1}{n}=\frac{RT}{p}+B, \text{ wobei } B=\sum_{i,k} B_{ik}(T)\gamma_i\gamma_k . \tag{3,1}$$

Voraussetzungsgemäß soll gelten

$$B/V=nB\ll 1 . \tag{3,2}$$

Aus (3,1) folgt — unter konsequenter Vernachlässigung höherer Glieder —

$$\partial \ln V/\partial \ln T=1-nB^* , \tag{3,3}$$

wo zur Abkürzung eingeführt ist

$$B^*=B-T\frac{\partial B}{\partial T}=\sum_{i,k}\left(B_{ik}-T\frac{\partial B_{ik}}{\partial T}\right)\gamma_i\gamma_k = \sum_{i,k} B^*_{ik}\gamma_i\gamma_k . \tag{3,4}$$

Die *Molenthalpie* ergibt sich aus $I^{(\mathrm{id})}$, derjenigen des idealen Gasgemischs, mittels

$$I=I^{(\mathrm{id})}+\int_0^p\left(\frac{\partial I}{\partial p}-\frac{\partial I^{(\mathrm{id})}}{\partial p}\right)dp'$$

durch Benutzung von (1,5) und (3.3) sogleich zu

$$I=I^{(\mathrm{id})}+pB^*=\sum_i C^{(\mathrm{id})}_{pi}T\gamma_i+p\sum_{i,k}B^*_{ik}\gamma_i\gamma_k . \tag{3,5}$$

Zur Berechnung der *partiellen Molvolumen* schreiben wir uns (3.1) nochmals an, gültig für eine beliebige Gasmenge, bestehend aus $\nu_1,\ldots$ Molen:

$$v=\nu\frac{RT}{p}+\sum_{i,k}B_{ik}\frac{\nu_i\nu_k}{\nu}, \quad \text{wo } \nu=\sum_i\nu_i .$$

Daraus ergibt sich

$$V_i=\frac{\partial v}{\partial \nu_i}=\frac{RT}{p}+2\sum_k B_{ik}\gamma_k-B . \tag{3,6}$$

Zur Berechnung der *partiellen Molenthalpien* hat man (3.5) für eine beliebige Gasmenge von $\nu_1,\ldots$ Molen zu notieren und erhält dann

$$I_i=\frac{\partial I}{\partial \nu_i}=C^{(\mathrm{id})}_{pi}T+2p\sum_k B^*_{ik}\gamma_k-pB^* . \tag{3,7}$$

[7] Eucken[5], § 47.

Die *chemischen Potentiale* folgen aus den $\mu_i^{(\mathrm{id})}$, denjenigen des idealen Gasgemischs, mittels

$$\mu_i=\mu_i^{(\mathrm{id})}+\int_0^p\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}-\frac{\partial\mu_i^{(\mathrm{id})}}{\partial p}\right)dp' ,$$

durch Benutzung von (1.8) und (3.6) zu

$$\mu_i=\mu_i^{(\mathrm{id})}+p\left(2\sum_k B_{ik}\gamma_k-B\right). \tag{3,8}$$

Dabei ist bekanntlich

$$\mu_i^{(\mathrm{id})}=T\left(C^{(\mathrm{id})}_{pi}-S_i^{(\mathrm{id})}(p)+R\ln\gamma_i\right), \tag{3,9}$$

wo $S_i^{(\mathrm{id})}(p)$ die Molentropie der reinen, i-ten Komponente im idealen Gaszustand beim Druck p bedeutet. Schließlich folgt aus (3.8 und 9)

$$\frac{\partial\mu_i}{\partial\gamma_k}=\mu_{ik}=RT\left[\frac{\delta_{ik}}{\gamma_i}+2n\left(B_{ik}-\sum_l B_{lk}\gamma_l\right)\right]. \tag{3,10}$$

§ 4. Die Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen für das schwach reale Gasgemisch

Die Diffusionsgleichungen erhält man aus (2.10), indem man dort n gemäß (3.1) ersetzt.

Bei der Wärmeleitungsgleichung (2,11) betrachten wir zunächst das letzte Glied. Wir bilden aus (3.7), $\operatorname{grad} p=0$ und $\partial I_i/\partial T=C_{pi}$ benutzend.

$$\operatorname{grad} I_i=C_{pi}\operatorname{grad}T+2p\sum_k B^*_{ik}\operatorname{grad}\gamma_k - 2p\sum_{k,l}B^*_{lk}\gamma_l\operatorname{grad}\gamma_k .$$

Wegen $\Sigma\vec{j}_i=0$ folgt daraus

$$\sum_i\vec{j}_i\operatorname{grad}I_i=\sum_i C_{pi}\vec{j}_i\operatorname{grad}T-2p\sum_{i,k}B^*_{ik}\vec{j}_i\operatorname{grad}\gamma_k .$$

Indem wir in dem letzten Glied dieser Gleichung $\vec{j}_i$ gemäß (2.8) ersetzen und dabei die sehr kleinen Produkte BD_T weglassen, wird unter Verwendung von (2.9), (3.3) und (3.10) aus (2.11)

$$nC_p\frac{dT}{dt}-(1-nB^*)\frac{\partial p}{\partial t}=\operatorname{div}\Big[\lambda\operatorname{grad}T + p(1-nB)\sum_{i,k}D_{T,i}\left(\frac{\delta_{ik}}{\gamma_i}+2nB_{ik}\right)\operatorname{grad}\gamma_k\Big] \tag{4,1}$$

$$-\sum_i C_{pi}\vec{j}_i\operatorname{grad}T+2pn\sum_{i,k,l}B^*_{ik}D_{il}\operatorname{grad}\gamma_l\operatorname{grad}\gamma_k .$$

Nun nehmen wir einige Vereinfachungen vor. Nach der kinetischen Theorie sind bei hinreichender Verdünnung pD_{ik} und $pD_{T,i}$ druckunabhängig. Wenn aber Dreierstöße von Molekülen ins Gewicht fallen, und sich die Verkürzung der freien Weglänge infolge des endlichen Moleküldurchmessers bemerkbar macht, so werden diese Größen druckabhängig, ganz grob[8] wie $1 + ((nB))$. Gemäß Voraussetzung (3,2) können wir diese Druckabhängigkeit und ebenso alle übrigen B-haltigen Glieder in (4,1) vernachlässigen bis auf das letzte, in welchem ja B nicht in der Form $1 + ((nB))$ auftritt. Von diesem Glied wird sich vielmehr gleich herausstellen, daß es schon bei $p = 1$ at von derselben Größe sein kann wie der Beitrag der Diffusionswärme, d. i. der D_T enthaltende Term. Somit kommt statt (4,1)

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i D_{T,i} \operatorname{grad} \ln \gamma_i\right) \tag{4,2}$$
$$- \sum_i C_{pi} \vec{j}_i \operatorname{grad} T + 2 p n \sum_{i,k,l} B^*_{ik} D_{il} \operatorname{grad} \gamma_l \operatorname{grad} \gamma_k .$$

Und, ebenso wie in (2,10), ist darin nun einfach zu setzen

$$n \approx p/RT . \tag{4,3}$$

Gegenüber der früheren, an Hand der Gastheorie aufgestellten Wärmeleitungsgleichung[9] sind in (4,2) die beiden letzten Glieder neu. Das vorletzte Glied trat nur deshalb früher nicht auf, weil die C_{pi} alle gleich angenommen waren. Dann verschwindet es wegen $\Sigma \vec{j}_i = 0$. Es ist für die weitere Diskussion nicht wichtig, da sein Einfluß sehr ähnlich ist demjenigen der γ-Abhängigkeit von C_p, welchen wir vernachlässigen werden. Das letzte Glied von (4,2) werde als das *Mischungswärme-* oder *Realitätsglied* bezeichnet. Ebenso wie das *Diffusionswärmeglied*, d. i. der D_T-haltige Term, stellt es — Vorhandensein von Gradienten der Molenbrüche vorausgesetzt — eine echte „Temperaturquelle" in dem Gas dar.

Wir vereinfachen weiter, indem wir uns von nun an auf binäre Gemische beschränken. Dazu setzen wir, (2,9) benutzend,

$$\gamma_1 = \gamma, \gamma_2 = 1 - \gamma; D_{11} - D_{12} = D_{22} - D_{21} = D; \quad D_{T,1} = -D_{T,2} = D \alpha \gamma (1-\gamma) \tag{4,4}$$

und

$$B^*_{11} - 2 B^*_{12} + B^*_{22} = b^* . \tag{4,5}$$

Eintragen in (2,10) und (4,2) ergibt

$$n \frac{d\gamma}{dt} = \operatorname{div} n D \left[\operatorname{grad} \gamma + \alpha \gamma (1-\gamma) \operatorname{grad} \ln T\right], \tag{4,6}$$

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T + \alpha p D \operatorname{grad} \gamma)$$
$$- (C_{p1} - C_{p2}) \vec{j}_1 \operatorname{grad} T + p n b^* \cdot 2 D \operatorname{grad}^2 \gamma . \tag{4,7}$$

Wenn wir nun noch die T- und γ-Abhängigkeiten von n, D, α, C_p und λ außer acht lassen und konsequenterweise $C_{p1} - C_{p2} = 0$ setzen, wenn wir ferner in (4,6) das in unserem Zusammenhang unwichtige Thermodiffusionsglied streichen und $\partial p/\partial t = 0$ nehmen, so bekommen wir mit den Abkürzungen

$$K = \frac{\lambda}{n C_p}, \delta T_\alpha = \alpha \frac{R}{C_p} T, \delta T_B = \frac{p b^*}{C_p} = \frac{b^*}{V} \frac{R}{C_p} T \tag{4,8}$$

an Stelle von (4,6 und 7)

$$\frac{d\gamma}{dt} = D \Delta \gamma , \tag{4,9}$$

$$\frac{dT}{dt} = K \Delta T + \delta T_\alpha \frac{d\gamma}{dt} + \delta T_B \cdot 2 D \operatorname{grad}^2 \gamma . \tag{4,10}$$

K ist der Temperaturleitkoeffizient, δT_α das Maß für den (druckunabhängigen) Diffusionsthermoeffekt, δT_B das Maß für den (druckproportionalen) Realitätseffekt, Δ = Laplace-Operator. (4,10) besagt, daß die Produktion von Mischungswärme ($<$ oder $>$ 0 je nach Vorzeichen von δT_B) maximal ist im Schlitz (vgl. Abb. 1) und symmetrisch dazu erfolgt (s. aber § 7); Diffusionswärme dagegen wird im Schlitz nicht entwickelt ($d\gamma/dt = 0$), und im übrigen antisymmetrisch zu diesem.

Wir überzeugen uns noch, daß bei vollständiger Vermischung (4,10) die vom I. Hauptsatz geforderte mittlere Temperaturänderung ergibt. Wir denken dabei an die stationäre Meßmethode (vgl. Abb. 1). Die beiden Gasströme (I, II), welche beim

[8] Da für Gase bei 0 °C, 1 at $B/V \ll 1$ gilt, ist also D_T/D und damit der Thermodiffusionsfaktor α (vgl. 4,4) bis zu Drucken von einigen at fast konstant. Dies wurde experimentell bestätigt von T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. Hirst, Proc. physic. Soc. **41**, 456 [1929]; K. E. Grew, Nature [London] **156**, 267 [1945]. Zusatz b. d. Korr.: Messungen in großem Druckbereich wurden erstmals von E. W. Becker u. A. Schulzeff, Naturwiss. **35**, 218 [1948] gemacht; danach ändert sich α bei H_2/CO_2 um 1,5% bzw. bei N_2/CO_2 um 3% zwischen 0 und 1 at, bei 90 bzw. 50 °C, im Einklang mit obiger Abschätzung. Die starke Änderung bei N_2/NH_3 (um 50% pro at) hängt wohl mit der Kleinheit des Absolutbetrags von α in diesem Fall zusammen.

[9] Gl. (1,39) der 2. Arbeit aus Anm. 4.

Eintritt die Komponente 1 mit den Molenbrüchen $\gamma_{-\infty\,(\mathrm{I,II})}$ enthalten und die Temperatur $T_{-\infty}$ haben, sollen mit der Geschwindigkeit w in der $+z$-Richtung das Doppelrohr durchfließen und es völlig vermischt mit γ_{∞}, T_{∞} wieder verlassen. Die Gln. (4.9) und (4.10) lauten nach (1.11) in diesem Fall

$$w\frac{\partial\gamma}{\partial z} = D\,\Delta\gamma\,, \tag{4,11}$$

$$w\frac{\partial T}{\partial z} = K\,\Delta T + \delta T_\alpha\, w\frac{\partial\gamma}{\partial z} + \delta T_B \cdot 2D\,\mathrm{grad}^2\,\gamma\,. \tag{4,12}$$

Wir integrieren nun (4.12) über das Volumen v des Doppelrohrs, setzen die Wände als adiabatisch voraus, dividieren durch den Gesamtquerschnitt q beider Rohre und bezeichnen Mittelwerte über diesen durch doppeltes Überstreichen. Dies gibt

$$\frac{w}{q}\int\frac{\partial T}{\partial z}\,dv = w\,\overline{\overline{(T_\infty - T_{-\infty})}} = \delta T_\alpha\, w\,\overline{\overline{(\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})}} + \frac{\delta T_B}{q}\int 2D\,(\mathrm{div}\,\gamma\,\mathrm{grad}\,\gamma - \gamma\,\Delta\gamma)\,dv\,.$$

Wegen der Teilchenerhaltung ist $\overline{\overline{\gamma_\infty - \gamma_{-\infty}}} = 0$, und wir bekommen, (4.11) und nochmals den Gaußschen Satz benutzend,

$$\overline{\overline{T_\infty - T_{-\infty}}} = -\frac{\delta T_B}{q}\int 2\gamma\,\frac{\partial\gamma}{\partial z}\,dv = -\delta T_B\,\overline{\overline{(\gamma^2_\infty - \gamma^2_{-\infty})}}\,. \tag{4,13}$$

Nach der Bedeutung von δT_B, (4.8), ist dies äquivalent mit

$$\overline{\overline{(C_p\,T + \rho\,b^*\,\gamma^2)_\infty}} = \overline{\overline{(C_p\,T + \rho\,b^*\gamma^2)_{-\infty}}}\,.$$

Aus (3.5) folgt aber für ein binäres Gemisch

$$I = C_p\,T + \rho\,b^*\,\gamma^2 + \rho\,[B^*_{22} + 2\,(B^*_{12} - B^*_{22})\,\gamma]\,,$$

also ist (4.13) gleichbedeutend mit

$$\overline{\overline{I_\infty}} = \overline{\overline{I_{-\infty}}}\,.$$

Dies verlangt gerade der 1. Hauptsatz, von dem wir — (1.15) — ausgingen.

Jetzt können wir eine qualitative numerische Diskussion von (4.10) vornehmen. Wenn keine Wärmeleitung vorhanden wäre ($K = 0$), so würde bei der eben besprochenen stationären Anordnung die Diffusionswärme gemäß (4.10) die Temperaturdifferenz hervorrufen

$$(T_\infty - T_{-\infty})_\alpha = \delta T_\alpha\,(\gamma_\infty - \gamma_{-\infty}) = \pm\,\delta T_\alpha\,\frac{1}{2}\,(\gamma_{\mathrm{II}} - \gamma_{\mathrm{I}})_{-\infty}\,. \tag{4,14}$$

Dabei wurde $\gamma_\infty = \frac{1}{2}\,(\gamma_{\mathrm{I}} + \gamma_{\mathrm{II}})_{-\infty}$ verwendet. $\gamma_{-\infty,\,\mathrm{I,II}}$ bezeichnen die Zusammensetzung der Gasströme beim Eintritt, das obere (untere) Vorzeichen gilt für Rohr I (II). Dem überlagert sich die durch die Mischungswärme bewirkte Temperaturdifferenz. Für diese gilt — ohne Wärmeableitung an die Wände und bei vollständigem Temperaturausgleich im Gasraum — nach (4.13)

$$(T_\infty - T_{-\infty})_B = \delta T_B \cdot \frac{1}{4}\,(\gamma_{\mathrm{II}} - \gamma_{\mathrm{I}})^2_{-\infty}\,. \tag{4,15}$$

Die γ-Faktoren in (4.14 und 15) besagen, daß der Realitätseffekt rascher klein wird als der Diffusionsthermoeffekt, wenn man die diffundierenden Mischungen immer ähnlicher macht. Ferner verschwindet nach (4.8) der Realitätseffekt, wenn $p \to 0$ geht. Für quantitative Angaben über δT_B stehen nur wenige experimentelle Daten zur Verfügung. An H_2/N_2-Gemischen wurde gemessen[10]: bei 0° C $b = B_{11} - 2B_{12} + B_{22} = -21.7$; bei 20° C $b = -19.0$ cm³/Mol. Daraus folgt — vgl. (3.4) und (4.5) —, daß $b^* = -58.7$ cm³/Mol. Aus (4.8) ergibt sich für 1 at, 0° C, d. h. $V = 22{,}4 \cdot 10^3$ cm³/Mol, der Wert $\delta T_B = -0.003\,RT/C_p$. Da ferner[11] $\alpha \approx 0.3$, ist also

$$\delta T_B/\delta T_\alpha \approx 0{,}01 \quad \text{für } H_2/N_2,\ 0^0\mathrm{C},\ 1\ \text{at}. \tag{4,16}$$

In anderen Fällen erhält man aber ein wesentlich anderes Bild. Mangels vollständigerer Daten betrachten wir eine Mischung ideales Gas (2)/CO_2 (1), d. h. wir setzen $B_{12} = B_{22} = 0$. Experimentell bekannt ist[12]: bei 203° K $B_{11} = -312$, bei 248° K $B_{11} = -212$ cm³/Mol. Dies ergibt $B_{11}{}^* = b^* = -760$ cm³/Mol. Bei 1 at, 225° K wird also $\delta T_B = -0{,}041\,RT/C_p$. Nun ist — vgl. Tab. 2 — bei A/CO_2 und 194° K $\alpha \approx 0.026$, also gilt

$$\delta T_B/\delta T_\alpha \approx 1{,}6 \quad \text{für A/CO}_2,\ 200^0\mathrm{K},\ 1\ \text{at}. \tag{4,17}$$

Hier überwiegt der Realitätseffekt. Man muß in solchen Fällen bei vermindertem Druck messen, um den reinen Diffusionsthermoeffekt zu erhalten.

B. Experimente

§ 5. Die Versuchsanordnung

Der vakuumdichte Strömungsapparat (Abb. 1) war so klein, daß er in einem das Temperaturbad enthal-

[10] T. T. H. Verschoyle, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **111**, 552 [1926].
[11] Z. B. 3. Arbeit aus Anm. 4.
[12] O. Maass u. J. H. Mennie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **110**, 198 [1926].

tenden 2-*l*-Dewar-Gefäß Platz hatte. Er bestand im wesentlichen aus dem als Bohrungen in einem Rundmessingstück ausgebildeten Doppelrohr $R_{I,II}$ (je 0,75 cm ∅). Die Gase treten durch die kupfernen Kühlschlangen $Z_{I,II}$ (oben aus Neusilber) ein, durch A aus. Die Meßdrähte D aus 8-μ-Goldwollastondraht sind mittels der Klemmen K und des Schiebers s an dem Kopfteil P befestigt, der nach dem Einschieben mit dem Flansch F verlötet wird. Die Zuführungsdrähte laufen in den Neusilberrohren $r_{I,II}$ und treten außerhalb des Temperaturbads in diese ein. Der Schieber s enthält den mit dem Netz N bedeckten Diffusionsschlitz.

Die Meßdrähte hatten je etwa 15 Ω bei 20° C. Ihr Widerstand — und damit die Gastemperatur — wurde mittels einer Wheatstone-Brücke und einem Siemens-Standard-Galvanometer (etwa 3 sec, 7 Ω, $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ Amp/mm/m) gemessen. Von 100° C bis herab zu fast 20° K war der Widerstand der absoluten Temperatur proportional. Die Ablesegenauigkeit und die Temperaturschwankungen in den Bädern betrugen etwa 0,002°, Thermokräfte waren vermieden.

Außer in Wasser von Zimmertemperatur wurde in Kohlensäureschnee-Aceton-Gemisch (194° K) gemessen, in flüssigem Sauerstoff (89° K) und einmal in flüssigem Wasserstoff (20° K). Für die Messungen bei 372° K wurde ein von siedendem Wasser umgebenes Ölbad verwendet.

Die vollständige Versuchsanordnung zeigt Abb. 2. Die Gase treten aus den Stahlbomben B aus, die gewünschte Geschwindigkeit wird mittels der Nadelventile N grob (etwas zu groß) eingestellt. Die petroleumgefüllten Manometer M_1 mit den (für verschiedene Meßbereiche auswechselbaren) Kapillaren K_1 dienen, nach Eichung als Geschwindigkeitsmesser. Mittels der Ventile N_1 wird die Geschwindigkeit fein eingestellt, der Überschuß entweicht durch die Kapillaren K. Neben diesen befinden sich Hg-Sicherheitsabschlüsse. In den Leitungen von N bis N_1 herrscht stets nahezu Atmosphärendruck, von N_1 ab ein zwischen 1 at und einigen Torr beliebig einstellbarer, verminderter Druck. Dieser wird durch eine rotierende Ölluftpumpe erzeugt und an M_2 abgelesen. Zur Grobeinstellung des Drucks dient der Drosselhahn H_3, zur Feinregulierung wird durch das Nadelventil N_2 Luft eingelassen, die von dem Gasstrom sofort wieder in die Pumpe gespült wird. Die Hähne $H_{1,2}$ gestatten es, die Gasströme wahlweise durch den im Dewar-Gefäß befindlichen Strömungsapparat S oder, zur Feststellung des Nullwerts der Temperaturdifferenz, an ihm vorbeigehen zu lassen. F sind Trockenfallen, V ein 2-*l*-Puffervolumen, das aber auch entbehrt werden kann.

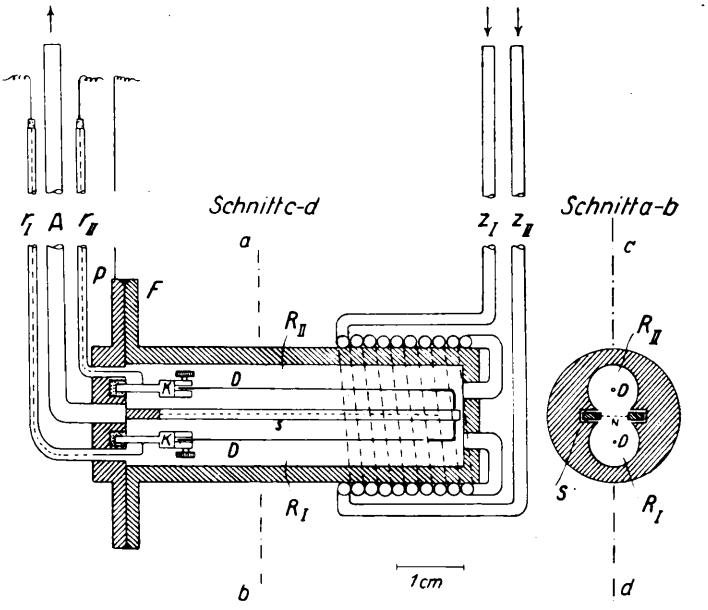


Abb. 1. Apparat zur stationären Diffusionswärmemessung bei tiefen Temperaturen und vermindertem Druck.

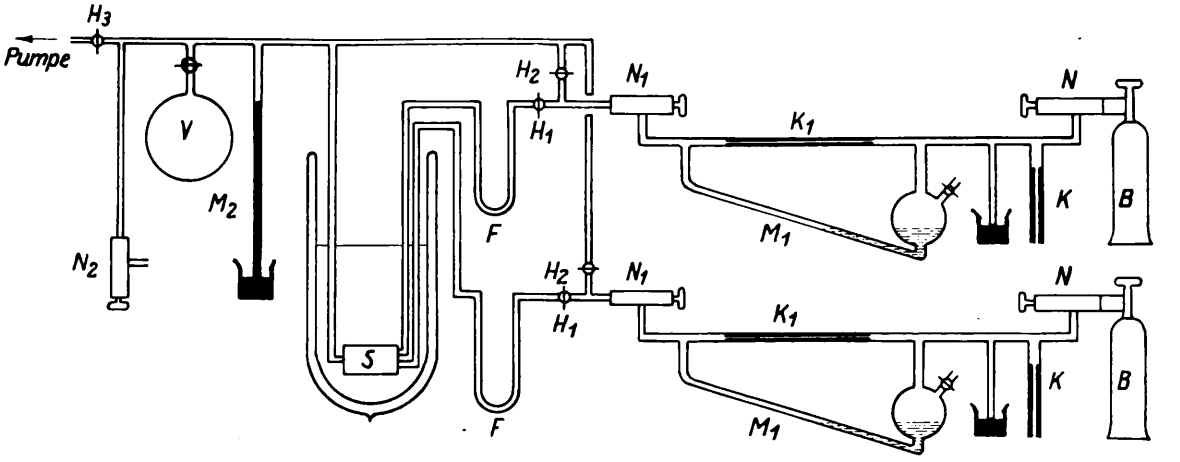


Abb. 2. Versuchsanordnung für Diffusionsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen und einstellbarem Druck.

§ 6. Die Meßmethode

Die beste Meßmethode ist, theoretisch, die des Temperaturlinienintegrals[13]. Bei ihr wird die Proportionalität der mittleren Temperatur $\overline{T-T_0}$ des Meßdrahts mit der mittleren Gasgeschwindigkeit $\bar{w}$ bei kleinen $\bar{w}$ benutzt. (In Abb. 3 ist dies undeutlich, weil in dem Apparat aus Abb. 1 die Diffusion schon vor Erreichen des Meßdrahts einsetzt.) Zur Messung sehr kleiner Werte von α ist

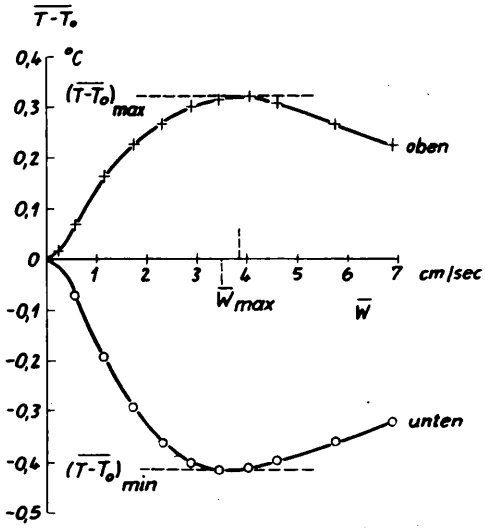


Abb. 3. Stationäre Diffusionstemperaturdifferenzen $\overline{T-T_0}$, gemessen bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten $\bar{w}$ mit dem Apparat aus Abb. 1 an N_2 (oben)/A (unten) bei 20° C, 700 Torr.

dies aber unzweckmäßig wegen der Kleinheit der Galvanometerausschläge. Dann ist die Messung der extremalen Temperaturdifferenz vorzuziehen. Dieses Verfahren wurde durchwegs benutzt. Ein Beispiel zeigt Abb. 3; dem dortigen $\bar{w}_{\max}$ entspricht ein Gasverbrauch von etwa 1,6 cm³/sec bei 700 Torr.

Zur Interpretation von $(\overline{T-T_0})_{\text{extr}}$ machen wir eine Dimensionsbetrachtung. Ohne Diffusion in der z-Richtung — sie ist bei nicht zu kleiner Geschwindigkeit unerheblich — und mit $\delta T_B = 0$ lauten (4,11) und (4,12)

$$w\frac{\partial \gamma}{\partial z} = D\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial y^2}\right),$$

$$w\frac{\partial T}{\partial z} = K\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) + \delta T_\alpha w\frac{\partial \gamma}{\partial z}.$$

[13] 4. Arbeit aus Anm. 4.

Die Randbedingungen sind $\gamma = \gamma_{-\infty}$ für $z = 0$, $\gamma = \gamma_\infty$ im Schlitz, $\partial\gamma/\partial n = 0$ an der Wand; $T = T_0$ für $z = 0$, Schlitz und Wand. Nun bezeichnen wir die mittlere Gasgeschwindigkeit mit

$$\bar{w} = \frac{1}{R_0^2 \pi}\iint w\, dx\, dy$$

(Integration über einen Rohrquerschnitt, R_0 = Rohrradius), führen die neuen Variablen ein

$$\xi = x/R_0\,;\ \eta = y/R_0\,;\ \zeta = D z/R_0^2 \bar{w} \qquad (6,1)$$

und setzen

$$w = \bar{w}\,\varphi(\xi, \eta, \zeta);\ \gamma - \gamma_\infty = (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\,\Gamma;$$
$$T - T_0 = \delta T_\alpha (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\,\Theta.$$

Dann hat man

$$\varphi\frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \eta^2};$$

$$\varphi\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \frac{K}{D}\left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2}\right) + \varphi\frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta}$$

mit den Randbedingungen: $\Gamma = -1$ für $\zeta = 0$, $\Gamma = 0$ im Schlitz, $\partial\Gamma/\partial n = 0$ an der Wand, $\Theta = 0$ für $\zeta = 0$, Schlitz und Wand. Somit gilt

$$\Gamma = \Gamma(\xi, \eta, \zeta),\ \Theta = \Theta(\xi, \eta, \zeta, K/D).$$

Γ und Θ hängen außerdem noch von der Gestalt des Rohres ab. Für die mittlere Temperatur am Meßdraht der Länge L,

$$\overline{T - T_0} = \frac{1}{L}\int_0^L (T - T_0)_{x=y=0}\, dz,$$

ergibt sich mit $\zeta_L = DL/R_0^2 \bar{w}$ also

$$\overline{T - T_0} = \delta T_\alpha (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\frac{1}{\zeta_L}\int_0^{\zeta_L} \Theta\left(0, 0, \zeta, \frac{K}{D}\right) d\zeta$$
$$= \delta T_\alpha (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\,\bar{\Theta}\left(\zeta_L, \frac{K}{D}\right).$$

Wir wählen nun $\bar{w}$ so, daß $\overline{T - T_0}$ extremal wird, d. h. ζ_L so, daß $\partial\bar{\Theta}/\partial\zeta_L = 0$. Dies sei der Fall für $\zeta_L = \zeta_{L,\max}$ oder $\bar{w} = \bar{w}_{\max}$, wo nach (6.1)

$$\bar{w}_{\max} = DL/R_0^2 \zeta_{L,\max}. \qquad (6,2)$$

Ferner gilt — vgl. (4.8) —

$$(\overline{T - T_0})_{\text{extrem}} = T_0 \frac{R}{c_p}\alpha(\gamma_\infty - \gamma_{-\infty})\,\bar{\Theta}_{\max}\left(\frac{K}{D}\right). \qquad (6,3)$$

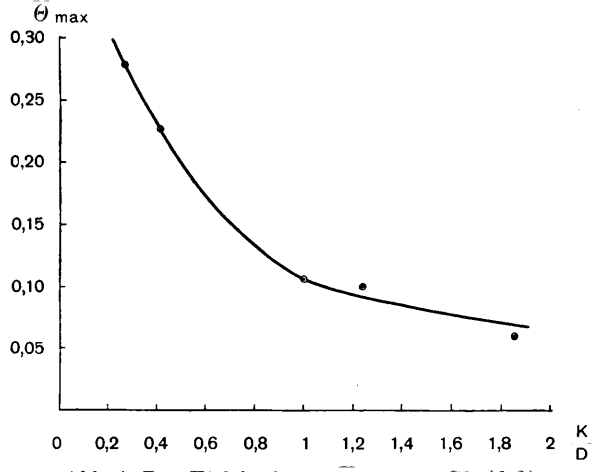


Abb. 4. Die Eichfunktion $\bar{\Theta}_{max}$ aus Gl. (6,3).

Berücksichtigung der Diffusion in der z-Richtung ändert am Ergebnis nichts Wesentliches.

Wenn man $\bar{\Theta}_{max}$ kennt, so kann man nach (6,3) aus der gemessenen Temperaturdifferenz α berechnen. $\bar{\Theta}_{max}$ ist durch Eichung zu bestimmen. Dazu wurde benutzt die Diffusion von 20% H_2, 80% $N_2 \leftrightarrow N_2$ ($K/D = 0{,}28$ bzw. 0,42), $N_2 \leftrightarrow$ A ($K/D = 1$) und $H_2 \leftrightarrow$ 78,5% H_2, 21,5% N_2 ($K/D = 1{.}24$ bzw. 1,86), stets bei 20° C, 700 Torr. Die zugehörigen α-Werte sind aus Tab. 2 zu ersehen. Abb. 4 zeigt die erhaltene Eichkurve. — Analog könnte man, im Prinzip, aus $\bar{w}_{max}$ gemäß (6,2) auf D schließen.

Das Diffusionstemperaturfeld ändert sich nicht mit dem Druck, wenn gleichzeitig die Gasgeschwindigkeit so variiert wird, daß die pro Zeiteinheit durch die Rohre strömende Molmenge, d. h. $p\bar{w}$, unverändert bleibt. Dann behält nämlich, wegen $pD = \text{const}$, nach (6,1) ζ seinen Wert bei, und alle andern reduzierten Größen ξ, η, Γ, Θ sind ohnehin druckunabhängig. Voraussetzung ist allerdings dabei, daß das Stromlinienbild $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ druckunabhängig ist. Dies wird durch das Auftreten von Schwerekonvektion etwas eingeschränkt (s. § 7). Und ferner wird, bei festgehaltenem $p\bar{w}$, die Diffusionstemperatur dann druckabhängig sein, wenn ein merklicher Realitätseffekt vorhanden ist. Dessen experimentellem Nachweis wenden wir uns nun zu.

§ 7. Die Druckabhängigkeit des Temperatureffekts der Diffusion

Die Abb. 5—8 enthalten die Ergebnisse. Längs der Kurven ist jeweils $p\bar{w} = \text{const}$. Dies bedeutet

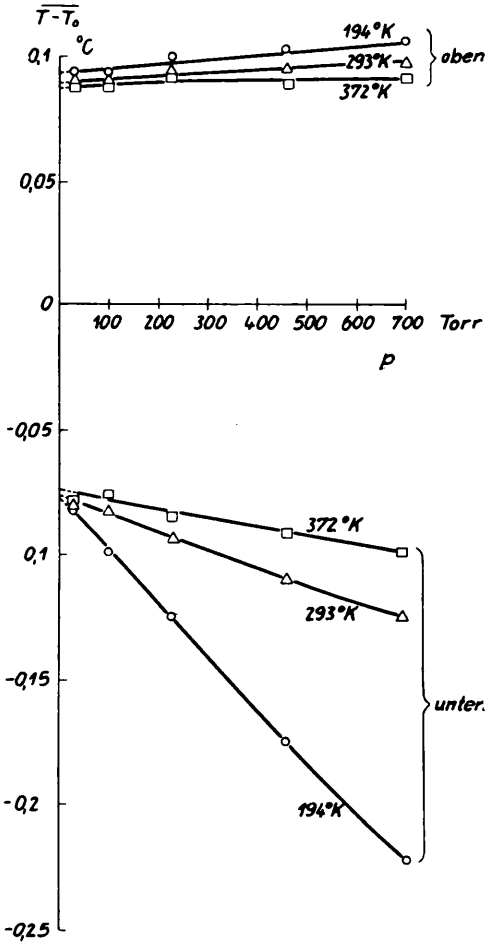


Abb. 5. Diffusionstemperaturdifferenz für A (oben)/CO_2 (unten) in Abhängigkeit vom Druck. $p\bar{w} = 1{,}7$; 2,1; 2,5 at cm/sec bei 194; 293; 372° K.

einfach, daß die an M_1 aus Abb. 2 abzulesende Druckdifferenz festgehalten wurde; M_1 befindet sich ja nahezu auf Atmosphärendruck. Es wurde immer $\bar{w}$ etwas kleiner als $\bar{w}_{max}$ gewählt.

Abb. 5 zeigt in ihrem unteren Teil einen großen Realitätseffekt und damit die Richtigkeit der Abschätzung (4,17). Mit zunehmender Temperatur nimmt der Effekt stark ab. Daß er oben viel kleiner und entgegengesetzt ist, wird uns noch beschäftigen.

Von Abb. 6 betrachten wir zunächst die Kurven N_2/CO_2 und N_2/C_2H_4 (Äthylen). Beide zeigen wieder deutlich die Mischungswärme. Erstere sind jedoch gebogen, letztere gerade. Ursache dieses Unterschieds ist die Schwerekonvektion. N_2 und CO_2 haben stark verschiedenes, N_2 und C_2H_4 glei-

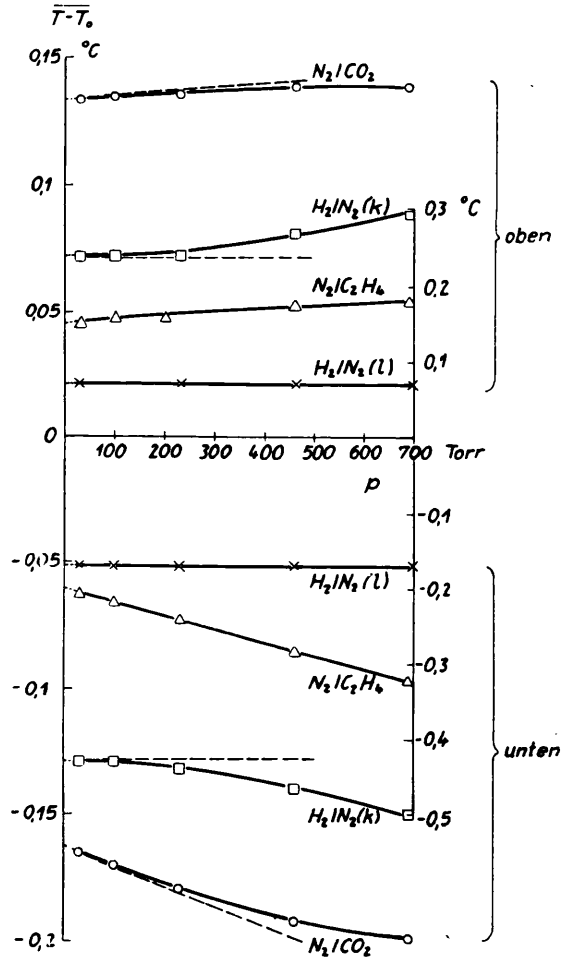


Abb. 6. Diffusionstemperaturdifferenz in Abhängigkeit vom Druck, bei 293 °K. H_2/N_2(l) mit langem Strömungsapparat (s. Text) und $p\bar{w} = 13$ at cm/sec; alles übrige mit Apparat aus Abb. 1 und $p\bar{w} = 2{,}1$ at cm/sec. Für H_2-Kurven: rechter Ordinatenmaßstab. Erstgenanntes Gas oben.

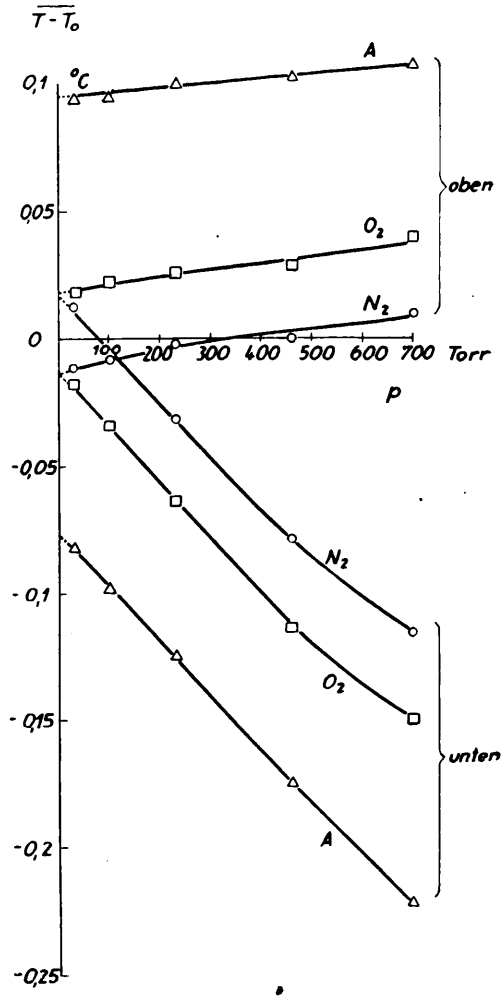


Abb. 7. Diffusion gegen CO_2 (unten) bei 194 °K, $p\bar{w} = 1{,}7$ at cm/sec.

ches Molekulargewicht. Verschiedenes Molekulargewicht bedeutet aber horizontale Dichtegradienten in den (horizontal liegenden) Rohren $R_{I,\,II}$ (Abb. 1) und Ausbildung von Schwerekonvektionszirkeln (Geschwindigkeit w_K) in $R_{I,\,II}$, welche sich der Längsströmung überlagern. Wenn nun aber $p\bar{w} = \text{const}$, so gilt tatsächlich $w_K/\bar{w} \sim p^2$, weil die w_K hervorrufende Kraft, die Schwere pro Volumeinheit, selbst druckproportional ist.

Man sieht dies auch sofort aus der Navier-Stokesschen Gleichung für stationäre Strömung

$$\varrho\,(\vec{u}_S\,\text{grad})\,\vec{u}_S - \eta\,\Delta\,\vec{u}_S + \text{grad}\,p = \varrho\,\mathfrak{K}$$

[ϱ Dichte, $\vec{u}_S$ Geschwindigkeit, η Zähigkeit, $\mathfrak{K}$ (Schwer-) Kraft pro Masseneinheit]. Für $\hat{s} = \varrho\,\vec{u}_S$ gilt also

$$(\hat{s}\,\text{grad})\,\hat{s} - \eta\,\Delta\hat{s} + \varrho\,\text{grad}\,p \approx \varrho^2\mathfrak{K} = \text{const}\cdot p^2\mathfrak{K}.$$

Ohne Schwere, $\mathfrak{K} = 0$, sei $\hat{s} = \hat{s}_0$. Berücksichtigung von $\mathfrak{K}$ ergibt in nächster Näherung $\hat{s} = \hat{s}_0 + p^2\hat{s}_1$, wie behauptet.

Dies wird weiter bestätigt durch die H_2/N_2-Kurven aus Abb. 6. Die Kurven (l) sind aufgenommen mit einem eigens gebauten, sehr langgestreckten Strömungsapparat (Länge 20 cm, jedes Rohr 0.3 cm ∅), dessen Rohre vertikal gestellt wurden. Infolge seiner Gestalt war die Schwere-

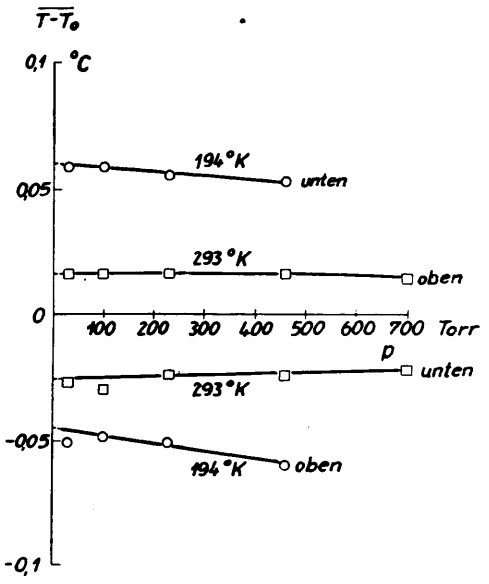


Abb. 8. Diffusion C_2H_4 (oben)/CO_2 (unten). $p\overline{w} = 1{,}7$; 2,1 at cm/sec bei 194; 293 °K.

konvektion unmerklich und die Diffusionstemperaturdifferenz, in Übereinstimmung mit Abschätzung (4,16), sicher innerhalb 1% druckunabhängig. Bei dem kurzen Apparat von Abb. 1 macht sich dagegen die Schwerekonvektion bemerkbar, Kurven H_2/N_2(k). Der Realitätseffekt ist aber wieder unmerklich: die Tangente bei $p = 0$ verläuft parallel zur Abszisse.

Abb. 7 zeigt, daß bei N_2, O_2, A der Realitätseffekt kaum, der Diffusionsthermoeffekt erheblich von der Gasart abhängt. Im Fall N_2/CO_2 ist die Diffusionstemperaturdifferenz bei $p = 0$ umgekehrt wie bei 700 Torr. Nichtbeachtung der Druckabhängigkeit kann also sogar ein falsches Vorzeichen von α vortäuschen. Dieser Fall scheint bei den Diffusionstemperaturmessungen[14] an H_2/He bei 20 °K, 740 Torr vorgelegen zu haben. Sie ergaben einen Vorzeichenwechsel von α gegenüber seinem Wert bei 90 °K, während nach Thermodiffusionsmessungen[15], die ich erst später kennenlernte, α praktisch temperaturunabhängig sein muß. Leider konnten Diffusionstemperaturmessungen bei vermindertem Druck nicht nachgeholt werden.

An den 194 °K-Kurven von Abb. 8 fällt auf, daß sich der Realitätseffekt als fast gleich große Abkühlung im oberen und unteren Rohr bemerkbar macht. Dieses Ergebnis hätte man eigentlich nach (4,10) in allen Fällen erwarten sollen. Das Realitätsglied $\delta T_B \cdot 2D\,\mathrm{grad}^2\gamma$ bedeutet ja, da δT_B von γ nur wenig abhängt, für beide Rohre fast gleichgroße Erwärmung oder Abkühlung, welche an der Stelle des Diffusionsschlitzes am stärksten sein sollte. Dem widersprechen jedoch die Kurven der Abb. 5—7. Man kann die Versuchsergebnisse dahingehend zusammenfassen, daß der Realitätseffekt sich vornehmlich in dem Rohr zeigt, in welches das merklich nichtideale Gas einströmt, d. s. CO_2 bzw. C_2H_4 für die Abb. 5—7; handelt es sich aber um zwei gleichstark nichtideale Gase, so äußert er sich in jedem. Daß bei dem Apparat aus Abb. 1 und mit $\overline{w} = \overline{w}_{\max}$ die Gase sich erst beim Austritt „gewaltsam" völlig vermischen, kann nicht der Grund der Diskrepanz sein. Überdies ist das Ergebnis qualitativ das gleiche, wenn der oben erwähnte langgestreckte Strömungsapparat verwendet und die Geschwindigkeit so klein gewählt wird, daß die Diffusion am Rohrende tatsächlich beendet ist. Andererseits können die beim Übergang von (4,1) zu (4,10) begangenen Vernachlässigungen nicht verantwortlich gemacht werden. Sie sind erstens unwesentlich und außerdem berührten sie gerade nicht das druckproportionale Glied. Die Frage muß vorläufig offen bleiben.

Jedenfalls ist aber gezeigt, daß man, um aus den Diffusionstemperaturdifferenzen nach (6,3) den Thermodiffusionsfaktor richtig zu erhalten, in vielen Fällen bei erniedrigtem Druck zu messen hat.

§ 8. Die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors

Den Ergebnissen von § 7 gemäß wurden die weiteren α-Bestimmungen bei 30 Torr durchgeführt. Dies hat gleichzeitig den Vorteil rascher Einstellung des stationären Zustands. Die für die Auswertung von (6.3) benutzten Gasdaten sind in Tab. 1 wiedergegeben, die Resultate in Tab. 2 und den Abb. 9—11. $\alpha > 0$ bedeutet, daß sich das jeweils erstgenannte Gas bei der Diffusion erwärmt (bzw. im Temperaturgradienten die heiße Gegend bevorzugt). Fast in allen Fällen nimmt α mit T zu. Die Auswertung, getrennt für das obere und untere Rohr, lieferte stets nur wenig

[14] L. Waldmann u. E. W. Becker, Z. Naturforschg. **3a**, 180 [1948].

[15] A. van Itterbeek, O. van Paemel u. J. van Lierde, Physica **13**, 231 [1947].

C_p/R					
	H_2	N_2, O_2	A	CO_2	C_2H_4
89°K	2,56	3,50	2,50	—	—
194	—	3,50	2,50	4,1	4,3
293	3,46	3,50	2,50	4,5	5,1
372	—	3,5	2,50	4,9	5,8

K bei 293°K, 760 Torr								
H_2-N_2-Gemisch								
γ_{N_2} = 0,02	0,195	0,82	0,98	N_2	O_2	A	CO_2	C_2H_4
1,41	0,94	0,32	0,21	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10

D bei 293°K, 760 Torr						
H_2/N_2	N_2, O_2/A	N_2/O_2	N_2,O_2/CO_2	A/CO_2	N_2,O_2,A/C_2H_4	
0,76	0,20	0,22	0,16	0,14	0,15	

Tab. 1. Zur Auswertung nach Gl. (6,3) benutzte Gasdaten (C_p Molwärme, R Gaskonstante, K Temperaturleitkoeffizient in cm²/sec, D Diffusionskoeffizient in cm²/sec).*

* Die D-Werte, außer dem letzten (geschätzt), sind der 3. Arbeit aus Anm. 4 entnommen, alles Übrige den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 5. Auflage. Die für (6,3) benötigten K-Werte für Gemische wurden (außer bei H_2/N_2) durch lineare Interpolation gewonnen, die K/D-Werte bei Temperaturen ≠ 293° K mittels der (groben) Annahme berechnet, daß $\lambda T/D$ temperaturunabhängig sei.

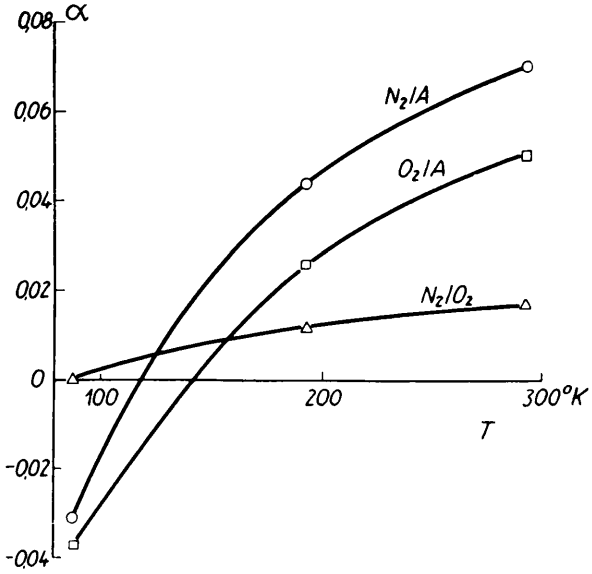


Abb. 9. Thermodiffusionsfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur.

		89	194	293	372°K
H_2/N_2	$\gamma_{N_2}=0,1$	0,14		0,42*	
	$\gamma_{N_2}=0,9$	0,08	0,17	0,21*	0,22
N_2/A		—0,031	0,044	0,070*	
O_2/A		—0,037	0,026	0,050	
N_2/O_2		α <0,001	0,012	0,017	
N_2/CO_2			—0,006	0,036	0,051
O_2/CO_2			0,006	0,036	0,046
A/CO_2			0,026	0,019	0.014
C_2H_4/N_2			—0,018	—0,014	—0,013
C_2H_4/O_2			—0,013	—0,005	0,001
C_2H_4/A			—0,007	0,027	0,041

Tab. 2. Experimentelle Thermodiffusionsfaktoren bei verschiedenen Temperaturen.

* Der 3. Arbeit aus Anm. 4 entnommen und als Eichwerte zugrundegelegt.

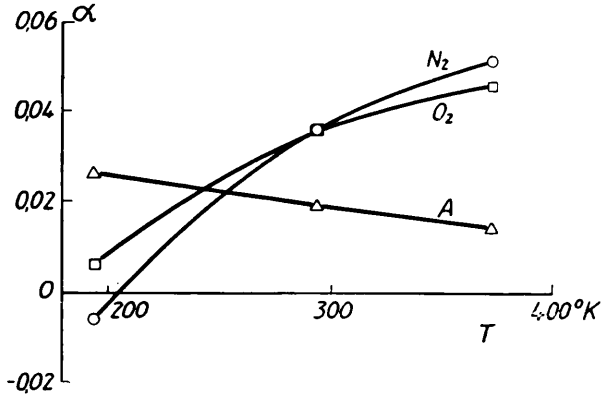


Abb. 10. Thermodiffusionsfaktor von N_2, O_2, A/CO_2.

verschiedene α-Werte (größter Unterschied 20%); es wurde überall der Mittelwert angegeben.

Abb. 9 zeigt den schon früher publizierten Vorzeichenwechsel[1]. Da seinerzeit bei 700 Torr gemessen wurde, sind die früheren α-Werte gemäß Tab. 2 etwas zu korrigieren. Der Verlauf des α von N_2/O_2 stimmt fast genau überein[16] mit dem des α von $^{36}A/^{40}A$. Dies ist plausibel, da die relative Massendifferenz und die Molekularkräfte in beiden Fällen fast gleich sind.

An Abb. 10 ist bemerkenswert, daß α von A/CO_2 mit wachsendem T erheblich abnimmt. Vielleicht kann man dies mit der Anregung der CO_2-Knickschwingung, welche in dem Temperaturbereich erfolgt, in Verbindung bringen. Doch ist der Fall zu kompliziert für exakte gaskinetische Aussagen. Ebenfalls eine Abnahme von α mit zuneh-

[16] L. G. Stier, Physic. Rev. **62**, 548 [1942].

mendem T, wenn auch schwächer, wurde an H_2/He beobachtet[17]. Wie Abb. 5 zeigt, würde man bei A/CO_2 durch Messung bei 700 Torr, 194 °K. einen sehr falschen α-Wert erhalten (vgl. Einleitung). Die α-Werte für N_2, O_2, A/CO_2 aus der 3. Arbeit von Anm. 4 sind etwas zu korrigieren.

Abb. 11 zeigt besonders deutlich den mit der Temperatur steigenden Einfluß des Molekulargewichtsunterschieds auf α. Bei den gleichschweren C_2H_4 und N_2, wo die zwischenmolekularen Kräfte allein bestimmen, ist $\alpha < 0$ für alle T. Die Wirkung der Kräfte wird bei C_2H_4/O_2 ganz ähnlich sein, jedoch überlagert sich nun der Masseneinfluß, wodurch ein Vorzeichenwechsel von α bei etwa 370 °K bewirkt wird. Bei C_2H_4/A endlich sind die Verhältnisse qualitativ ähnlich, aber noch viel ausgeprägter. Übrigens wechselt auch α von C_2H_4/CO_2 zwischen 194 und 293 °K sein Vorzeichen, wie Abb. 8 zeigt.

[17] B. F. Murphey, Physic. Rev. **72**, 834 [1947].

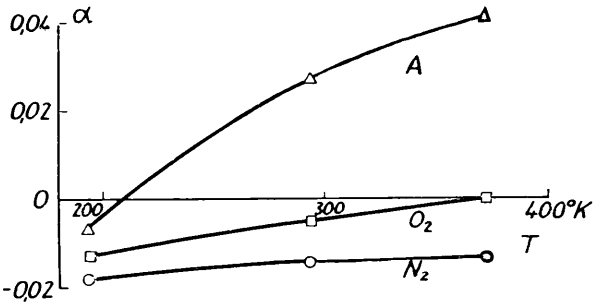


Abb. 11. Thermodiffusionsfaktor von C_2H_4/N_2, O_2, A.

Das festgestellte allgemeine Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei Temperaturänderung stimmt überein mit den Erfahrungen, die durch direkte Thermodiffusionsmessungen[16–19] gewonnen wurden, und ist nach der kinetischen Theorie[20] qualitativ verständlich.

[18] A. O. Nier, Physic. Rev. **57**, 338 [1940].
[19] K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **189**, 402 [1947].
[20] R. Clark Jones, Physic. Rev. **58**, 111 [1940]; **59**, 1019 [1941].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Aethylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck

Von Klaus Clusius* und Ferdinand Konnertz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 117–124 [1949]; eingegangen am 2. August 1948)

In Anlehnung an eine frühere Untersuchung werden Meßverfahren zur kalorimetrischen Bestimmung der Verdampfungswärme flüssiger Gase bis 25 Atm. Druck angegeben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Gas	$T°_{abs}$	p in Atm.	Wahre Verdampfungswärme L in cal/Mol
Sauerstoff	90,19	1,000	1630,0 ± 1,5
Äthylen	143,4	$0{,}157_5$	3424 ± 4
	169,5	$1{,}00_2$	3201 ± 3
	191,9	3,16	2993 ± 5
	209,8	6,54	2787 ± 5
	236,0	15,62	2313 ± 5
	254,0	25,51	1877 ± 5
Propylen	193,1	0,173	4737 ± 10
	225,4	0,996	4416 ± 9
	268,2	5,03	3895 ± 10
	288,4	8,85	3589 ± 12

Verdampfungswärmen oberhalb des Atmosphärendrucks sind kalorimetrisch nur bei wenigen Stoffen gemessen worden. Henning[1] verfolgte die Verdampfungswärme des Wassers bis etwa 10 Atm. Druck, Osborne und van Dusen[2] die des Ammoniaks bis 22 Atm. In den meisten Fällen hat man sich mit einer Berech-

* Zürich, Rämistr. 76.

[1] F. Henning, Ann. Physik (4) **21**, 850 [1906]; **29**, 441 [1909].

[2] N. S. Osborne u. M. S. van Dusen, Bur. Standards J. Res. **14**, 439 [1918].

mendem T, wenn auch schwächer, wurde an H_2/He beobachtet[17]. Wie Abb. 5 zeigt, würde man bei A/CO_2 durch Messung bei 700 Torr, 194 °K. einen sehr falschen α-Wert erhalten (vgl. Einleitung). Die α-Werte für N_2, O_2, A/CO_2 aus der 3. Arbeit von Anm. 4 sind etwas zu korrigieren.

Abb. 11 zeigt besonders deutlich den mit der Temperatur steigenden Einfluß des Molekulargewichtsunterschieds auf α. Bei den gleichschweren C_2H_4 und N_2, wo die zwischenmolekularen Kräfte allein bestimmen, ist $\alpha < 0$ für alle T. Die Wirkung der Kräfte wird bei C_2H_4/O_2 ganz ähnlich sein, jedoch überlagert sich nun der Masseneinfluß, wodurch ein Vorzeichenwechsel von α bei etwa 370 °K bewirkt wird. Bei C_2H_4/A endlich sind die Verhältnisse qualitativ ähnlich, aber noch viel ausgeprägter. Übrigens wechselt auch α von C_2H_4/CO_2 zwischen 194 und 293 °K sein Vorzeichen, wie Abb. 8 zeigt.

[17] B. F. Murphey, Physic. Rev. **72**, 834 [1947].

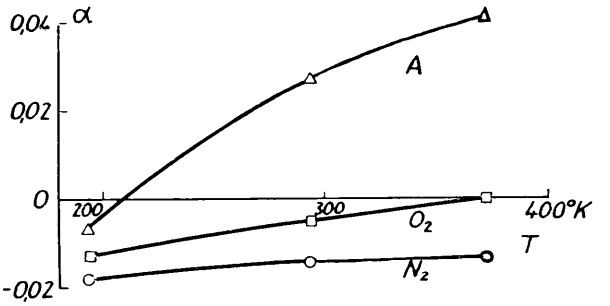


Abb. 11. Thermodiffusionsfaktor von C_2H_4/N_2, O_2, A.

Das festgestellte allgemeine Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei Temperaturänderung stimmt überein mit den Erfahrungen, die durch direkte Thermodiffusionsmessungen[16–19] gewonnen wurden, und ist nach der kinetischen Theorie[20] qualitativ verständlich.

[18] A. O. Nier, Physic. Rev. **57**, 338 [1940].
[19] K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **189**, 402 [1947].
[20] R. Clark Jones, Physic. Rev. **58**, 111 [1940]; **59**, 1019 [1941].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Aethylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck

Von Klaus Clusius* und Ferdinand Konnertz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 117–124 [1949]; eingegangen am 2. August 1948)

In Anlehnung an eine frühere Untersuchung werden Meßverfahren zur kalorimetrischen Bestimmung der Verdampfungswärme flüssiger Gase bis 25 Atm. Druck angegeben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Gas	$T°_{abs}$	p in Atm.	Wahre Verdampfungswärme L in cal/Mol
Sauerstoff	90,19	1,000	1630,0 ± 1,5
Äthylen	143,4	$0{,}157_5$	3424 ± 4
	169,5	$1{,}00_2$	3201 ± 3
	191,9	3,16	2993 ± 5
	209,8	6,54	2787 ± 5
	236,0	15,62	2313 ± 5
	254,0	25,51	1877 ± 5
Propylen	193,1	0,173	4737 ± 10
	225,4	0,996	4416 ± 9
	268,2	5,03	3895 ± 10
	288,4	8,85	3589 ± 12

Verdampfungswärmen oberhalb des Atmosphärendrucks sind kalorimetrisch nur bei wenigen Stoffen gemessen worden. Henning[1] verfolgte die Verdampfungswärme des Wassers bis etwa 10 Atm. Druck, Osborne und van Dusen[2] die des Ammoniaks bis 22 Atm. In den meisten Fällen hat man sich mit einer Berech-

* Zürich, Rämistr. 76.

[1] F. Henning, Ann. Physik (4) **21**, 850 [1906]; **29**, 441 [1909].

[2] N. S. Osborne u. M. S. van Dusen, Bur. Standards J. Res. **14**, 439 [1918].

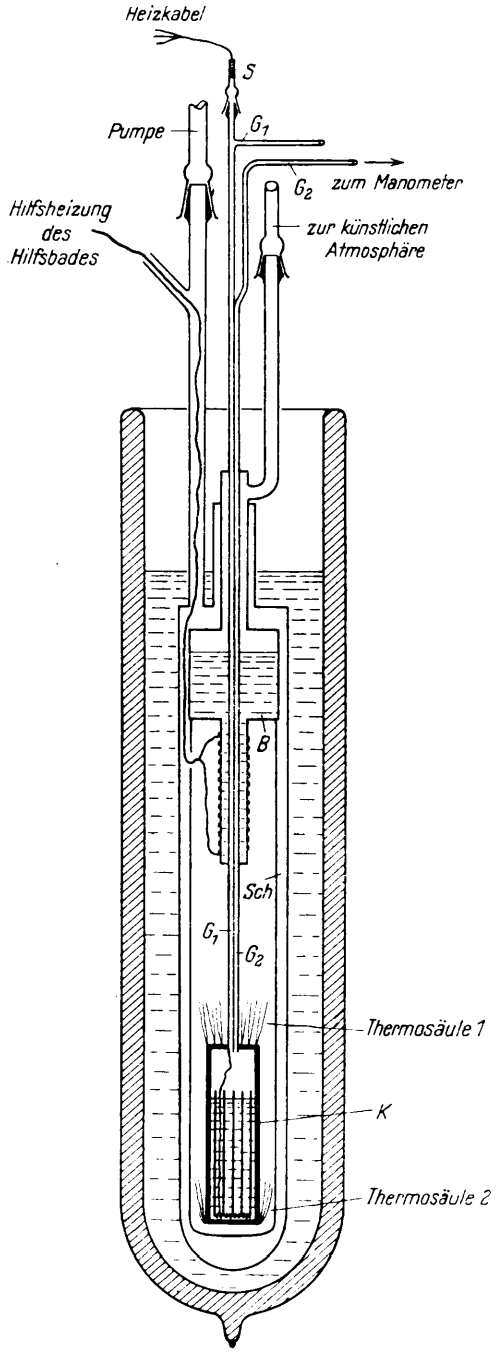


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Verdampfungswärme flüssiger Gase bis 25 Atm. Druck.

nung aus der Neigung der Dampfdruckkurve und den Volumina der koexistierenden Zustände gasförmig-flüssig begnügt.

Vor einigen Jahren haben wir eine Präzisionsapparatur zur kalorimetrischen Messung von Verdampfungswärmen *bei* und *unterhalb* von Atmosphärendruck entwickelt[3]. Diese erprobten wir nun an Äthylen und Propylen auf ihre Eignung zur Bestimmung der Verdampfungswärme *oberhalb* des Atmosphärendrucks. Dazu waren gewisse Abänderungen des ursprünglichen Verfahrens notwendig, auf die kurz eingegangen sei.

Zur Versuchsmethodik

Eine bekannte elektrische Leistung wird der im kupfernen Kalorimeter K befindlichen Heizspule zugeführt, die unmittelbar im flüssigen Gas liegt (Abb. 1). Dessen Druck wird durch Regelung der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes konstant gehalten, so daß Isothermie herrscht. Die Gasmenge wird volumenometrisch bestimmt. Alle Wärmeverluste lassen sich durch Variation der Heizenergie und rechnerische oder graphische Extrapolation der erhaltenen Werte auf unendlich große Verdampfungsgeschwindigkeit ausschalten. Dadurch wird jeder Wert aus 10 bis 20 Einzelbestimmungen abgeleitet.

Die Verdampfung erfolgt ohne Blasenwerfen nur von der Oberfläche her. Eigentliches Sieden findet also nicht statt. Denn dies führt stets zu Fehlern durch Vernebelung von Substanz, die mechanisch vom Dampfstrom mitgerissen wird, wodurch die Ergebnisse zu niedrig ausfallen. Das 3-adrige Heizkabel liegt in dem Gasableitungsrohr G_1 und verläßt es durch eine Stopfbüchse S. Das abziehende kalte Gas fängt die Wärme quantitativ weg, die durch das Kabel und das Rohr G_1 sowie das parallel damit verlötete Manometerrohr G_2 von oben einströmt. Die Umgebung des im Hochvakuum befindlichen Kalorimeters wird roh durch Flüssigkeitsbäder im Dewar-Gefäß temperiert. Genauer wird sie durch das mit einem kondensierten Gas gefüllte Hilfsbad B einige Grad über der Kalorimetertemperatur gehalten. Ein kräftiger Kupferschirm Sch, der mit dem Hilfsbad verlötet ist, hält störende Strahlungseinflüsse fern.

Mit steigendem Druck, d. h. also auch steigender Temperatur, nimmt die Gefahr einer Überhitzung der Flüssigkeit und eines stoßweißen Aufsiedens infolge der Abnahme von Verdampfungswärme, Oberflächenspannung und Dichte im allgemeinen rasch zu. Eine solche Störung des Versuchs kann gelegentlich schon durch eine ge-

[3] A. Frank u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, **42**, 395—421 [1939].

ringe Erschütterung ausgelöst werden, wie sie bei der Betätigung der Regelventile fast unvermeidbar ist. Im folgenden teilen wir nur Versuche mit, die in dieser Hinsicht fehlerfrei sind, da schon ein einziger Siedeverzug die Messung wertlos macht. Wir arbeiteten nach einer der drei folgenden Methoden:

1. Niedere Drucke (bis 7 Atm.). Ein stopfbüchsenloses, hochvakuumdichtes Feinventil regelt die Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Im Verlaufe einer Messung muß das Ventil um so weiter geöffnet werden, je mehr Gas sich bereits im Meßkolben befindet, da dort der Druck steigt, während er im Kalorimeter konstant bleibt. Es ist daher zweckmäßig, nicht nur den Druck im Kalorimeter, sondern auch hinter dem Ventil konstant zu halten, was durch Kondensation des verdampften Gases mit flüssiger Luft geschehen kann. Trotzdem ist eine gewisse Regelung meist unerläßlich. Diese wird um so schwieriger, je höher der Dampfdruck im Kalorimeter ist, da bei großer Druckdifferenz die Ventilspindel einerseits einen besonders feinen Gang aufweisen, andererseits das Ventil bei hohem Druck robust gebaut sein muß. Bis gegen 3 Atm. ist das Verfahren immerhin mit einiger Vorsicht anwendbar. Bei höheren Drucken kann es verbessert werden, indem man zwei Ventile hintereinander schaltet, von denen eines als Vorregler dient und nach kurzer Einstellung bis zum Ende der Messung unberührt bleibt, während das kalorimeterseitige Feinventil die endgültige Einstellung besorgt. Der Meßbereich konnte dadurch bei Äthylen bis zu 7 Atm. ausgedehnt werden. Es ist zu beachten, daß der Druck im toten Raum zwischen beiden Ventilen während der Messung konstant bleibt, da sonst ein Fehler in der Bestimmung der Molmenge des verdampften Gases unterläuft.

2. Mittlere Drucke (7 bis 15 Atm.). Bei höheren Drucken läßt sich eine genügend feine Regulierung auf diesem Wege nicht mehr erreichen. Dann wurde das Vorventil stark gedrosselt und das Feinventil so eingestellt, daß während 20—30 min keine meßbare Temperaturänderung im Kalorimeter erfolgte.

3. Bei Drucken oberhalb von 15 Atm. war das Einstellen der Ventile überhaupt unmöglich, ohne das Aufsieden sofort auszulösen. Wir ließen sie daher passend eingestellt und änderten die Heizenergie so lange, bis die Kalorimetertemperatur 20—30 min konstant blieb; dann schloß sich die Messung an. Da das Propylen besonders große Neigung zum Aufsieden zeigte, wurden bei ihm auch im niedrigeren Druckbereich Messungen in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Während bei Verfahren 1 etwa 0,1 Mol verdampften, ohne daß die Flüssigkeit im Kalorimeter zu weit absank, mußten wir uns bei den Arbeitsweisen 2 und 3 mit 0,03—0,04 Molen begnügen, da schon durch die längere Einstellzeit beträchtliche Mengen verdampften. Außerdem nimmt mit steigender Temperatur das Molvolumen der Flüssigkeit erheblich zu, die Füllung des Kalorimeters, die einen bestimmten Stand nicht übersteigen darf, also ab.

Bei tiefen Temperaturen und Drucken geschieht die Temperaturmessung sehr einfach und doch genau durch Beobachtung des Dampfdruckes während des Versuchs an einem Hg-Manometer; das reine Gas dient also zugleich als Thermometersubstanz. Bei höheren Drucken muß man die Temperatur anders messen, da die Dampfdruckkurven nicht genügend genau bekannt sind und eine Druckablesung an Metallfedermanometern nicht zugleich bequem und empfindlich zum Regeln der Temperatur gestaltet werden kann.

Wir benutzten daher zwei Thermosäulen von je 6 Elementen aus 0,08 mm Kupfer- und 0,1 mm Konstantandraht. Die Lötstellen der einen Säule waren am Deckel, die der anderen am Boden des Kalorimeters angebracht, während die Gegenstellen isoliert in Eis lagen. Die EMK der Säulen konnte durch Kompensation wahlweise auf 0,01° abgelesen werden, doch begrenzten parasitäre Thermokräfte die Meßgenauigkeit meist auf ± 0,02°, was ausreichte. Es ließ sich mit dieser Anordnung auch der Temperaturgradient längs des Kalorimeters verfolgen. Die Thermosäulen wurden an den Tripelpunkten von C_2H_4 und CO_2 sowie an dessen Sublimationspunkt bei bekanntem Barometerstand, ferner noch am Umwandlungspunkt einer $NaCl$-$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$-Mischung geeicht[4].

Man darf nicht übersehen, daß im Kalorimeter ein kleiner vertikaler Temperaturgradient herrscht. Die Flüssigkeit ist in der Nähe des am Boden liegenden Heizsystems überhitzt, da die Wärmeenergie zur Oberfläche, an der die eigentliche Verdampfung stattfindet, teils durch Leitung im Kupfer, teils durch Konvektion in der Flüssigkeit

[4] Nach O. Redlich u. G. Löffler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 716 [1930].

transportiert wird. Letztere ist um so schlechter, je zäher die Flüssigkeit, je tiefer also die Temperatur ist. Dadurch weicht das Temperaturmittel des Kalorimeters um einen gewissen Betrag von der Oberflächentemperatur der Flüssigkeit ab. Diese Abweichung wird während der Verdampfung infolge des Sinkens des Flüssigkeitsspiegels kleiner. Es ist daher denkbar, daß sich die Kalorimetertemperatur im Mittel doch etwas ändert, wenn auch bei der Verdampfung die Oberflächentemperatur der Flüssigkeit konstant bleibt, wie es beim Verfahren 1 der Fall ist, bei dem der Dampfdruck konstant gehalten wird. Dann arbeitet das Verfahren nicht mehr streng isotherm, was bei der ganzen Anlage der Versuche vorausgesetzt ist.

Diese Fehlermöglichkeit wurde bei 1 Atm. Druck sorgsam untersucht; es wurde gefunden, daß beim Äthylen eine merkliche Änderung der Durchschnittstemperatur des Kalorimeters nicht stattfindet, wenn während der Verdampfung der Druck konstant gehalten wird; der Temperaturgradient und seine zeitliche Änderung beträgt etwa 0.01°. Beim Propylen war wegen der größeren Zähigkeit und des größeren Molvolumens, das eine größere Niveauänderung des Flüssigkeitsspiegels während des Versuchs bedingt, der Effekt erheblich größer; er betrug hier 0,07°. Sein Einfluß konnte jedoch dadurch unterdrückt werden, daß wir uns auf die Angaben der Thermosäule an Stelle des Dampfdrucks bezogen. Dadurch wird der Fehler zwar nicht ganz ausgeschaltet, da noch der Temperaturgradient eine gewisse Änderung erfährt, aber doch auf den 15. Teil herabgesetzt. Er beeinflußt dann das Endergebnis um nicht mehr als 0.7 cal, d. h. 0.02%, was belanglos ist.

Bei den Verfahren 1 und 2 wurden stets mehrere Messungen bei einer Heizstromstärke ausgeführt. Die auf 0.1 sec bekannte Heizzeit schwankte dabei nur um wenige Prozent. Im folgenden sind solche Versuche zu einer Gruppe zusammengefaßt, wobei der Heizstrom, die durchschnittliche Heizzeit, die durchschnittlich verdampfte Molmenge sowie die Ergebnisse der Einzelmessungen von den für Wärmeverluste unkorrigierten Verdampfungswärmen angegeben sind. Der aus diesen Messungen abgeleitete Endwert für die Verdampfungswärme ist mit den zugehörigen Temperatur- und Druckdaten in der letzten Spalte verzeichnet.

Der mittlere Fehler lag in unserer ersten Arbeit[3] bei etwa ± 0.1 %. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten bei erhöhtem Druck ist hier der mittlere Fehler größer. Er beträgt etwa ± 0.2 bis ± 0.3%. Teilweise beruht diese Erhöhung der Fehlergrenze auf einer Verkürzung des in der früheren Arbeit genau diskutierten Bereiches, in dem die Verdampfungswärme linear vom Quotienten aus Versuchsdauer und verdampfter Molzahl abhängt.

Darstellung der Gase

Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat in Vakuum gewonnen, bei −80° getrocknet und in flüssiger Luft kondensiert. Anschließend wurde er in einer gläsernen Wendelsäule rektifiziert.

Äthylen wurde aus Alkohol und Phosphorsäure der Dichte 1,75 bereitet. Diese war auf 220° erwärmt und wurde unter gelegentlichem Umschütteln mit 96-proz. Alkohol tropfenweise versetzt. Die Verunreinigungen wurden in 3 Kühlfallen (0°, −80°, −80°) ausgefroren, das Äthylen kondensiert und mit der Wendelsäule aus einem Bad von flüssigem Äthylen rektifiziert. Die Reinheit wurde an der Schmelzschärfe geprüft, die sich größer als 17000 erwies[5].

Propylen wurde durch Auftropfen von *n*-Propylalkohol auf Phosphorpentoxyd gewonnen[6]. Das entstehende Gas wurde, wie beim Äthylen, durch Kühlfallen geleitet, wobei an Stelle der Kohlendioxydbäder von −80° Dewar-Gefäße mit flüssigem Propan (−44°) traten. Die Rektifikation erfolgte nach Trocknung mit P_2O_5 aus einem Propanbad.

Ergebnisse

1. *Sauerstoff.* Zunächst wurde die Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei 1 Atm. Druck gemessen, für die verschiedene neuere Werte vorliegen. Dadurch prüften wir gleichzeitig unsere Versuchsanordnung in jeder Hinsicht auf Brauchbarkeit. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet; wie folgende Zusammenstellung zeigt, fällt der daraus durch Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung erhaltene Endwert von 1630.0 cal innerhalb der Fehlergrenze mit den neuesten Literaturwerten zusammen:

	Verdampfungswärme von Sauerstoff bei 90,19° abs und 1 Atm. Druck
Dana[7]	1631 ± 3 cal/Mol
Giauque u. Johnston[8] .	1628.8 ± 1,5 „ „
Frank u. Clusius[3] . . .	1630,7 ± 1,5 „ „
Clusius u. Konnertz . . (diese Arbeit)	1630,0 ± 1,5 „ „

[5] Über die Definition der Schmelzschärfe und ihre Verwendung als Reinheitskriterium s. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

[6] G. A. Burell u. J. S. Robertson, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2188 [1915].

[7] L. H. Dana, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 241 [1925].

[8] W. F. Giauque u. H. L. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **51**, 230 [1920].

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol ohne Wärmeverlust-Korrektur	Endergebnis korrigiert
$19{,}58_7$	4501,9	$0{,}1033_4$	1614,4; 1615,6; 1608,5 1611,1; 1613,0	**1630,0 ± 1,5 cal/Mol** bei $90{,}19°_{abs}$ und 1 Atm.
$22{,}14_1$	3440,0	$0{,}1004_8$	1618,8; 1614,8; 1608,5 1619,4; 1618,7	
$24{,}84_1$	2739,5	$0{,}1007_1$	1620,9; 1611,6; 1623,8 1622,3; 1619,5	
$29{,}10_0$	2084,0	$0{,}1049_9$	1620,4; 1621,0; 1620,2 1622,1; 1624,8	

Tab. 1. Verdampfungswärme von Sauerstoff.

2. Beim *Äthylen* erstreckte sich der Meßbereich von 144° bis 254° abs. Die Einzelwerte wurden möglichst in die Nähe der Temperaturen gelegt, bei denen aus Leidener Untersuchungen die Gas- und Flüssigkeitsdichten gut bekannt sind[9]. Die Resultate sind in Tab. 2 angegeben; sie entstanden unter folgenden Versuchsbedingungen:

Zu 143,4° abs. Im Dewar-Gefäß war flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad enthielt flüssiges Äthylen und wurde 3° wärmer als das Kalorimeter gehalten. Meßverfahren 1 wurde benutzt.

Zu 169,5° abs. Im äußeren Bad wie im Hilfsbad war Äthylen, letzteres war 3° wärmer als das Kalorimeter. Wieder wurde Meßverfahren 1 benutzt.

Zu 191,9° abs. Das äußere Bad bestand aus CO_2 mit Methanol; im Hilfsbad siedete Propan unter 110 mm Druck, die Temperatur lag mit 195° abs 3,1° über der des Kalorimeters. Meßverfahren 1 wurde benutzt.

Zu 209,8° abs. Dieselben Bedingungen wie vorher, nur lag der Propandruck im Hilfsbad bei 355 mm Hg, was 213° abs entspricht; die Temperatur lag 3,2° über der Kalorimetertemperatur.

Zu 236,0° abs. Die Anordnung steckte in flüssigem Propan; dasselbe Gas siedete im Hilfsbad unter 1060 mm Hg (239° abs, d. h. 3° über der Temperatur des Kalorimeters). Meßverfahren 2 wurde angewandt.

Zu 254,0° abs. Das äußere Kältebad war wieder Propan; im Hilfsbad Dimethyläther von 257° abs, also 3° wärmer als das Kalorimeter. Nur mit Verfahren 3 waren brauchbare Werte zu erhalten. Bei noch höheren Drucken und Temperaturen ließen sich keine Messungen mehr durchführen.

Die Endwerte sind in der letzten Spalte von Tab. 2 zusammengestellt und auf Abb. 2 mit dem in Leiden aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten Verlauf[10] der Verdampfungswärme sowie einer amerikanischen Messung[11] bei Atmosphärendruck verglichen. Die berechneten

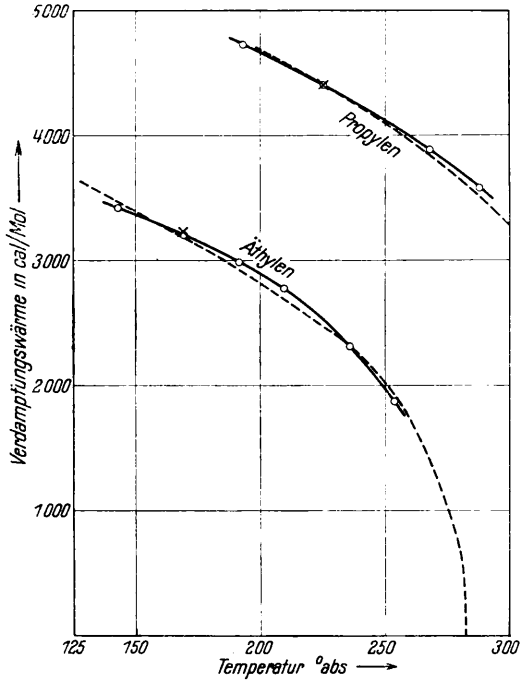


Abb. 2. Verlauf der Verdampfungswärme von Äthylen und Propylen. Die Kreise sind Meßpunkte der vorliegenden Arbeit. Beim *Äthylen* ist das Kreuz ein Meßpunkt von Egan und Kemp, während die gestrichelte Kurve von Mathias, Crommelin und Watts berechnet wurde. Beim *Propylen* gibt das Kreuz eine Messung von Powell und Giauque wieder, die gestrichelte Kurve rührt von Hanson her.

Daten weichen von den gemessenen bis zu 3% ab, was vor allem auf die Unsicherheit der Neigung der Dampfdruckkurve bei höheren Drucken zurückzuführen sein dürfte. Der amerikanische Wert (3237 ± 3 cal/Mol) liegt etwa 1.1% über unserem

[9] E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. G. Watts, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 189a u. Amsterd. Akad. **36**, 1153 [1927].

[10] E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. G. Watts, Suppl. Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 67a u. Ann. Physik (10) **11**, 348 [1929].

[11] J. Egan u. J. D. Kemp, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1264 [1937].

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol ohne Wärmeverlust-Korrektur	Endergebnis korrigiert
$24{,}84_1$	5726,7	0.1000_4	3431,2 ; 3423,8 ; 3437,0 3446,0 ; 3437,4	
$26{,}80_3$	4849,4	$0{,}0987_5$	3435,8 ; 3434,6 ; 3436,1 3450,8 ; 3434,9 ; 3425,6	**3424 ± 4 cal/Mol**
$30{,}86_1$	3780.6	$0{,}1020_2$	3432,6 ; 3438,4 ; 3436,6 3421,8 ; 3433,2	bei 143,4° und
$37{,}72_2$	2521,1	$0{,}1017_6$	3429,8 ; 3445,1 ; 3418,9 3431,1 ; 3417,2	$0{,}157_5$ Atm.
$24{,}84_1$	5281.0	$0{,}0998_2$	3178.1 ; 3176,7 ; 3169,5 3156,4 ; 3164,9	
$26{,}80_3$	4560,7	$0{,}1002_9$	3177,3 ; 3179,3 ; 3164,5 3167,8 ; 3167,0	**3201 ± 3 cal/Mol**
$30{,}86_4$	3540,8	$0{,}1029_3$	3189,7 ; 3155,7 ; 3171,8 3195,5 ; 3191,7	bei 169,5° und
$37{,}72_2$	2322.7	$0{,}1007_6$	3219,1 ; 3200,2 ; 3184,0 3169,4 ; 3149,4	1,002 Atm.
$23{,}14_6$	4554,0	$0{,}1000_1$	2903,4 ; 2898,8 ; 2901,1 2893,9 ; 2912,8	
$28{,}28_9$	2688,9	$0{,}0873_9$	2915,2 ; 2932,1 ; 2927,9 2937,8 ; 2936,1	**2993 ± 5 cal/Mol**
$36{,}37_2$	1870.0	0.0995_5	2958,8 ; 2960,2 ; 2949,4 2945,0 ; 2967,0	bei 191,9° und 3,16 Atm.
$23{,}14_6$	3548,6	$0{,}0832_1$	2677,5 ; 2678,6 ; 2675,7 2658,8 ; 2703,4	
$28{,}28_9$	2266,3	$0{,}0787_1$	2697,1 ; 2705,1 ; 2708,2 2707,6 ; 2720,3	**2787 ± 5 cal/Mol**
$36{,}37_2$	1222,1	$0{,}0692_1$	2740,4 ; 2745,0 ; 2748,4 2742,3 ; 2744,1	bei 209,8° und 6,54 Atm.
$23{,}14_6$	1212,0	$0{,}0322_3$	2276,0 ; 2274,7 ; 2281,1 2287,5 ; 2274,3 ; 2262,9	
$25{,}46_0$	972,4	$0{,}0311_0$	2290,3 ; 2292,3 ; 2281,6 2282,3 ; 2266,2	**2313 ± 5 cal/Mol**
$28{,}28_9$	917,2	$0{,}0361_3$	2281,5 ; 2306,6 ; 2278,2 2293,0 ; 2283,2	bei 236,0° und $15{,}6_2$ Atm.
$20{,}94_0$	1158,6	$0{,}0296_7$	1806,7	
$21{,}77_2$	1105,7	$0{,}0303_9$	1818.2	
$21{,}87_4$	1055,9	$0{,}0292_4$	1821,3	
$22{,}03_0$	1136,4	$0{,}0320_4$	1814,4	**1877 ± 6 cal/Mol**
$22{,}15_6$	1200,7	$0{,}0341_4$	1819,9	
$22{,}50_6$	1129,9	$0{,}0332_1$	1816,8	bei 254,0° und
22.65_9	978,0	$0{,}0291_0$	1819,0	$25{,}5_1$ Atm.
$22{,}68_6$	1038,7	$0{,}0309_1$	1823,0	
22.69_4	1201,1	$0{,}0357_7$	1822,8	
23.37_1	932,7	$0{,}0294_0$	1820,9	
28.91_5	664,9	0.0318_1	1842,0	

Tab. 2. Verdampfungswärme von Äthylen.

Ergebnis. Die Abweichung liegt außerhalb der mittleren Fehlergrenzen, ohne daß sich eine ersichtliche Ursache für die Diskrepanz angeben läßt. Wir möchten bemerken, daß der Mittelwert der amerikanischen und unserer Messung der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint.

3. Für *Propylen* sind die Ergebnisse in Tab. 3 und Abb. 2 verzeichnet. Eine Messung oberhalb der Zimmertemperatur war nicht möglich, da dann Kondensation in manchen, nicht ohne weiteres heizbaren Apparateteilen eingetreten wäre. In dem überstrichenen Meßbereich waren die zur

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol ohne Wärmeverlust-Korrektur	Endergebnis korrigiert
$25{,}46_2$	1815,8	$0{,}0309_2$	4624,5; 4564,2; 4561,3 4562.6; 4570,1; 4613,6	**4737 ± 10 cal/Mol** bei 193,2° und 0,173 Atm.
$29{,}10_0$	1306,0	$0{,}0310_8$	4595,3; 4618,5; 4594,0 4614,3; 4624,8	
$30{,}86_4$	1320,8	$0{,}0326_5$	4629,3; 4676,0; 4604,3 4639,5	
$23{,}21_9$	1909,8	$0{,}0293_6$	4181,3	
$25{,}49_4$	1620,1	$0{,}0298_0$	4201,8	
$25{,}71_6$	1562,4	$0{,}0292_8$	4227,5	
$25{,}98_7$	1593,5	$0{,}0307_3$	4236,8	
$27{,}67_3$	1361,5	$0{,}0292_3$	4265,5	**4416 ± 9 cal/Mol** bei 225,7° und 0,996 Atm.
$28{,}81_7$	1238,1	$0{,}0294_3$	4248,6	
$30{,}68_3$	1188,7	$0{,}0315_0$	4237,7	
$30{,}72_8$	1071,6	$0{,}0288_8$	4280,1	
$31{,}37_3$	1084,0	$0{,}0299_3$	4300,3	
$32{,}03_4$	1020,5	$0{,}0292_1$	4281,4	
$32{,}84_6$	997,8	$0{,}0301_2$	4293,9	
$33{,}90_5$	930,0	$0{,}0295_6$	4318,1	
$34{,}11_3$	969,9	$0{,}0313_3$	4302,9	
$35{,}84_9$	841,0	$0{,}0302_1$	4322,2	
$19{,}96_0$	2520,0	$0{,}0316_5$	3724,8	
$20{,}03_1$	2387,5	$0{,}0296_4$	3795,0	
$20{,}20_2$	2437,3	$0{,}0309_0$	3779,3	
$21{,}40_4$	2070,9	$0{,}0293_1$	3800,0	
$21{,}72_8$	2267,5	$0{,}0333_2$	3772,6	
$22{,}08_8$	1637,4	$0{,}0245_7$	3817,2	
$22{,}44_2$	1973,5	$0{,}0310_2$	3762,1	
$23{,}16_9$	1736,1	$0{,}0288_1$	3794,5	
$23{,}27_6$	1888,3	$0{,}0317_6$	3781,9	**3895 ± 10 cal/Mol** bei 268,2° und 5,03 Atm.
$25{,}36_0$	1538,7	$0{,}0306_0$	3800,1	
$25{,}66_6$	1461,8	$0{,}0297_7$	3797,5	
$25{,}75_2$	1446,3	$0{,}0296_3$	3801,0	
$26{,}29_7$	1525,0	$0{,}0323_2$	3831,3	
$27{,}97_0$	1284,0	$0{,}0310_8$	3794,7	
$28{,}65_1$	1171,0	$0{,}0295_5$	3819,1	
$29{,}14_1$	1275,8	$0{,}0334_4$	3804,6	
$29{,}24_5$	1218,6	$0{,}0315_3$	3829,3	
$29{,}69_9$	1109,7	$0{,}0299_4$	3838,2	
$30{,}09_8$	1096,5	$0{,}0302_7$	3853,2	
$30{,}52_1$	1223,3	$0{,}0345_8$	3869,4	
$35{,}83_6$	781,4	$0{,}0306_3$	3876,6	
$15{,}65_6$	3681,3	$0{,}0304_3$	3418,6	
$16{,}10_9$	3644,5	$0{,}0322_0$	3386,0	
$16{,}18_2$	3200,3	$0{,}0282_7$	3417,5	**3589 ± 12 cal/Mol** bei 288,4° und 8,85 Atm.
$17{,}25_0$	2764,1	$0{,}0277_4$	3418,1	
$18{,}51_8$	2638,2	$0{,}0303_5$	3436,7	
$20{,}37_0$	2835,6	$0{,}0387_9$	3496,8	
$20{,}52_7$	2105,3	$0{,}0293_5$	3484,2	
$20{,}65_8$	2022,7	$0{,}0286_6$	3471,8	
$20{,}69_3$	1934,3	$0{,}0275_4$	3467,1	

Tab. 3. Verdampfungswärme von Propylen.

Korrektur nötigen Dichten von Gas und Flüssigkeit 1938/39 noch unbekannt. Sie wurden daher mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände aus den gut gemessenen Äthylendaten berechnet. Ein Vergleich der so für Propylen abgeschätzten Dichten mit den in der Nähe des kritischen Punktes gemessenen Werten ergab einen größten Unterschied von 5%. Dieser fällt bei Drucken bis 1 Atm. überhaupt nicht ins Gewicht; bei 5 Atm. wird der mittlere Fehler für die Verdampfungswärme um 0.1% bei 9 Atm. um 0.2% erhöht.

Zu 193,1° abs. Es wurde in einem CO_2-Methanolbad gearbeitet, das Hilfsbad blieb ungefüllt. Benutzt wurde Meßverfahren 1.

Zu 225,4° abs. Für diese und die höheren Temperaturen benutzten wir Verfahren 3. Das äußere Kältebad bildete eine CO_2-Methanolmischung; das Hilfsbad enthielt Dimethyläther unter 300 mm Hg Druck (229° abs).

Zu 268,2° abs. Im Dewar-Gefäß war Propan; im Hilfsbad siedete Dimethyläther bei 1770 mm Hg nur 1° über der Kalorimetertemperatur. Ein höherer Druck ließ sich aus technischen Gründen nicht einstellen.

Zu 288,4° abs. Diese Messung erfolgte so nahe bei Zimmertemperatur, daß als äußeres Bad fließendes Leitungswasser diente. Im Hilfsbad befand sich Diäthyläther von 420 mm Druck (19° C).

Die Ergebnisse sind in der letzten Spalte von Tab. 3 zusammengefaßt und im oberen Teil von Abb. 2 eingetragen. Powell und Giauque[12] erhielten in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis für die Verdampfungswärme des Propylens am normalen Siedepunkt von 225,41° abs 4402 ± 4 cal/Mol.

Auf Abb. 2 ist auch gestrichelt der Verlauf der Verdampfungswärme nach G. H. Hanson[13] eingetragen, wie er sich aus den Messungen von Vaughan und Graves[14] für die koexistierenden Zustände von Gas-Flüssigkeit und der Dampfdruckkurve ergibt. Die Übereinstimmung ist besonders in der Nähe des normalen Siedepunkts recht befriedigend.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München im April 1937 begonnen und im Juli 1939 abgeschlossen. Der Firma Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelkreuth bei München, sind wir für die laufende Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet. Sie lieferte kostenlos erhebliche Mengen flüssiger Luft und gewährte dem einen von uns (Konnertz) ein Stipendium, durch das die Arbeit ermöglicht wurde. Hrn. Prof. F. Rossini vom National Bureau of Standards in Washington danken wir vielmals für Literaturnachweise von während des Krieges erschienenen amerikanischen Arbeiten.

[12] T. M. Powell u. W. F. Giauque, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2366 [1939].

[13] G. H. Hanson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42**, 959 [1946]. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse in Grad Fahrenheit und British thermal units pro Pfund Propylen angegeben. Die Fahrenheit-Grade wurden auf abs. Temperatur mit $T = 0{,}5555\,(F + 459{,}69)$ umgerechnet, die britischen Wärmeeinheiten auf cal/Mol durch Multiplikation mit 23,396.

[14] W. E. Vaughan u. N. R. Graves, Ind. Engng. Chem. **32**, 1252 [1940].

Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen

Von Hermann Schüler, Adalbert Woeldike und Lieselotte Reinebeck

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **4 a**, 124—130 [1949]; eingegangen am 9. September 1948)

G. N. Lewis und M. Kasha haben eine Deutung des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen gegeben. Sie vertreten die Auffassung, daß das Goldsteinsche „Vorspektrum" auf einen Triplettzustand des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist, während das sog. „Hauptspektrum" Ionen des Gesamtmoleküls zugeschrieben wird.

In dieser Arbeit wird bei einigen Benzolderivaten die schon früher erwähnte auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und einem bestimmten Emissionsleuchten in der Glimmentladung eingehend beschrieben. Dieses Emissionsleuchten entsteht durch Zerfall angeregter Moleküle, bei denen eines der Molekülbruchstücke angeregt zurückbleibt und leuchtet. Damit werden bei diesen Substanzen die Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase mit Prozessen an isolierten Molekülen in der Gasphase in Verbindung gebracht und auf das Leuchten von *Molekülbruchstücken* (freie Radikale) zurückgeführt.

Obwohl sich seit mehr als 50 Jahren experimentelle Untersuchungen mit dem Problem des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen befaßt haben, ist es bisher nicht gelungen, eine geschlossene Deutung zu geben, die allen Befunden gerecht wird. In den letzten Jahren haben G. N. Lewis und M. Kasha[1] in eingehender Arbeit den Versuch unternommen, das Phosphoreszenzphänomen durch die Annahme von Triplett-Termen zu erklären. Umfangreiches Beobachtungsmaterial wird als Stütze der Hypothese angeführt.

[1] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; ebenda **67**, 994 [1945].

Zu 193,1° abs. Es wurde in einem CO_2-Methanolbad gearbeitet, das Hilfsbad blieb ungefüllt. Benutzt wurde Meßverfahren 1.

Zu 225,4° abs. Für diese und die höheren Temperaturen benutzten wir Verfahren 3. Das äußere Kältebad bildete eine CO_2-Methanolmischung; das Hilfsbad enthielt Dimethyläther unter 300 mm Hg Druck (229° abs).

Zu 268,2° abs. Im Dewar-Gefäß war Propan; im Hilfsbad siedete Dimethyläther bei 1770 mm Hg nur 1° über der Kalorimetertemperatur. Ein höherer Druck ließ sich aus technischen Gründen nicht einstellen.

Zu 288,4° abs. Diese Messung erfolgte so nahe bei Zimmertemperatur, daß als äußeres Bad fließendes Leitungswasser diente. Im Hilfsbad befand sich Diäthyläther von 420 mm Druck (19° C).

Die Ergebnisse sind in der letzten Spalte von Tab. 3 zusammengefaßt und im oberen Teil von Abb. 2 eingetragen. Powell und Giauque[12] erhielten in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis für die Verdampfungswärme des Propylens am normalen Siedepunkt von 225,41° abs 4402 ± 4 cal/Mol.

Auf Abb. 2 ist auch gestrichelt der Verlauf der Verdampfungswärme nach G. H. Hanson[13] eingetragen, wie er sich aus den Messungen von Vaughan und Graves[14] für die koexistierenden Zustände von Gas-Flüssigkeit und der Dampfdruckkurve ergibt. Die Übereinstimmung ist besonders in der Nähe des normalen Siedepunkts recht befriedigend.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München im April 1937 begonnen und im Juli 1939 abgeschlossen. Der Firma Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelkreuth bei München, sind wir für die laufende Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet. Sie lieferte kostenlos erhebliche Mengen flüssiger Luft und gewährte dem einen von uns (Konnertz) ein Stipendium, durch das die Arbeit ermöglicht wurde. Hrn. Prof. F. Rossini vom National Bureau of Standards in Washington danken wir vielmals für Literaturnachweise von während des Krieges erschienenen amerikanischen Arbeiten.

[12] T. M. Powell u. W. F. Giauque, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2366 [1939].

[13] G. H. Hanson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42**, 959 [1946]. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse in Grad Fahrenheit und British thermal units pro Pfund Propylen angegeben. Die Fahrenheit-Grade wurden auf abs. Temperatur mit $T = 0{,}5555\,(F + 459{,}69)$ umgerechnet, die britischen Wärmeeinheiten auf cal/Mol durch Multiplikation mit 23,396.

[14] W. E. Vaughan u. N. R. Graves, Ind. Engng. Chem. **32**, 1252 [1940].

Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen

Von Hermann Schüler, Adalbert Woeldike und Lieselotte Reinebeck

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **4 a**, 124—130 [1949]; eingegangen am 9. September 1948)

G. N. Lewis und M. Kasha haben eine Deutung des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen gegeben. Sie vertreten die Auffassung, daß das Goldsteinsche „Vorspektrum" auf einen Triplettzustand des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist, während das sog. „Hauptspektrum" Ionen des Gesamtmoleküls zugeschrieben wird.

In dieser Arbeit wird bei einigen Benzolderivaten die schon früher erwähnte auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und einem bestimmten Emissionsleuchten in der Glimmentladung eingehend beschrieben. Dieses Emissionsleuchten entsteht durch Zerfall angeregter Moleküle, bei denen eines der Molekülbruchstücke angeregt zurückbleibt und leuchtet. Damit werden bei diesen Substanzen die Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase mit Prozessen an isolierten Molekülen in der Gasphase in Verbindung gebracht und auf das Leuchten von *Molekülbruchstücken* (freie Radikale) zurückgeführt.

Obwohl sich seit mehr als 50 Jahren experimentelle Untersuchungen mit dem Problem des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen befaßt haben, ist es bisher nicht gelungen, eine geschlossene Deutung zu geben, die allen Befunden gerecht wird. In den letzten Jahren haben G. N. Lewis und M. Kasha[1] in eingehender Arbeit den Versuch unternommen, das Phosphoreszenzphänomen durch die Annahme von Triplett-Termen zu erklären. Umfangreiches Beobachtungsmaterial wird als Stütze der Hypothese angeführt.

[1] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; ebenda **67**, 994 [1945].

Es soll nun gezeigt werden, daß man auf Grund neuer experimenteller Beobachtungen, die mit Hilfe der Elektronenstoß-Anregung in der Glimmentladung[2] gewonnen wurden, andere Hinweise für den Mechanismus der Phosphoreszenz organischer Substanzen erhält. Dies wird zunächst nur bei einigen einfachen Benzolderivaten gezeigt, so daß noch die Frage offen bleibt, ob die im folgenden beschriebene Anschauung nur auf einen Teil der Phosphoreszenz beschränkt ist, oder ob sie allgemeine Gültigkeit besitzt.

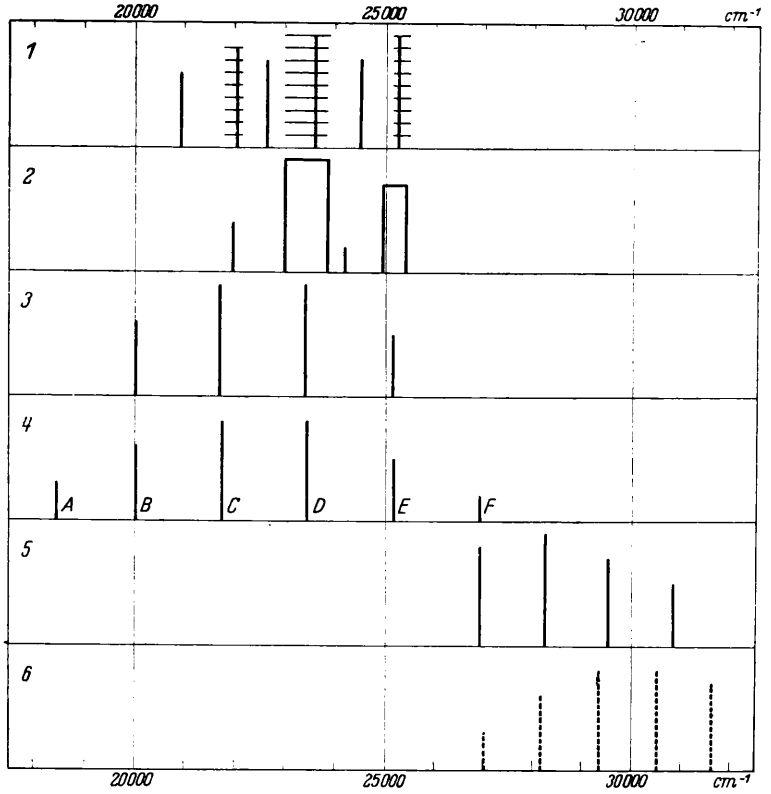
Die Schwierigkeit, in die eigentlichen molekular-physikalischen Vorgänge des Phosphoreszenzphänomens einzudringen, besteht wohl darin, daß die Einflüsse der Nachbarkräfte der festen Phase zunächst nicht abzuschätzen sind. Diese werden die ursprüngliche Erscheinung verwischen und dadurch die Deutung erschweren. So ist ja bekannt[3], daß Änderungen in den Spektren auftreten, je nachdem, ob man die Phosphoreszenz von reinen Substanzen oder von Lösungen in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen untersucht. Um die Einflüsse der Nachbarkräfte beurteilen zu können, ist es notwendig, physikalische Erscheinungen an isolierten Molekülen (Gasphase) zu suchen, die mit der Phosphoreszenz (feste Phase) so auffallende Ähnlichkeit zeigen, daß innere Zusammenhänge angenommen werden müssen.

In der Tat konnte nun bei der Untersuchung der Emissionsspektren in der Glimmentladung (bei Elektronenstoß-Anregung) ein Effekt beobachtet werden, der eine solche Parallele mit dem Phosphoreszenzleuchten erkennen läßt[4,5].

[2] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941]; vgl. auch Anm. 4 u. 5.
[3] A. Kronenberger, Z. Physik **63**, 494 [1930].
[4] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].
[5] H. Schüler u. A. Woeldike, Z. Naturforschg. **1**, 214 [1946].
* Abb. 2, 3, 5 u. 7 s. Tafel S. 128a, b.

1. Das „blaue" Spektrum

In der Glimmentladung tritt bei einer Reihe von Monoderivaten des Benzols mit den Substituenten $-CH_3$ (Toluol), $-C_2H_5$ (Äthylbenzol), $-C_3H_7$ (Propylbenzol in *n*- und *iso*-Stellung),



1 Phosphoreszenz in 0.05-*n*. Alkohollösung bei 90° K, nach A. Kronenberger[3]
2 Phosphoreszenz in EPA bei 90° K, nach Lewis und Kasha[1]
3 Tesla-Luminiszenz nach McVicker und Mitarbb.[7]
4 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woeldike[4]
5 Absorption in Dampfphase nach Almasy[11]
6 Absorption in Hexanlösung nach Ségal[8]

Abb. 1. Benzaldehyd. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur *innerhalb* eines Spektrums möglich. Dasselbe gilt für die Abb. 4, 6 u. 8.

—CHO (Benzaldehyd), —COOH (Benzoesäure), $-CH_2OH$ (Benzylalkohol), $-(CH_2)_2Cl$ (Phenyläthylchlorid), $-(CH_2)_3Cl$ (Phenylpropylchlorid) außer den arteigenen Spektren ein allen Substanzen *gemeinsames*, identisches Spektrum (das „blaue" Spektrum) auf (vgl. Abb. 3, b, c, d).* Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß dieser Befund nicht durch eine gemeinsame Verunreinigung vorgetäuscht sein kann. In den erwähnten

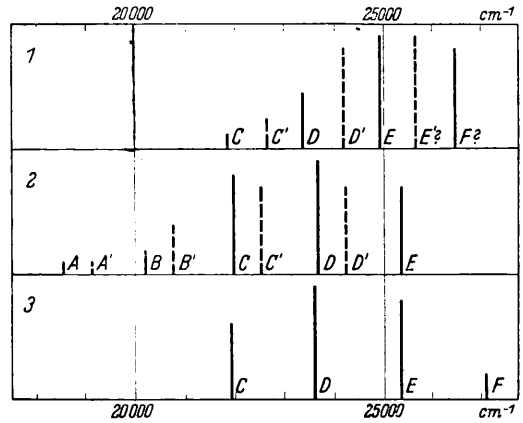
Arbeiten haben zwei der Verf. eingehend dargelegt, daß es sich hier um das Leuchten des allen Substanzen gemeinsamen Bruchstückes, des Phenylrestes (C_6H_5), handelt. Aus den experimentellen Entladungsbedingungen muß geschlossen werden, daß ein Zerfall des Moleküls im angeregten Zustand vorliegt, bei dem der Phenylrest angeregt zurückbleibt. Das einzige, worin sich die erwähnten Monoderivate in bezug auf dieses identische Spektrum voneinander unterscheiden, ist seine Intensität.

Dieses „blaue" Spektrum findet sich nun in bezug auf Lage und Charakter in der Phosphoreszenz als sog. „Vorspektrum" (Goldstein[6]) wieder. Als Beispiel für die eindrucksvolle Übereinstimmung sei zunächst der Benzaldehyd (s. Abb. 1) angeführt, und zwar sowohl als Phosphoreszenz (in Alkohol[3] und in EPA[1, 6a]), als auch als Emission in der Gasphase (in Tesla-Luminiszenz[7] und Elektronenstoß-Anregung in der Glimmentladung[4]).

In Abb. 2 ist dieses „blaue" Spektrum der Emission wiedergegeben*. Die Differenzen zwischen den einzelnen Hauptbanden sind $\Delta\nu = 1743$, 1731, 1704, 1692, 1610 cm^{-1}. (Als Substanz wurde hier Isopropylbenzol benutzt.) Die Bandenkante F der Abb. 1 [4] ist in Abb. 2 nicht enthalten, weil hier der Glasspektrograph die Aufnahme im nahen Ultraviolett erschwerte. Die Gruppe F ist aber bei den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen immer festgestellt worden.

Dieses „blaue" Spektrum mit seinen typischen Bandengruppen ist in der Gasphase der Emission für alle erwähnten Monoderivate *identisch*, während beim „Vorspektrum" von Goldstein (in der Phosphoreszenz) immer die *Ähnlichkeit* der Spektren untereinander betont wird. Es ist verständlich, daß die isolierten Moleküle im Gasraum das gleiche Spektrum zeigen, und daß in der festen Phase der Phosphoreszenz infolge der Störungen durch Nachbarmoleküle die Spektren voneinander abweichen.

Eine Erweiterung dieses Zerfallsprozesses tritt nun ein, wenn man zu Diderivaten des Benzols übergeht. Das *p*-Xylol ($CH_3—C_6H_4—CH_3$) zeigt auch ein „blaues" Zerfallsspektrum mit dem typischen Bandencharakter, das aber gegenüber dem der Monoderivate etwas verschoben ist. Eine Verschiebung sollte man auch erwarten, denn hier leuchtet nicht der Phenylrest (C_6H_5), sondern das Bruchstück $CH_3—C_6H_4$. Die Ähnlichkeit mit dem „blauen" Spektrum der Monoderivate läßt der Vergleich der Spektren d und e der Abb. 3 erkennen. Den Beweis, daß hier auch ein Zerfallsspektrum vorliegt, bildet der Befund am *p*-Toluylaldehyd ($CH_3—C_6H_4—CHO$), wo nach Abtrennung der CHO-Gruppe das gleiche Molekülbruchstück angeregt zurückbleibt und ein dem *p*-Xylol



1 Phosphoreszenz in Alkohollösung ~ 1 : 3000 bei 90°K nach A. Kronenberger[3]
2 Phosphoreszenz bei 90°K nach A. Kronenberger[3]
3 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woeldike[4]

Abb. 4. *p*-Xylol. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur *innerhalb* eines Spektrums möglich. In 3 (Emissionsleuchten) sind die Banden A und B nicht eingetragen, da die Platte nur im Violetten empfindlich war; sie sind aber visuell beobachtet worden.

identisches Spektrum liefert. In der Abb. 4 ist nun für *p*-Xylol der Vergleich mit den Phosphoreszenzbefunden durchgeführt. Auch hier fällt die Übereinstimmung mit dem Phosphoreszenzleuchten auf. In Abb. 4 ist dieselbe Bezeichnung der Bandengruppen angegeben, wie bei Kronenberger[3].

Einen weiteren Einblick in die Vorgänge des Zerfalls geben nun Beobachtungen am Acetophenon ($C_6H_5—CO—CH_3$) und Benzophenon ($C_6H_5—CO—C_6H_5$). Beide Substanzen zeigen

[6] E. Goldstein, Physik. Z. **11**, 430 [1910]; **12**, 614 [1911]; **13**, 577 [1912].

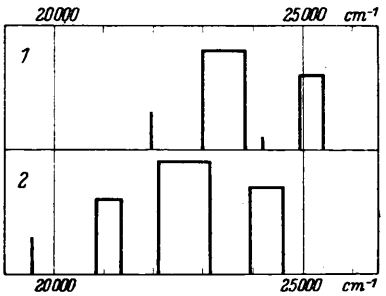
[6a] EPA bedeutet: 5 Vol.-Einheiten Äther + 5 Vol.-Einheiten Isopentan + 2 Vol.-Einheiten Äthylalkohol.

[7] W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, J. chem. Soc. [London] **123**, 2147 [1923]; **125**, 1743 [1924].

[8] J. Ségal, Thèse Paris, 1933.

* Die Abb. 2, 3 und 7 sind der früheren Arbeit über Zerfallsspektren[4] entnommen.

ein im Rahmen der Meßgenauigkeit identisches Spektrum, das im gleichen Spektralbereich liegt wie das „blaue" Spektrum der Monoderivate. Die äußeren Merkmale dieses Spektrums (Abb. 5) sind vier sehr diffuse, breite Banden, deren Schwerpunkte auch ähnliche Abstände haben wie das „blaue" Spektrum der Monoderivate.** Die Differenzen sind hier $\Delta\nu = 1639, 1605, 1665\ cm^{-1}$. (Die Maxima sind wegen ihrer großen Breite nicht leicht festzulegen. Eindrucksvoller ist die Übereinstimmung mit dem „blauen" Spektrum der Monoderivate, wenn man durch Aufeinanderlegen der entsprechenden Platten die Banden vergleicht.) Die Differenzierung dieses Spektrums gegenüber



1 Benzaldehyd, Phosphoreszenz in EPA bei 90° K nach Lewis und Kasha[1]

2 Benzophenon, Phosphoreszenz in EPA bei 90° K nach Lewis und Kasha[1]

Abb. 6. Phosphoreszenz. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur *innerhalb* eines Spektrums möglich.

den Monoderivaten einerseits und die Identität (innerhalb der Meßgenauigkeit) für Acetophenon und Benzophenon andrerseits legen den Schluß nahe, daß es sich hier um einen Zerfall handelt, bei dem das Bruckstück C_6H_5—CO angeregt zurückbleibt.

Dieser Befund deutet darauf hin, daß der Zerfallsprozeß nicht in jedem Fall zu einer Abtrennung des Gesamtsubstituenten vom Ringe führt; denn beim Acetophenon wird die CH_3-Gruppe entfernt und nicht der gesamte Substituent CO—CH_3. Man wird sich daher bei komplizierteren Molekülen erst davon überzeugen müssen, an welcher Stelle des Moleküls der Bruch erfolgt.

Was nun die Phosphoreszenz von Acetophenon und Benzophenon anbetrifft, so ist nach den Angaben von Lewis und Kasha[1] (1944; s. Platte I, 11 und 12) ein unmittelbarer Vergleich zwischen Benzophenon und Benzaldehyd möglich. In Abb. 6 sind diese Angaben noch einmal schematisch dargestellt. Beide Phosphoreszenzspektren liegen im gleichen Spektralbereich und bestehen aus den typischen, etwa äquidistanten Bandengruppen, die nur etwas gegeneinander verschoben sind. Bei beiden treten Differenzen von der Größenordnung von $1600\ cm^{-1}$ auf. Der Vergleich zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und der Emission bei Elektronenstoß-Anregung von Benzophenon legt auch hier nahe, daß die gleiche physikalische Erscheinung beide Befunde bedingt.

2. Das „grüne" Spektrum

Bei der Phosphoreszenz verschwindet nun im allgemeinen bei längerer Bestrahlung das „Vorspektrum" (blaues Spektrum), und es tritt ein neues Spektrum, das sog. „Hauptspektrum" auf, das einen ganz anderen Charakter hat. Es besteht aus schmalen, kannelierten Banden, deren violettes Ende schärfer abschneidet. Ein Spektrum mit dem gleichen Charakter wird nun auch bei den Untersuchungen in der Glimmentladung gefunden. Es wird beobachtet bei Monoderivaten des Benzols mit den Substituenten $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ (*n*-Stellung), $-CH_2OH$, $-(CH_2)_2Cl$, $-(CH_2)_3Cl$. Auch dieses Spektrum, das wegen seiner Lage als „grünes" Spektrum bezeichnet wird, ist für alle diese Monoderivate identisch[4]. Das „grüne" Spektrum ist am Beispiel des Toluols in Abb. 7a wiedergegeben. Ferner ist in Abb. 3 a—c die Übereinstimmung dieser Spektren bei Toluol, Äthylbenzol und *n*-Propylbenzol zu erkennen. (In Abb. 3 sind Aufnahmen mit etwas kleinerer Dispersion als in Abb. 7 wiedergegeben.) Bei diesen Substanzen muß also noch mit einem zweiten Zerfallsspektrum gerechnet werden. Über eine mögliche Deutung wird noch weiter unten zu sprechen sein.

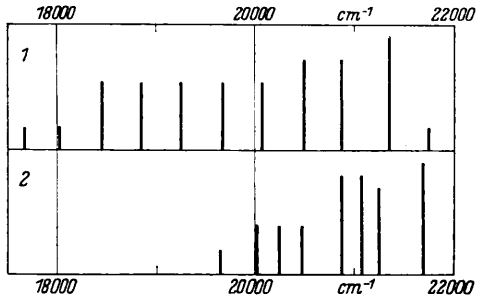
Ein Vergleich dieses „grünen" Zerfallsspektrums bei den Monoderivaten mit den „Hauptspektren" der Phosphoreszenz kann nicht durchgeführt werden, weil hier genauere Angaben für die Phosphoreszenz fehlen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Xylolen. Auch hier wird außer dem „blauen" noch ein „grünes" Zerfallsspektrum in Emission beobachtet, und zwar sind, wie zu erwarten, je nach der Stellung der beiden Substituenten zueinander (*p*-, *m*- und *o*-Stellung) auch in der Glimment-

** Die Aufnahme ist einer früheren Arbeit[2] entnommen, wo sie in anderem Zusammenhang diskutiert wurde.

ladung (in der Gasphase) die Spektren gegeneinander verschoben[4] (s. Abb. 7 b, c, d).

Ein Vergleich dieses *p*-Xylol-Spektrums mit dem entsprechenden „Hauptspektrum" der Phosphoreszenz ist in Abb. 8 durchgeführt. Der Vergleich ist schwieriger als beim „blauen" Spektrum, denn das „grüne" besitzt keine so ausgeprägte Struktur. Wesentlich ist zunächst, daß bei beiden Beobachtungsmethoden die beiden Spektren im gleichen Gebiet liegen und daß in beiden Fällen die violette Seite Kantencharakter hat (in Abb. 8 sind wieder nur die Hauptintensitäten eingetragen).



1 Phosphoreszenz „Hauptspektrum" nach Tomaschek[9] und Fischer[10]
2 Emissionsleuchten bei Elektronenstoß-Anregung nach Schüler und Woeldike[4]

Abb. 8. *p*-Xylol. Durch die Höhe der einzelnen Linien wird ein ungefähres Maß für die Intensität gegeben. Ein Vergleich der Intensitäten ist aber nur *innerhalb* eines Spektrums möglich.

3. Über das verschiedene Auftreten von „Grün" und „Blau"

Wie schon erwähnt, unterscheidet man in der Phosphoreszenz im allgemeinen das „Vorspektrum" (blau) und das „Hauptspektrum" (grün) dadurch, daß das erstere unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung erscheint, bei längerer Einwirkung der anregenden Strahlung aber dem „Hauptspektrum" Platz macht. Die Eigenschaft, das „Hauptspektrum" zu emittieren, geht nach Unterbrechung der Bestrahlung mehr oder weniger schnell verloren, und das „Vorspektrum" tritt wieder in Erscheinung. Die beiden Spektren stehen also miteinander in irgendeinem Zusammenhang.

Auch in der Gasphase sind solche Zusammenhänge bei dem Auftreten der „grünen" und „blauen" Zerfallsspektren zu beobachten. So konnte z. B. am *n*-Propylbenzol gezeigt werden[4], daß bei geringem Druck das „grüne", bei höherem Dampfdruck der Substanz aber das „blaue" Spektrum erscheint, und zwar konnte durch Druckänderung das Auftreten der Spektren beliebig variiert werden. (Abb. 3 zeigt bei den Spektren b und c einen mittleren Druck, bei dem beide Arten von Spektren zu erkennen sind.) Was in der Phosphoreszenz durch längere Bestrahlungsdauer bzw. Unterbrechung der anregenden Strahlung erreicht wird, nämlich die Umwandlung der beiden Arten von Spektren, wird in der Glimmentladung durch Änderung des Druckes ermöglicht.

Eine weitere Parallele hierzu bildet der Befund am Benzaldehyd. In der Phosphoreszenz ist bekannt, daß beim Benzaldehyd auch bei längerer Bestrahlung das „blaue Vorspektrum" *nicht* verschwindet. Es existiert kein weiteres Spektrum. — In der Glimmentladung konnte auch bisher neben dem besonders intensiven „blauen" Spektrum *kein* „grünes" Spektrum festgestellt werden.

4. Absorptions-Zerfall

Die Befunde am Benzaldehyd weisen noch in eine andere Richtung. Wenn man die Absorption des Benzaldehyddampfes untersucht, dann beobachtet man eine recht schwache Bandenabsorption, die bei λ 3713 Å beginnt und nach violett verläuft[11]. Die erste genannte Bandengruppe liegt an der gleichen Stelle wie die F-Bande des „blauen" Zerfallsspektrums in Emission (s. Abb. 1 [4] und [5]). Durch besondere Versuche ist festgestellt worden, daß auch Einzelheiten in der Umgebung dieser Bande in Emission und Absorption in der Gasphase übereinstimmen. Die Menge dieser Zerfallsprodukte bei Absorption im Dampf liegt in der Größenordnung von 1% und weniger, je nachdem, welchen Wert des Absorptionskoeffizienten (1000 oder höher) man für einen solchen Übergang ansetzt.

Auch in der Absorption in Lösungen scheinen die Molekülbruchstücke C_6H_5 zu existieren, denn die dort beobachteten Maxima[5, 11] zeigen, wie Abb. 1 [5] und [6] erkennen läßt, einen der Absorption in der Gasphase entsprechenden Verlauf. Die Absorptionsmaxima, die sehr schwach herauskom-

[9] P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Hb. d. Experimentalphysik, Bd. 23, Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.

[10] O. Fischer, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **6**, 305 [1908].

[11] F. Almasy, J. Chim. physique **30**, 528 [1933].

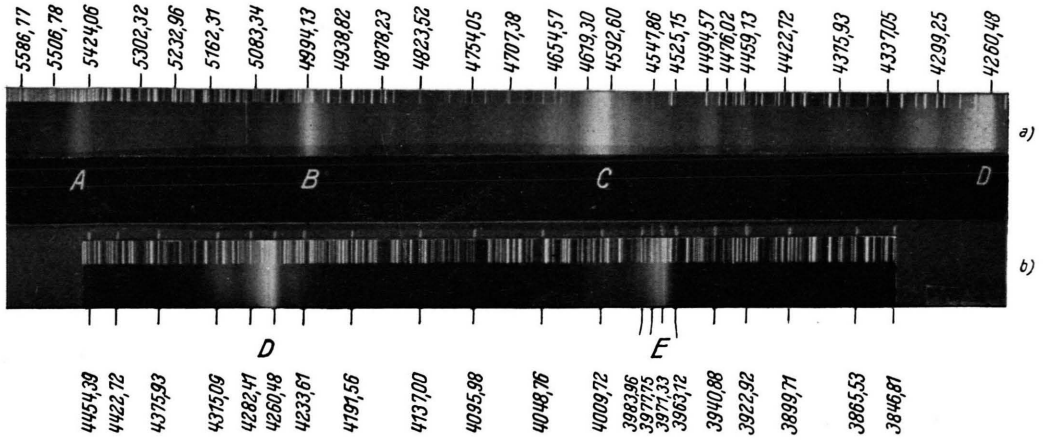


Abb. 2. „Blaues" Spektrum der Monoderivate des Benzols (Aufnahme einer Entladung mit Isopropylbenzol). Dreiprismenapparat Zeiß-Försterling, Kamera $f = 84$ cm, Belichtungszeit: $a = 90$ Min., $b = 120$ Min. Vergleichsspektrum: Eisenbogen. Die in der Abb. angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisen-Vergleichsspektrums.

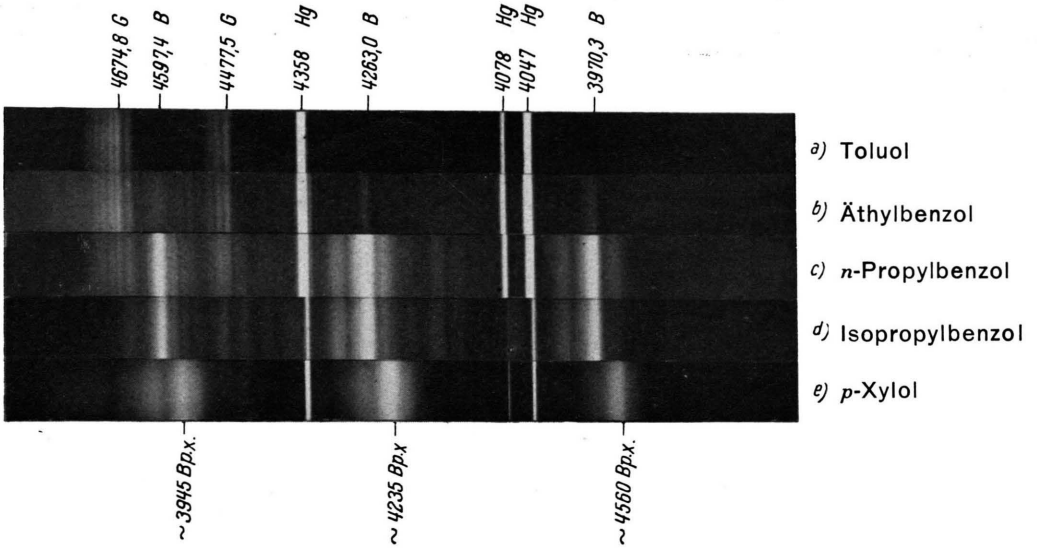


Abb. 3. „Blaues" und „grünes" Zerfallsspektrum. Die Aufnahmen sind mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen auf einer UV-Platte (daher keine Schwärzung im Grünen) aufgenommen und in 4,9-facher Vergr. wiedergegeben. Vergleichsspektrum: Hg-Bogen.

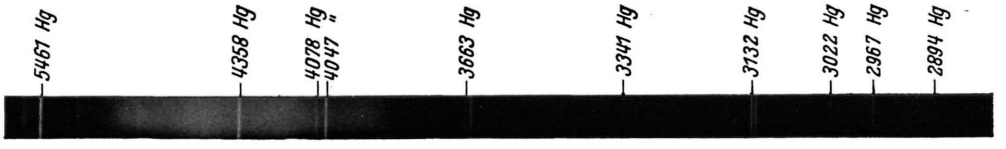
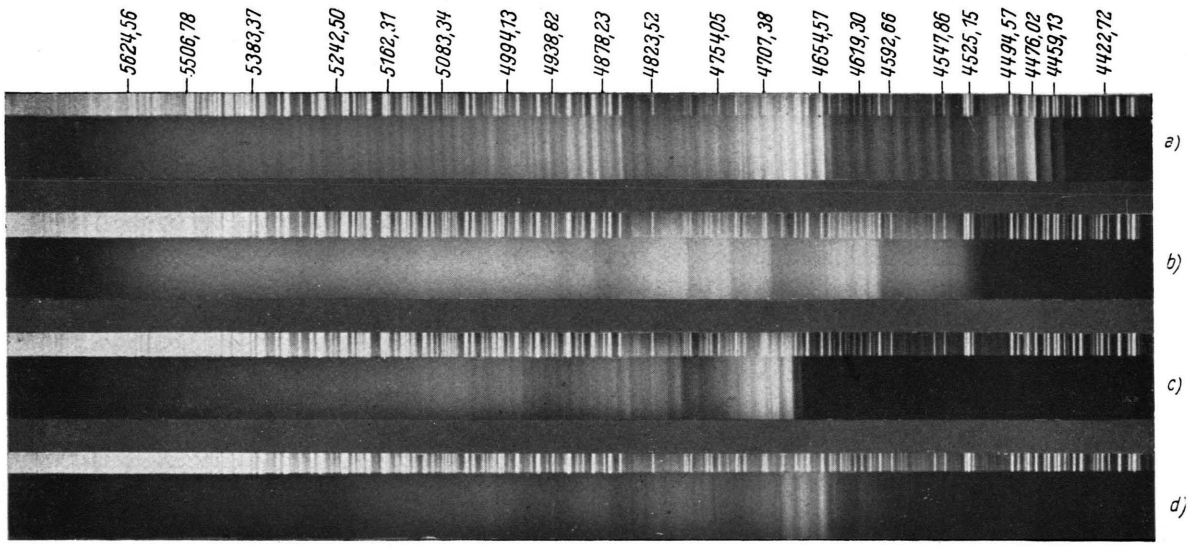


Abb. 5. Emissionsspektrum des Acetophenons mit Hg-Spektrum als Vergleich.



a) Toluol, 6 mA, 180 min b) *p*-Xylol, 6 mA, 50 min c) *o*-Xylol, 6 mA, 90 min d) *m*-Xylol, 6 mA, 150 min

Abb. 7. „Grüne" Zerfallsspektren. Die Spektren sind mit dem Dreiprismenspektrographen Zeiß-Försterling, Kamera $f = 27$ cm, aufgenommen und in 6-facher Vergrößerung wiedergegeben. Als Vergleichsspektrum ist das Eisenspektrum mitaufgenommen worden. H_2 als Trägergas. Die in der Abb. angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisen-Vergleichsspektrums.

H. Kallweit, Mischkristalle des Systems $CaCO_3$-$SrCO_3$, mit der Emaniermethode untersucht (S. 140)

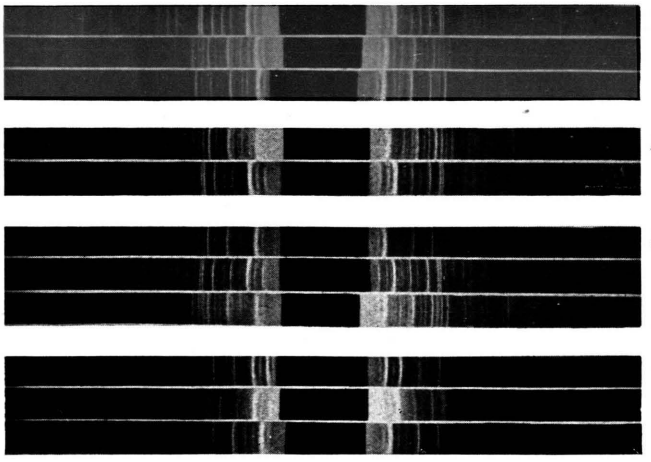


Abb. 1. a: $CaCO_3$ hexagonal (Calcit); b: $CaCO_3$ rhombisch (Aragonit); c: $SrCO_3$ rhombisch (Strontianit).

Abb. 2. a: (Ca, Sr) CO_3 70/30 Mol-%, rhombisch gefällt; b: 2a auf 650° vorerhitzt: hexagonal.

Abb. 3. a: (Ca, Sr) CO_3 30/70 Mol-% rhombisch gefällt; b: 3a auf 900° erhitzt: hexagonal; c: 3a auf 900°, dann auf 600° erhitzt: wieder rhombisch.

Abb. 4. (Ca, Sr) CO_3 30/70 Mol-%. a: das Oxalat; b: im Vakuum bei 590° zu Carbonat zersetzt: hexagonal; c: 4a an Luft bei 560° in Carbonat umgewandelt: rhombisch.

men, können noch von einem Kontinuum überlagert sein, so daß die dort angegebenen Werte von Absorptionskoeffizienten von 9—13 (Ségal) bzw. 14—30 (Almasy), beide in Hexan-Lösung, vielleicht noch zu hoch sind; aber bereits diese Werte sprechen für eine geringe Menge von Molekülbruchstücken in der Lösung.

Auch bei *p*-Toluylaldehyd erscheint in der Gasphase eine schwache Bandenabsorption, deren langwelligste Bande wieder genau mit der kurzwelligsten Bande des Zerfallsspektrums der Emission zusammenfällt.

Diese Übereinstimmung zwischen der Absorption und den Zerfallsspektren der Emission wurde bisher nur bei diesen beiden Aldehyden festgestellt.

Der Zusammenhang zwischen den erwähnten Zerfallsprozessen in der Absorption und den Befunden der Emission ist hier nur vollständigkeitshalber angedeutet; er soll später an anderer Stelle eingehender diskutiert werden. Auf jeden Fall handelt es sich hier nicht um eine thermische Zerfallserscheinung, sondern um einen Zerfall unter Einwirkung von Licht.

5. Diskussion

In der vorliegenden Darstellung sind Unterlagen dafür gegeben worden, daß zwischen den Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase und den Befunden der Emission in der Glimmentladung in der Gasphase auffallende Übereinstimmungen bestehen. Es ist gezeigt worden, daß 1. das „Vorspektrum" dem „blauen" Zerfallsleuchten, 2. das „Hauptspektrum" dem „grünen" Zerfallsleuchten entspricht, und daß man 3. die in der Phosphoreszenz mögliche Umwandlung der beiden Arten von Spektren ineinander in der Druckumwandlung bei der Emission ebenfalls wieder findet. Die Formulierung des Begriffes der „Zerfallsspektren" ist schon früher[4,5] erfolgt auf Grund identischer Spektren, die bei einer Reihe von Substanzen auftreten. Damit ist den Phosphoreszenzphänomenen — zunächst bei den besprochenen Substanzen — eine andere Deutung gegeben worden, als es bei Lewis und Kasha[1] geschehen ist. Während diese Autoren in den sog. „Vorspektren" (mit den charakteristischen Bandengruppen) Triplett-Singulett-Übergänge des Gesamtmoleküls sehen und die „Hauptspektren" als Ionenspektren der Gesamtmoleküle deuten, werden hier beide Arten von Spektren Molekülbruchstücken zugeschrieben. Die von Lewis und Kasha hinzugenommene Tatsache des Auftretens von Paramagnetismus gleichzeitig mit dem Erscheinen der „Vorspektren", deren Ursache sie im Triplett-Term sehen, verursacht bei der vorliegenden Deutung auch keine Schwierigkeiten. Hier läßt sich der Paramagnetismus auf das Elektron zurückführen, das bei der Abtrennung des Substituenten als unpaariges Außenelektron am Ring zurückbleibt.

Der Vorteil der vorliegenden Beweisführung scheint darin zu liegen, daß man auf Erscheinungen an isolierten Molekülen in der Gasphase zurückgreifen kann, bei denen keine Störungen durch die Nachbarkräfte vorhanden sind. Die hier gegebene Deutung gibt darüber hinaus die Möglichkeit, einen Einblick zu gewinnen in die Wirkung von Nachbarmolekülen in der festen Phase.

Nachdem man nun das „blaue" sowie das „grüne" Spektrum und damit die „Vor-" und „Hauptspektren" der Phosphoreszenz als Leuchten von Molekülbruchstücken gedeutet hat, erhebt sich jetzt die Frage nach der Ursache des Auftretens zweier verschiedener Zerfallsspektren bei ein und demselben Molekülbruchstück. Die Beantwortung dieser Frage ist schwierig, weil man bei vielatomigen Molekülen nicht wie bei zweiatomigen aus der Bandenanalyse eindeutig den Träger des Spektrums ermitteln kann. Man kann lediglich aus der Lage des Spektrums und dem Schwingungscharakter durch Vergleich mit dem Verhalten ähnlicher Moleküle Anhaltspunkte dafür gewinnen. Diese werden stets nur als Hinweise für eine mögliche Deutung zu gelten haben. So mögen auch die im folgenden gegebenen Betrachtungen aufgefaßt und zur Diskussion gestellt werden.

Über das Molekülbruchstück (C_6H_5), das das „blaue" Zerfallsleuchten der Monoderivate liefert, kann man auf Grund des mitgeteilten Beobachtungsmaterials am Benzaldehyd das in Abb. 9 gegebene Termschema aufstellen. Dieses Termschema ist deswegen so einfach, weil — wie die Aufnahmen zeigen — nur die eine Schwingung von 1600—1700 cm^{-1} (Emission) bzw. 1300 cm^{-1} (Absorption) das Spektrum beherrscht. Das Aussehen dieses Spektrums unterscheidet sich grundsätzlich von dem Spektrum des Benzols und seiner Derivate, wenn eines der 6π-Elektronen des Ringes angeregt wird. Es scheint daher unwahrscheinlich, daß beim „blauen" Spektrum eine Anregung eines der 6π-Elektronen des Phenyl-

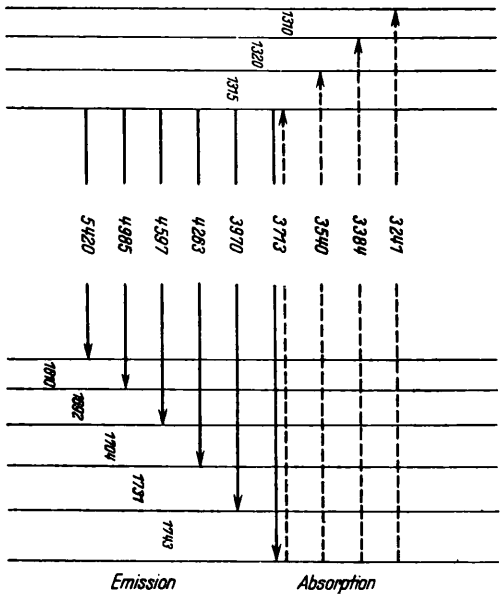
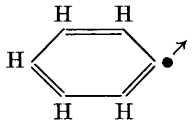


Abb. 9. Termschema des blauen Leuchtens beim Benzaldehyd.

restes vorliegt. Wenn man nun nach einer anderen Anregung sucht, so ergibt sich die Möglichkeit, daß beim Zerfallsprozeß die Abtrennung des Substituenten vom Ringe derart erfolgt, daß zwei neutrale Bruchstücke entstehen und daß gleichzeitig das zum Ringe gehörige Bindungselektron (Außenelektron des Ringes) angeregt wird.



Es sei noch darauf hingewiesen, daß die C=C-Schwingung in der Größenordnung von 1600 cm^{-1} angegeben wird.

Das „grüne" Spektrum des Phenylrestes, das in seiner ganzen Erscheinung stark an die Ringanregung von Benzol und Benzolderivaten erinnert, deutet auf eine Anregung eines der π-Elektronen hin. Wenn man nun dazu die experimentellen Ergebnisse von Lewis und Kasha[1] hinzunimmt, die das „grüne" Hauptspektrum der Phosphoreszenz als Ionenspektrum deuten, so liegt die Annahme nahe, daß es sich auch bei der Entstehung des „grünen" Zerfallsspektrums um eine Ionenbildung handelt, die sich allerdings nicht, wie bei Lewis und Kasha, auf das Gesamtmolekül, sondern nur auf das Molekülbruchstück bezieht, wobei es sich auch um negative Ionen handeln kann.

Für eine solche Deutung der Anregung beim „blauen" und „grünen" Zerfallsspektrum (Anregung des Außenelektrons bzw. Anregung eines π-Elektrons) sprechen auch die Befunde beim Übergang von den Monoderivaten zu den Xylolen.

Wenn man vom „grünen" Leuchten des C_6H_5 bei den Monoderivaten zum „grünen" Leuchten des Bruchstückes $CH_3—C_6H_4$ bei den Xylolen übergeht, so erscheint das letztere nach *Rot* verschoben (Abb. 7), ebenso wie es bei der Ringanregung beim Übergang von Benzol zu den Monoderivaten bekannt ist. Beim „blauen" Leuchten dagegen ruft der Einbau der CH_3-Gruppe in das Molekülbruchstück eine *Violett*-Verschiebung hervor (Abb. 3).

Abschließend muß gesagt werden, daß sich die Beweisführung der neuen Deutung der Phosphoreszenz durch Molekülbruchstücke zunächst nur auf einfache aromatische Verbindungen stützt. Für kompliziertere Moleküle, bei denen schon Angaben über die Phosphoreszenz vorliegen, muß die Emissionsspektroskpie erst Anhaltspunkte dafür geben, mit welchen Zerfallsprozessen man überhaupt zu rechnen hat, denn bereits der Befund am Acetophenon zeigt, daß man es nicht immer mit einer Abtrennung zu tun hat, die direkt am Ring erfolgt.

Das Schrödinger-Wellenfeld

Von Gottfried Falk und Hans Marschall
Aus dem Institut für Struktur der Materie, Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 4a, 131—136 [1949]; eingegangen am 4. September 1948)

Es ist im allgemeinen nicht üblich, die Schrödinger-Theorie unter dem Gesichtspunkt einer *Feldtheorie* zu betrachten. Dies soll im folgenden geschehen. Insbesondere sei dabei das Ziel, die in der Theorie der Wellenfelder formulierten *Erhaltungssätze* für den speziellen Fall des Schrödinger-Feldes zu untersuchen.

I. Die Erhaltungssätze im Formalismus der Wellenfeldertheorie

Die Schrödinger-Gleichung kann als nichtrelativistischer Grenzfall eines durch die beiden Feldskalare $\psi(\mathfrak{r},t)$ und $\psi^*(\mathfrak{r},t)$ beschriebenen Wellenfeldes aus dem allgemeinen Formalismus der Theorie der Wellenfelder hergeleitet werden[1]. Bei bekannter Lagrange-Funktion $L = L(\psi, \partial\psi/\partial x_\nu)$ bzw. Lagrange-Dichte $\Lambda = \Lambda(\psi, \partial\psi/\partial x_\nu)$ des Wellenfeldes — dabei steht $\partial\psi/\partial x_\nu$ für die Ableitungen nach den Raumkoordinaten x_1, x_2, x_3 und nach $x_4 = i\,c\,t$ — gewinnt man die Wellengleichung aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L\, dx_4 = \delta \int \left(\int \Lambda\, d\tau \right) dx_4 = \delta \int \Lambda\, d\omega = 0,$$

dem die Feldgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda}{\partial \psi} - \sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial (\partial\psi/\partial x_\nu)} \right) &= 0, \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial \psi^*} - \sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial (\partial\psi^*/\partial x_\nu)} \right) &= 0 \end{aligned} \tag{1}$$

äquivalent sind. Die Einführung der Koordinate $i\,c\,t$ kann rein formal verstanden werden, ohne daß relativistische Vorstellungen damit verknüpft zu sein brauchen. Wird Invarianz von $\int \Lambda\, d\omega$ gegenüber infinitesimalen Raum-Zeit-Transformationen gefordert, dann muß

$$\sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = 0, \qquad \sum_{\lambda=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} (M_{\mu\nu,\lambda}) = 0 \tag{2}$$

gelten, wobei

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \Lambda \delta_{\mu\nu} \\ &\quad - \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} \frac{\partial \Lambda}{\partial (\partial\psi/\partial x_\nu)} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \frac{\partial \Lambda}{\partial (\partial\psi^*/\partial x_\nu)} \right\}, \\ M_{\mu\nu,\lambda} &= x_\mu T_{\nu\lambda} - x_\nu T_{\mu\lambda} = -M_{\nu\mu,\lambda}. \end{aligned} \tag{3}$$

Die Gln. (2) drücken gewisse Erhaltungssätze aus. Schreiben wir nämlich das Verschwinden der Divergenz des *kanonischen Tensors* $T_{\mu\nu}$ in der Form

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{3} \frac{\partial T_{kl}}{\partial x_l} + \frac{1}{i\,c} \frac{\partial T_{k4}}{\partial t} &= 0, \\ \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial T_{4k}}{\partial x_k} + \frac{1}{i\,c} \frac{\partial T_{44}}{\partial t} &= 0, \end{aligned} \tag{4}$$

dann können diese Gln. als die Erhaltungssätze des Impulses und der Energie gedeutet werden. Mit

$$g_k = \frac{1}{i\,c} T_{k4}, \quad S_k = -i\,c\,T_{4k}, \quad X = -T_{44} \tag{5}$$

lauten sie

$$\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{T} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = 0. \tag{6}$$

Dabei definieren $\mathfrak{g}$ die *Impulsdichte*, $\mathfrak{T}$ den *Spannungstensor*, X die *Energiedichte* und $\mathfrak{S}$ die *Energiestromdichte*, alle Größen im Sinne der Kontinuumsmechanik verstanden. Damit ist die Gesamtenergie E des Wellenfeldes durch $E = \int X\, d\tau$ gegeben.

Nun gelangen wir leicht zum *Drehimpulssatz*. Laufen die Indices $\mu\nu$ in $M_{\mu\nu,4}$ von $1 \ldots 3$, dann gilt nach (2) und (4)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{r} \times \mathfrak{g}) + \operatorname{div} \mathfrak{M} = 0, \tag{7}$$

d. h. der Gesamtdrehimpuls $\int (\mathfrak{r} \times \mathfrak{g})\, d\tau$ ist wegen des bei der Integration verschwindenden zweiten Terms zeitlich konstant. Übrigens folgt durch Einsetzen von (3) in (2)

[1] Siehe z. B. Heisenberg-Pauli, Z. Physik **56**, 1 [1929]; G. Wentzel, Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder, Deuticke 1943.

$$\sum_{\lambda=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \{x_k T_{l\lambda} - x_l T_{k\lambda}\}$$
$$= T_{lk} - T_{kl} + \sum_{\lambda=1}^{4} x_k \frac{\partial T_{l\lambda}}{\partial x_\lambda} - \sum_{\lambda=1}^{4} x_l \frac{\partial T_{k\lambda}}{\partial x_\lambda} .$$

Wegen (4) verschwinden die beiden Summen, so daß zur Erfüllung des Drehimpulssatzes die Symmetrie $T_{kl} = T_{lk}$ des Spannungstensors notwendig wird, eine aus der Kontinuumsmechanik durchaus geläufige Forderung.

Tritt nun — im Gegensatz zu den bisherigen Voraussetzungen — in Λ und damit auch in X eine weitere Feldfunktion $\varphi(\mathfrak{r}, t)$ auf, die eine unmittelbare Orts- und Zeitabhängigkeit bedingt, dann sind die Erhaltungssätze (6) und (7) zu erweitern, und zwar treten

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = \frac{\partial X}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$
$$\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{T} = \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \operatorname{grad} \varphi , \qquad (8)$$
$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{r} \times \mathfrak{g}) + \operatorname{div} \mathfrak{M} = \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad} \varphi)$$

an ihre Stelle. Im vorliegenden Falle des Schrödinger-Feldes übernimmt die Potentialfunktion V die Rolle der Feldfunktion φ. Ist insbesondere die Potentialfunktion zeitabhängig, dann kann das Wellenfeld nicht mehr im üblichen Sinne als *abgeschlossenes* System betrachtet werden, da die zeitlich veränderliche Potentialfunktion einer Energiequelle gleichkommt, welche die Gesamtenergie des Systems dauernd ändert.

Bei *komplexen* Wellenfunktionen kann noch ein weiterer Erhaltungssatz formuliert werden, wenn alle physikalisch meßbaren Größen Bilinearformen in ψ und ψ^* sind. Dann ändert ein zur Wellenfunktion hinzutretender Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ das Meßergebnis nicht, und eben diese Unbestimmtheit von ψ zieht einen weiteren Erhaltungssatz nach sich, der die Form

$$\frac{\partial \varrho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0 \qquad \text{mit}$$
$$\varrho_e = \frac{i e}{\hbar} \left(\psi^* \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{\psi}^*} - \psi \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{\psi}} \right),$$
$$\mathfrak{s}_k = \frac{i e}{\hbar} \left(\psi^* \frac{\partial \Lambda}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \right)} - \psi \frac{\partial \Lambda}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right)} \right) \qquad (9)$$

hat. Im Gegensatz zu den beiden vorangehenden Erhaltungssätzen hat (9) stets die Form einer Kontinuitätsgleichung. Es liegt nahe, sie mit der Kontinuitätsgleichung der elektrischen Ladung zu identifizieren. ϱ_e ist dann die *elektrische Ladungsdichte*, $\mathfrak{s}$ die *elektrische Stromdichte* und der willkürliche Faktor $ie/\hbar$ ein Maß für die Ladung, das so geschrieben ist, daß in der Folge e gerade die Gesamtladung des Schrödinger-Feldes darstellt.

II. Die Erhaltungssätze im Schrödinger-Feld

Die Schrödinger-Gleichung kann mit Hilfe der Gln. (1) aus der differentiellen Lagrange-Funktion

$$\Lambda = -\frac{\hbar}{2i} (\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - V \psi^* \psi \qquad (10)$$

gewonnen werden. Dabei bedeutet V die (evtl. noch von der Zeit abhängige) Potentialfunktion des Feldes. Für die Energiedichte $X = -T_{44}$ erhält man

$$X = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + V \psi^* \psi . \qquad (11)$$

Weiter wird im einzelnen unter Benutzung von (4), (5) und (9)

$$\mathfrak{S} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\dot{\psi}^* \operatorname{grad} \psi + \dot{\psi} \operatorname{grad} \psi^*),$$
$$\mathfrak{g} = \frac{\hbar}{2i} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*), \qquad (12)$$
$$\mathfrak{s} = \frac{\hbar}{2i} \frac{e}{} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*); \quad \varrho_e = e \psi^* \psi,$$
$$T_{kl} = T_{lk} = \Lambda \delta_{kl} + \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x_l} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right].$$

Die zur Erfüllung des Drehimpulssatzes notwendige Symmetrie $T_{kl} = T_{lk}$ ist also erfüllt. Weiter ist stets $\mathfrak{s} = \frac{e}{m} \mathfrak{g}$, was mit der Kontinuitätsgleichung (9)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{e} \varrho_e \right) + \operatorname{div} \mathfrak{g} = 0 \qquad (13)$$

zur Folge hat. Wegen der Bedeutung von $\mathfrak{g}$ als Impulsdichte ist dies der *Erhaltungssatz der Materie* (Kontinuitätsgleichung der Materie). Die dadurch definierte materielle Dichte $\varrho_m = \frac{m}{e}\varrho_e$ ist also proportional zu ϱ_e. Dies entspricht der Auffassung, daß die Materie Träger der Elektrizität ist. Von diesem Standpunkt aus ist es auch selbstverständlich, daß die beiden Kontinuitätsgleichungen der elektrischen und der Materieströmung identisch sind. Im Rahmen der Schrödinger-Theorie kann man daher von dem *Ladungserhaltungssatz* oder von dem *Materieerhaltungssatz* sprechen, ohne zwischen beiden unterscheiden zu müssen. Selbstverständlich gilt dies nicht mehr, wenn die außerhalb des Zuständigkeitsbereiches der Schrödinger-Theorie liegenden relativistischen Prozesse der Paarerzeugung und der Materiezerstrahlung stattfinden.

Der Energiesatz läßt sich in die bisherigen Überlegungen nicht mit einbeziehen, da die Energie in einem nicht abgeschlossenen System durch äußere Einflüsse beliebig geändert werden kann. Zu weiteren Aussagen gelangen wir durch Spezialisierung auf abgeschlossenen Systemen. Wir definieren das System als abgeschlossen, wenn $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$ gilt; aus dem dann gültigen Energiesatz folgt

$$\frac{\partial}{\partial t}\int X\,d\tau + \int \operatorname{div}\mathfrak{S}\,d\tau = \frac{\partial E}{\partial t} + \int (\mathfrak{S}, d\vec{f}) = 0.$$

Verschwindet bei beliebig großem Integrationsgebiet das Oberflächenintegral $\int(\mathfrak{S}, d\vec{f})$, also auch $\partial E/\partial t$, dann soll das System energetisch *stationär* heißen. Für die Wellenfunktion kann dann der übliche Separationsansatz $\psi(\mathfrak{r}, t) = u(\mathfrak{r})\cdot e^{-i\omega t}$ mit der scharf bestimmten Energie $E = \hbar\omega$ gemacht werden. Lagrange-Dichte und Energiedichte lauten dann

$$\Lambda = (E - V)\,|u|^2 - \frac{\hbar^2}{2m}|\operatorname{grad} u|^2 = E\,|u|^2 - X, \qquad (14)$$

$$X = \frac{\hbar^2}{2m}|\operatorname{grad} u|^2 + V\,|u|^2.$$

Weiter finden wir für die in (12) notierten Größen:

$$\mathfrak{S} = \frac{\hbar}{2mi}E(u^*\operatorname{grad} u - u\operatorname{grad} u^*),$$

$$\mathfrak{g} = \frac{\hbar}{2i}(u^*\operatorname{grad} u - u\operatorname{grad} u^*), \qquad (15)$$

$$\mathfrak{s} = \frac{\hbar e}{2mi}(u^*\operatorname{grad} u - u\operatorname{grad} u^*);\quad \varrho_e = e\,u^*u,$$

$$T_{kl} = T_{lk} = \Lambda\,\delta_{kl} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial u}{\partial x_l}\frac{\partial u^*}{\partial x_k} + \frac{\partial u}{\partial x_k}\cdot\frac{\partial u^*}{\partial x_l}\right).$$

Mit $\dot{\varrho}_e$ verschwindet auch $\dot{\varrho}_m$ und damit wegen (13) und (9) auch $\operatorname{div}\mathfrak{g}$ und $\operatorname{div}\mathfrak{s}$. Weiter ist nach (14) $\dot{X} = 0$, weshalb auch $\operatorname{div}\mathfrak{S} = 0$ gilt. Dies kann auch aus (15) wegen $\mathfrak{S} = \frac{E}{m}\mathfrak{g} = \frac{E}{e}\mathfrak{s}$ gefolgert werden. Der Energiesatz führt also zu keiner neuen Aussage, er ist in den beiden Kontinuitätsgleichungen mit enthalten. Selbständige Rollen spielen lediglich der Impuls- und der Drehimpulssatz. Da mit $\dot{\mathfrak{g}}$ auch $\operatorname{div}\mathfrak{M}$ verschwindet und da ferner nach (14) $\varphi = -V$ gilt, so lauten die beiden Erhaltungssätze im stationären Fall des Schrödinger-Feldes

$$\operatorname{div}\mathfrak{T} = -|u|^2\operatorname{grad} V, \qquad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{r}\times\mathfrak{g}) = -|u|^2(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad} V).$$

Der Inhalt des Drehimpulssatzes ist klar: Im Falle einer Zentralkraft (Coulombfeld) ist der Drehimpuls zeitlich konstant. Mit (15) wird

$$(\mathfrak{r}\times\mathfrak{g}) = \frac{\hbar}{2i}\{u^*(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})u - u(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})u^*\}.$$

Wir gelangen so zu dem *Drehimpulsoperator* $\mathfrak{L} = \frac{\hbar}{i}(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})$ der Wellenmechanik. Für den Gesamtdrehimpuls

$$\int(\mathfrak{r}\times\mathfrak{g})\,d\tau = \frac{1}{2}\left\{\int u^*\mathfrak{L}\,u\,d\tau - \int u\,\mathfrak{L}\,u^*\,d\tau\right\}$$

des Feldes erhält man die aus der Wellenmechanik geläufigen Resultate.

Damit bleibt als Aufgabe die Rolle des in (16) auftretenden Spannungstensors $\mathfrak{T}$ für das Schrödinger-Feld zu untersuchen.

III. Der Spannungstensor im Schrödinger-Feld

Wegen der formalen Analogie von (16) mit der in der Kontinuumsmechanik auftretenden Gleichgewichtsbedingungen — dort tritt an Stelle von $|u|^2 \cdot \operatorname{grad} V$ eine Volumenkraftdichte — sei der Tensor $\mathfrak{T}$ als Spannungstensor des Feldes bezeichnet. Vor der Betrachtung konkreter Fälle sei $\mathfrak{T}$ auf Hauptachsen transformiert. Es gilt also, Eigenwerte und Hauptachsenrichtungen zu bestimmen, welche im vorliegenden Fall Ortsfunktionen sein werden. Die Eigenwerte λ_k des Tensors entnimmt man der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} T_{11}-\lambda & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22}-\lambda & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33}-\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Es existieren drei reelle Wurzeln, nämlich die Lösungen der Gleichung

$$\lambda^3 - [(3E-2V)\,u^2 - X]\,\lambda^2 + [E\,u^2 - X]\,[2(E-2V)\,u^2 + E\,u^2 + X]\,\lambda - [E\,u^2 - X]\,[(E-2V)\,u^2 + X] = 0.$$

Man findet

$$\lambda_1 = (E-2V)\,u^2 + X, \qquad \lambda_2 = \lambda_3 = E\,u^2 - X,$$

so daß der transformierte Tensor die Gestalt

$$\sigma = \begin{pmatrix} (E-2V)\,u^2 + X & 0 & 0 \\ 0 & E\,u^2 - X & 0 \\ 0 & 0 & E\,u^2 - X \end{pmatrix} \tag{17}$$

hat. Das Tensorellipsoid ist also ein Rotationsellipsoid: es läßt sich nur die Richtung der ersten Hauptachse angeben, die Lage der beiden anderen bleibt in einer zur ersten Achse senkrechten Ebene unbestimmt. Bezeichnet ν die Richtung der ersten Achse, dann sind ihre gegen die Koordinatenachsen gemessenen Richtungskosinus

$$\cos^2(\nu, x_1) = \frac{(\partial u/\partial x_1)^2}{|\operatorname{grad} u|^2}; \quad \cos^2(\nu, x_2) = \frac{(\partial u/\partial x_2)^2}{|\operatorname{grad} u|^2}; \quad \cos^2(\nu, x_3) = \frac{(\partial u/\partial x_3)^2}{|\operatorname{grad} u|^2}, \tag{18}$$

$$\text{mit } |\operatorname{grad} u|^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x_3}\right)^2.$$

IV. Beispiele für den Spannungstensor

1. Der eindimensionale Potentialkasten

Für das in Abb. 1 vorgegebene, stückweise konstante Potential V — eindimensionaler Potentialkasten — existiert bei neg. Gesamtenergie E ein diskretes Eigenwertspektrum. Es treten zwei Eigenfunktionssysteme $u(x) = u(-x)$ und $u(x) = -u(-x)$ auf. Beschränken wir uns auf das erste, so lauten die Eigenfunktionen in den Bereichen außerhalb ($V = 0$) und innerhalb ($V < 0$) des Kastens

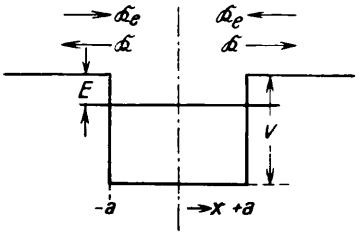


Abb. 1. Der Innenraum des Potentialkastens ist kräftefrei. Die an den Stellen $x = \pm a$ auftretenden Kräfte halten sich gegenseitig das Gleichgewicht.

$$x \geq a \qquad u_a = A\,e^{-\varkappa x}$$

$$x \leq a \qquad u_i = A\,\frac{e^{-\varkappa a}}{\cos k a}\cos k x.$$

Dabei gilt

$$\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m} = E, \qquad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V - E,$$

wenn hier und im folgenden unter E und V immer die Absolutbeträge verstanden werden. $\varkappa$ und k hängen von dem betrachteten Energieeigenwert ab, dasselbe gilt von der Normierungskonstanten A. Die Auswahl der Eigenwerte geschieht durch die Bestimmung der Wurzeln der „Eigenwertbedingung" $\varkappa = k \cdot \operatorname{tg} k a$.

Für die Energiedichten X_i innerhalb und X_a außerhalb des Topfes erhalten wir mit (14)

$$X_i = A^2\,\frac{e^{-2\varkappa a}}{\cos^2 k a}\,[(V-E)\sin^2 k x - V\cos^2 k x],$$

$$X_a = A^2 E\,e^{-2\varkappa x}. \tag{19}$$

Da nur eine einzige Koordinate existiert, ist die Hauptachsentransformation gegenstandslos, es ist

nur eine Komponente $T_{11} = \sigma_{11} = \sigma$ mit dem in (17) angegebenen Eigenwert $(2V - E)u^2 + X$ vorhanden. Mit Hilfe von (19) überzeugt man sich leicht, daß σ im Außenraum verschwindet, während es im Innenraum den konst. Betrag

$$\sigma = A^2 \frac{e^{-2\varkappa a}}{\cos^2 k a}(V - E) \qquad (20)$$

hat. Danach ist div σ an den beiden Sprungstellen des Potentials unendlich groß. Dies ist nicht verwunderlich, da auch $u^2 \operatorname{grad} V$ dort unendlich wird, so daß $\operatorname{div}\sigma + u^2 \operatorname{grad} V = 0$ möglich ist. Nach den Vorstellungen der Feldtheorie kommt die Divergenz des Spannungstensors einer Kraftdichte gleich, welche das betrachtete Volumenelement[2] auf seine Umgebung ausübt. Diese übt eine entgegengesetzt gleichgroße Kraft — hier $\mathfrak{K} = u^2 \operatorname{grad} V \cdot d\tau$ — auf das Volumenelement aus. Nun stellt $e u^2 d\tau$ die elektr. Ladung von $d\tau$ dar, die nach den Vorstellungen der Elektrodynamik die Kraft $\mathfrak{K}_e = -u^2 \operatorname{grad} V \cdot d\tau$ erfährt. Beide auf $d\tau$ wirkenden Kräfte halten sich demnach das Gleichgewicht. Zusammenfassend können wir also sagen: die Lagrange-Funktion als Ausgangspunkt der Feldtheorie enthält die Bestimmungsfunktion zweier Felder, nämlich die des u-Feldes und die des V-Feldes. Das erstere beschreibt die räumliche Verteilung der „Schrödinger-Materie" mit ihren mechanischen und elektrischen Eigenschaften, während das zweite ein elektr. (Maxwellsches) Feld darstellt. Das gleichzeitige Auftreten beider Felder in Λ bestimmt ihre Wechselwirkung etwa folgendermaßen: Das elektr. Feld hat eine Kraftdichte zur Folge, die eine Verzerrung der Schrödinger-Materie bewirkt. Diese reagiert mit Spannungen, die ihrerseits Kräfte erzeugen, so daß sich der erwähnte Gleichgewichtszustand einstellt. Dieser Sachverhalt kann als Inhalt der Gl. (16) angesehen werden. Die Potentialfunktion ist im Rahmen dieser Beschreibung durch Feldgrößen von dem Partikelbild gelöst, so daß die begriffliche Schwierigkeit in der Schrödinger-Theorie, welche die Potentialfunktion als Potential zwischen zwei Punktladungen interpretiert, verschwindet[3].

2. Das Wasserstoffatom

Betrachten wir zunächst den Grundzustand $n = 1$, $l = m = 0$, dann gilt mit $V = -e^2/r$ für die Gesamtenergie und die normierte Eigenfunktion

$$E = -\frac{e^2}{2a}, \quad u = A e^{-r/a}, \quad A^2 = \frac{1}{\pi a^3},$$

wenn $a = \hbar^2/m e^2$ den Radius des ersten Bohrschen Kreises bedeutet. Mit $(\operatorname{grad} u)^2 = (\partial u/\partial r)^2$ ergibt sich für die Energiedichte

$$X = \frac{1}{2\pi a^3}\frac{e^2}{a}(1 - 2a/r)e^{-2r/a}. \qquad (21)$$

Für $r \ll a$ ist X negativ, für $r \gg a$ positiv. Man überzeugt sich leicht, daß $\int X d\tau = -e^2/2a = E$ gilt. Die Eigenwerte des auf Hauptachsen transformierten Spannungstensors findet man unter Benutzung von (21) zu

$$\sigma_{11} = \frac{1}{\pi a^3}\frac{e^2}{a}\left(\frac{a}{r}\right)e^{-2r/a},$$

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = -\frac{1}{\pi a^3}\frac{e^2}{a}\left(1 - \frac{a}{r}\right)e^{-2r/a}. \qquad (22)$$

Da ferner $\partial u/\partial x_i = -\frac{x_i}{r} u$, so betragen die gegen die Koordinatenachsen x_i gemessenen Richtungskosinus der zu σ_{11} gehörigen Hauptachse nach (18) $\cos^2(\nu, x_i) = x_i^2/r^2$. Wie für den kugelsymmetrischen Grundzustand zu erwarten, fällt eine Hauptachse in die r-Richtung. Die zu σ_{22} und σ_{33} gehörigen Hauptachsen liegen an jeder Stelle des Raumes in Tangentialebenen zu der um $r = 0$ beschriebenen Kugel.

Endlich ist die aus der Potentialfunktion des Maxwellfeldes herleitbare Kraftdichte durch

$$\mathfrak{k} = -u^2 \operatorname{grad} V = \frac{1}{\pi a^3}\frac{e^2}{a^2}\frac{e^{-2r/a}}{(r/a)^2}\frac{\mathfrak{r}}{r}$$

gegeben. Sie ist mit einer aus der Divergenz des Spannungstensors folgenden Kraftdichte im Gleich-

[2] Im hier diskutierten eindimensionalen Fall ist „Volumenelement" sinngemäß durch „Linienelement" zu ersetzen.

[3] Die Lagrange-Funktion des elektrostatischen Maxwell-Feldes ist $-\frac{1}{8\pi}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\right)^2 = -\frac{1}{8\pi}(\operatorname{grad}\varphi)^2$ mit $e\varphi = V$. Mithin werden beide Felder gleichzeitig durch die Lagrange-Funktion $\Lambda = (E - e\varphi)|u|^2 - \frac{\hbar^2}{2m}|\operatorname{grad} u|^2 - \frac{1}{8\pi}(\operatorname{grad}\varphi)^2$ beschrieben. Dies führt einerseits zur Schrödinger-Gleichung und andererseits gemäß $\frac{\partial\Lambda}{\partial\varphi} - \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\partial\Lambda}{\partial\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\right)} = 0$ zu $\Delta\varphi = 4\pi e|u|^2 = 4\pi\varrho_e$.

gewicht. Tangential treten Spannungen auf, die für $r < a$ und $r > a$ verschiedenes Vorzeichen haben und längs des Bohrschen Kreises $r = a$ verschwinden.

Schließlich soll noch der angeregte Zustand $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$ betrachtet werden. Gesamtenergie und normierte Eigenfunktion lauten

$$E = -\frac{e^2}{8a}, \quad u = A \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos\vartheta, \quad A^2 = \frac{1}{32\pi a^3}.$$

Jetzt ist $(\operatorname{grad} u)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{1}{r^2}\right) \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)^2$, so daß wir für die Energiedichte

$$X = \frac{1}{64\pi a^3} \frac{e^2}{a} \left\{1 + \left[\left(\frac{r}{2a}\right)^2 - 3\frac{r}{a}\right] \cos^2\vartheta\right\} e^{-r/a}$$

finden, woraus durch Integration über den Gesamtraum wieder die Energie E folgt. Wie beim ersten Beispiel ist X wieder für $r \gg a$ positiv und für $r \ll a$ negativ, ohne jedoch im Koordinatenursprung singulär zu werden. Dies ist die unmittelbare Folge des nunmehr vorhandenen Drehimpulses. Die Eigenwerte des Spannungstensors sind jetzt Funktionen von r und ϑ:

$$\sigma_{11} = \frac{1}{\varrho\, 4\pi a^3} \frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{r}{a} \cos^2\vartheta\right) e^{-r/a}$$

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = \frac{1}{64\pi a^3} \frac{e^2}{a} \left[1 + \left(\frac{r^2}{2a^2} - \frac{r}{a}\right) \cos^2\vartheta\right] e^{-r/a}.$$

Schließlich finden wir mit

$$\frac{\partial u}{\partial x_1} = -\frac{u}{2} \frac{x_1}{r}, \quad \frac{\partial u}{\partial x_2} = -\frac{u}{2} \frac{x_2}{r},$$

$$\frac{\partial u}{\partial x_3} = -\frac{u}{2} \frac{x_3}{r} + \frac{u}{x_3/a}$$

für die Hauptachsenrichtungen

$$\cos^2(\nu, x_1) = \frac{\frac{x_1^2}{a^2} \cos^2\vartheta}{4\left[1 + \left(\frac{r^2}{4a^2} - 1\right) \cos^2\vartheta\right]};$$

$$\cos^2(\nu, x_2) = \frac{\frac{x_2^2}{a^2} \cos^2\vartheta}{4\left[1 + \left(\frac{r^2}{4a^2} - 1\right) \cos^2\vartheta\right]};$$

$$\cos^2(\nu, x_3) = \frac{\left(1 - \frac{1}{2} \frac{x_3}{a} \cos\vartheta\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{r^2}{4a^2} - 1\right) \cos^2\vartheta\right]}.$$

Die Hauptachsenrichtung ist eine Funktion von r und ϑ. Einfache Verhältnisse herrschen in

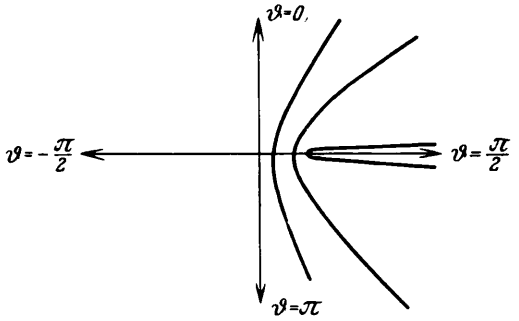


Abb. 2. Schnitt längs einer Ebene $\varphi = \text{const}$. Die linke Figurenhälfte ist zur rechten symmetrisch zu denken!

großer Entfernung vom Koordinatenursprung: für $x_i \gg a$ gilt (außer in der unmittelbaren Umgebung von $\vartheta = \pm \frac{\pi}{2}$) $\cos^2(\nu, x_i) = +\frac{x_i^2}{r^2}$. In großer Entfernung Koordinatenursprung verläuft also die zu σ_{11} gehörige Hauptachse radial, wie Abb. 2 zeigt.

Endlich finden wir für die Kraftdichte

$$\mathfrak{f} = -u^2 \operatorname{grad} V = \frac{1}{32\pi a^3} \frac{e^2}{a^2} e^{-r/a} \cos^2\vartheta \frac{\mathfrak{r}}{r}.$$

Sie ist stets radial gerichtet, verschwindet in der Äquatorialebene ($\vartheta = \pm \pi/2$) und hat an den beiden Polen $\vartheta = 0, \vartheta = \pi$ ihren größten Betrag.

Wir danken Hrn. Prof. Flügge für sein dauerndes Interesse und für wertvolle Hinweise in vielen Diskussionen.

Die Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System

Von Fritz Scheele *

(Z. Naturforschg. 4a. 137—139 [1949]; eingegangen am 14. August 1948)

Im Anschluß an die Charakterisierung der Elemente Nr. 89 u. ff. als 2. Reihe Seltener Erden (Actiniden) wird auf die Wertigkeitsverhältnisse besonders des Th und U im Zusammenhang mit dem Ausbau der 5f-Schale eingegangen. Zum Vergleich werden die Wertigkeitsverhältnisse bei den Lanthaniden herangezogen. Schließlich wird eine systematische Einordnung der beiden Reihen in das Periodische System vorgeschlagen.

1. Die Actiniden als 2. Reihe Seltener Erden

Durch die Arbeiten von McMillan, Seaborg u. a.[1] wurde nachgewiesen, daß mit Ac eine 2. Reihe Seltener Erden beginnt, denen man in Analogie zu den Lanthaniden den Namen Actiniden gab. Damit scheint die bisher übliche Einordnung von Th, Pa und U in das Periodische System keine Berechtigung mehr zu haben. Dem stehen aber die Tatsachen der eindeutigen 2- und 4-Wertigkeit des Th und der ebenso eindeutigen 6-Wertigkeit des U gegenüber. Dieser Widerspruch löst sich leicht mit Rücksicht auf die enge Nachbarschaft des 5f- bzw. 6d-Zustandes. Nach der strengen Theorie müßten die Actiniden durch den Einbau von 14 5f-Elektronen hervorgebracht werden, entsprechend dem Einbau der 14 4f-Elektronen bei den Lanthaniden. Der geringe Energieunterschied zwischen 5f und 6d läßt aber auch ein Verweilen der Elektronen im 6d-Zustand zu. Es findet offenbar ein leichter Wechsel zwischen 5f und 6d statt. So läßt sich die 3-Wertigkeit des U erklären durch eine Anordnung der die Wertigkeitsverhältnisse bestimmenden Elektronen $7s^2$, $6d^1$ und $5f^3$, wobei die beiden 7s-Elektronen und das 6d-Elektron als Valenzelektronen in Erscheinung treten. Der 4-Wertigkeit wird die Verteilung $7s^2$, $6d^2$, $5f^2$ gerecht, die 6-Wertigkeit ist durch $7s^2$, $6d^4$ erklärbar (U 5-wertig entspricht $7s^2$, $6d^3$, $5f^1$). Der 2-Wertigkeit des Th entspricht $7s^2$, $5f^2$ und dem Th(IV) die Verteilung $7s^2$, $6d^2$.

Bei Cm und Am geht der Übergang von 5f nach 6d offenbar nicht mehr so glatt vor sich. Dafür wird die halbe Besetzung der 5f-Schale mit Elektronen verantwortlich gemacht, die beim Cm entsprechend dem Gd erreicht wird[2]. Diese halbe Besetzung einer Schale nennt man zweckmäßig *Hemitopie*, die leere Schale kann man dementsprechend *kenotop*, die volle Schale *holotop* nennen. Diese drei Zustände sind ohne Zweifel Grenzzustände einer Schale, deren Einfluß sich auch noch auf die Nachbarelemente erstreckt, bei denen einer dieser Zustände noch nicht erreicht oder bereits überschritten ist. Die Wirkung dieses Einflusses besteht darin, daß die Schale einen dieser Grenzzustände zu verwirklichen sucht unter Abstoßung eines Elektrons nach einem energetisch benachbarten Zustand oder Aufnahme eines Elektrons aus einem solchen. Die Ursache dieser Wirkung kann wohl als ein Ganzheitseffekt angesprochen werden; die leere Schale wirkt dabei als Ganzheitsfaktor ebenso wie die volle, aber auch der halb besetzten Schale muß ein solcher Ganzheitseffekt zugeschrieben werden. Bei der Hemitopie wird ja auch die ganze Schale umspannt, wenn auch nur jeder 2. Platz besetzt ist.

Beim Th ist als Ursache der 4-Wertigkeit Kenotopie anzusehen, beim U(VI) ist sie wohl ebenfalls noch verantwortlich zu machen. Beim Am könnte eine 2-Wertigkeit durch Hemitopie verursacht sein, wenn sich Am als Homologes zum Eu erweist, wie in der oben genannten Arbeit dargelegt wird. Die ausgesprochene 3-Wertigkeit des Cm

		^{89}Ac	^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm
Wertigkeit		3	2 4	5	$3\,4\,5\,6$	$3\,4\,5\,6$	$3\,4\,6$	3	3
Valenzelektronen	7s	2	2	2	2	2	2	2	2
	6d	1	- 2	3	$1\,2\,3\,4$	$1\,2\,3\,4$	$1\,2\,4$	- 1	1
u. U. leichter Wechsel	$6p_s$	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2	6 2
	5f	⊖	2 ⊖	⊖	$3\,2\,1\,⊖$	$4\,3_2\,1$	$5\,4_2$	6	⑦

Abb. 1. Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse der Actiniden.

* (16) Korbach, Flandernweg 8.

[1] Seaborg u. Segré, Nature [London] **1947**, 4052.

[2] Vgl. dazu W. Klemm in Hofmanns Lehrbuch der Anorg. Chemie, 9. Aufl., 1941, S. 709.

wird aus der Hemitopie ohne weiteres verständlich. Abb. 1 zeigt die Verhältnisse im Zusammenhang.

2. Vergleich mit den Lanthaniden

In diesem Zusammenhang ist ein systematischer Vergleich mit den Lanthaniden von Bedeutung. Abb. 2 zeigt die Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse beider Reihen.

Die 2-Wertigkeit des Yb erklärt sich ebenso zwanglos infolge der Holotopie der 4f-Schale wie die 2-Wertigkeit des Eu unter dem Einfluß der Hemitopie von 4f. Cp(III) ist gleichfalls holotop verursacht. Tb(IV) läßt sich ebenfalls noch aus der Hemitopie verstehen. Die Verhältnisse bei Ce und Nd stehen unter dem Einfluß der Kenotopie von 4f. Sm(II) läßt sich auch noch aus der Hemitopie verstehen. Noch nicht verständlich werden unter diesen Gesichtspunkten die Verhältnisse bei Pr und 61, Dy, Ho und Er.

Ungeklärt ist weiterhin die Frage, ob bei den ersten Gliedern der Lanthaniden und gegebenenfalls auch bei Dy, Ho und Er höhere Wertigkeiten als 4 auftreten können. Zunächst ist nicht einzusehen, warum z. B. Pr nicht auch 6-wertig sein könnte.

Mit Rücksicht auf die beiden 6s- bzw. 7s-Elektronen wird das Nichtauftreten der 1-Wertigkeit verständlich.

3. Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System

Die Differenzierung der Wertigkeitsverhältnisse bei den Seltenen Erden beider Reihen läßt eine Einordnung in das Periodische System in Analogie zu den Fe-, Pd- und Pt-Reihen wünschenswert erscheinen.

Das Wesen des Periodischen Systems ist durch 3 Faktoren festgelegt:

1. Die 8-Wertigkeit hat als Maximalstufe zu gelten. Sie ergibt sich zwanglos aus der Beteiligung von maximal 2 s-Elektronen und 6 p-Elektronen in den ersten beiden Perioden.

2. In der 2. und 3. Periode beteiligen sich auch d-Elektronen, in der 5. und 6. Periode auch f-Elektronen an den Wertigkeitsverhältnissen. Die Wertigkeitsstufe 8 wird aber dabei nicht überschritten. Auf diesen Sachverhalt gründet sich die Einteilung in die 8 Gruppen.

3. Kenotopie, Hemitopie und Holotopie der 4f- und 5f-Schalen (und auch der 3d- bzw. 4d-Schalen) greifen bestimmend und umgestaltend in die Wertigkeitsverhältnisse ein.

Infolge dieses letzteren Umstandes wird die strenge Wertigkeitsgesetzmäßigkeit nach den Gruppen von der 3. Periode ab gelegentlich gestört. Auch in den geraden Gruppen können ungerade Wertigkeiten auftreten und umgekehrt. Trotz dieser Unstimmigkeiten hat man das einmal aufgestellte System aus guten Gründen nicht aufgegeben.

Will man nun die beiden Reihen der Seltenen Erden in Analogie zu den 3 Schwermetallreihen einbauen, so geht das selbstverständlich auch nur unter Duldung der gekennzeichneten Unstimmigkeiten. Die Einordnung gelingt, wenn man den Gedanken der Zusammenfassung von je 3 Elementen zu einer Triade ausbaut zu einer Zusammenfassung von 3 Elementen in der 4. Gruppe und 5 Elementen in der 8. Gruppe. Bei den Lanthaniden ist danach die

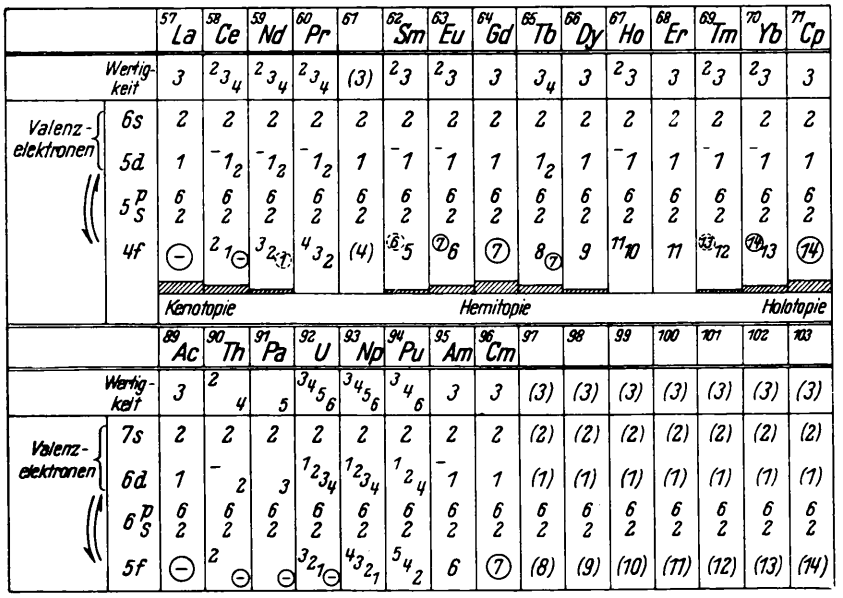


Abb. 2. Systematischer Vergleich der Wertigkeits- und Elektronenverhältnisse von Lanthaniden und Actiniden.

Triade Ce Nd Pr in die 4. Gruppe zu setzen, in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Wertigkeitsverhältnissen. Gd, Tb, Dy, Ho, Er bilden die Pentade in der 8. Gruppe. Hier treten die Unstimmigkeiten ähnlich hervor, wie das in der Fe-, Pd- oder Pt-Triade zu beobachten ist. Bei den Actiniden bilden Th, Pa, U die Triade in der 4. Gruppe, beim Cm beginnt die Pentade der 8. Gruppe.

Die vorgeschlagene Einordnung ergibt dann das in Abb. 3 wiedergegebene Bild des Periodischen Systems in der kurzperiodischen Form. Die entsprechende Abwandlung der Antropoffschen Form zeigt Abb. 4.

Gruppe	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII		
Untergruppe	a	b	c	a	b	c	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a
	1 H																							2 He
1. Periode	3 Li			4 Be					5 B			6 C			7 N			8 O			9 F			10 Ne
2. Periode	11 Na			12 Mg					13 Al			14 Si			15 P			16 S			17 Cl			18 A
3. Periode	19 K		29 Cu	20 Ca		30 Zn			21 Sc			22 Ti			23 V			24 Cr			25 Mn		26 Fe 28 Co 28 Ni	36 Kr
4. Periode	37 Rb		47 Ag	38 Sr		48 Cd			39 Y			40 Zr			41 Nb			42 Mo			43 Tc		44 Ru 45 Rh 46 Pd	54 X
5. Periode	55 Cs		79 Au	56 Ba		80 Hg			57 La			58 Ce Nd Pr 60			61 —			62 Sm			63 Eu		64 Gd 66 Tb Dy Ho 68 Er	86 Em
			69 Tm			70 Yb			71 Cp			72 Hf			73 Ta			74 W			75 Re		76 Os Ir 78 Pt	
									81 Tl			82 Pb			83 Bi			84 Po			85 At			
6. Periode	87 Fr		101 —	88 Ra		102 —	89 Ac		103 —	90 Th Pa U 92		104 —	93 Np		105 —	94 Pu		106 —	95 Am		107 —	96 Cm 98 100		108 — 110	118 —
		111 —			112 —			113 —			114 —			116 —			116 —			117 —				
7. Periode	119 —			120 —			121 —			122 126			127 —			128 —			129 —			130 136		

Abb. 3. Einordnung der Lanthaniden und Actiniden in das Periodische System.

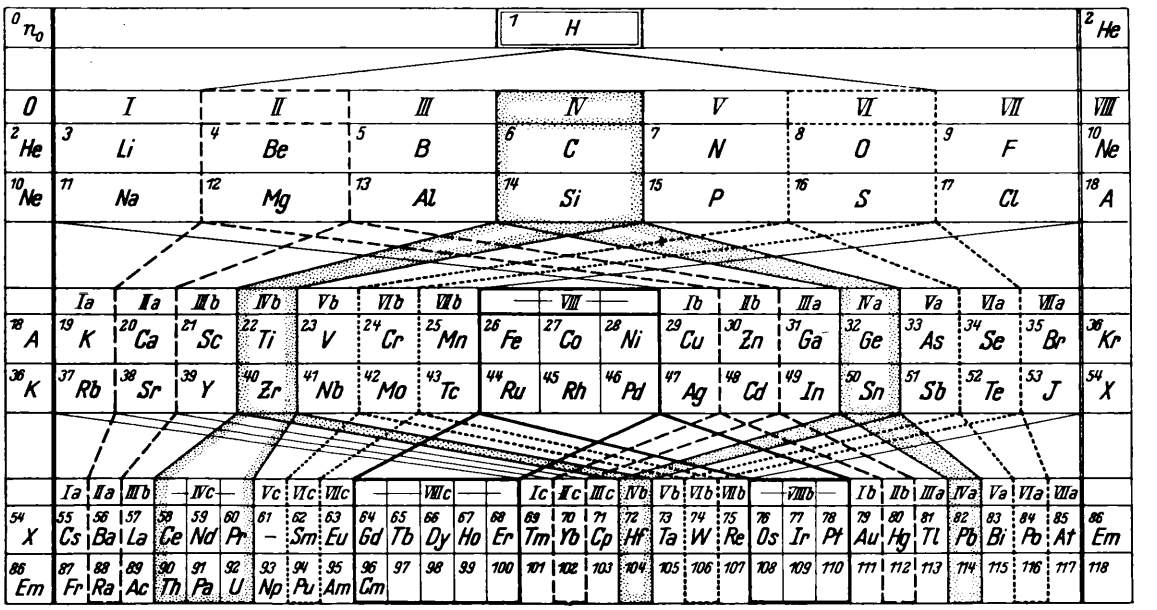


Abb. 4. Periodisches System nach Antropoff, Lanthaniden und Actiniden eingeordnet.

Mischkristalle des Systems $CaCO_3$-$SrCO_3$, mit der Emaniermethode untersucht

Von HERBERT KALLWEIT*

(Z. Naturforschg. **4a**, 140—149 [1949]; eingegangen am 15. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

1. In den rhombischen Mischkristallen (Ca, Sr) CO_3 verschiebt sich die Temperatur für die kristallographische Umwandlung Aragonit-Calcit linear mit dem Mengenverhältnis der Komponenten.

2. Die untersuchten rhombischen Mischkristalle sind bis zu der Zusammensetzung 50/50 Mol-% monotrop. Das System 10/90 zeigt reine Enantiotropie. An der Kombination (Ca, Sr) CO_3 30/70 Mol-% tritt eine komplexe Umwandlungserscheinung auf, die durch das Einfrieren der Hochtemperaturmodifikation beim Abkühlen auf Raumtemperatur bedingt ist.

3. Der hexagonale Calcit wird erst durch beträchtliche Mengen eingelagerten Strontiumcarbonats in den rhombischen Gittertyp gezwungen. Nach dem vorliegenden Befund sind dazu über 30 Mol-% $SrCO_3$ erforderlich; bei einem Gehalt von 50 Mol-% $SrCO_3$ entstanden trotz der Calcit-Fällungsbedingungen immer rhombische Mischkristalle. In diesem Zusammenhang tritt ein Effekt auf, der zu der Ausbildung von Gitterstörungen in Beziehung gesetzt wurde.

4. Die Gitterstörungen werden weiterhin an Carbonaten beobachtet, die durch Zersetzen von Erdalkalioxalaten im Hochvakuum entstehen. Es ergeben sich dabei einige kristallographische Besonderheiten. Dargestellt wird, daß die Gitterausbildung der Mischkristalle 30/70 abhängig ist vom Verlauf der Oxalatzersetzung. Sie sind hexagonal, wenn der Oxalatumsatz im Vakuum vor sich geht, dagegen rhombisch, wenn sie unter Atmosphärendruck entstehen.

5. Auf den *Spaltungsvorgang* der Mischkristalle spricht die Emaniermethode, wie sie hier zur Anwendung kommt, nicht hinreichend deutlich an.

Das $CaCO_3$ kristallisiert je nach seiner Entstehungsgeschichte im hexagonalen Calcit- oder im rhombischen Aragonit-Typ. Beim Erhitzen ist die hexagonale Form bis zu ihrer Spaltung in CaO und CO_2 kristallographisch beständig. Die rhombische dagegen ist instabil und lagert sich bei höherer Temperatur (etwa 490 °)** zum hexagonalen Calcit um. Diese Verwandlung ist monotrop, d. h. der durch Erhitzen aus dem rhombischen Aragonit entstandene hexagonale Calcit bildet sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht wieder in Aragonit zurück.

* Die Arbeit wurde im wesentlichen im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Hrn. Prof. O. Hahn gilt mein besonderer Dank für seine ständige Anteilnahme am Fortgang der Arbeit. Der Telefunken-Gesellschaft, insbesondere den HHrn. Direktoren Dr. M. Weth und Dr. W Statz danke ich für ihre Förderung und für die Gewährung von Hilfsmitteln. — Anschrift des Verf.: Ulm a. D., Telefunken-Röhrenwerk, Söflinger Straße 96.

Diejenige Verbindung, die dem $CaCO_3$ im chemischen Bautyp, im Gittertyp der Kristalle und in bezug auf die Ionengröße der Kristallelemente am nächsten steht, ist das Strontiumcarbonat ($SrCO_3$). Das Strontiumcarbonat kristallisiert unter Normalbedingungen nur im rhombischen System. Bei höherer Temperatur (etwa 810 °) wird es ebenfalls hexagonal, jedoch ist diese Umwandlung im Gegensatz zu der des rhombischen Aragonits ($CaCO_3$) enantiotrop, d. h. beim Abkühlen unter dem Umwandlungspunkt wird es wieder rhombisch[1].

Nun ist es bekannt, daß das $CaCO_3$ unter geeigneten Voraussetzungen[2] sowohl mit hexagonal wie auch mit rhombisch kristallisierenden Verbindungen Mischkristalle zu bilden vermag. Dar-

** Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

[1] H. E. Böcke, Mitt. naturf. Ges. Halle **3**, 1 [1913].

[2] Z. B. Klockmann u. Ramdohr, Lehrbuch der Mineralogie, 11. Aufl., S. 419.

über hinaus kann es den eingebauten Substanzen einen für sie instabilen Gittertyp aufzwingen, so daß z. B. unter Normalbedingungen rhombisch kristallisierende Substanzen — u. a. auch das $SrCO_3$ — dann im hexagonalen System erscheinen.

Unter diesen Voraussetzungen sollten zunächst einmal drei Fragen behandelt werden:

1. Wie verschiebt sich in rhombischen Mischkristallen des Systems $CaCO_3$-$SrCO_3$ mit dem Mischungsverhältnis die Temperatur für die Umwandlung rhombisch-hexagonal?
2. Bei welchem Mischungsverhältnis in der rhombischen Mischkristallreihe erfolgt mit ansteigendem Strontiumgehalt der Übergang von der Monotropie des $CaCO_3$ zu der Enantiotropie des $SrCO_3$?
3. Bis zu welchem Mischungsverhältnis der Mischkristallreihe kann das $CaCO_3$, wenn es unter Bedingungen gefällt wird, die den hexagonalen Calcit entstehen lassen, das mitgefällte $SrCO_3$ in den gleichen Gittertyp zwingen?

Darüber hinaus wurde beobachtet:

4. daß bestimmte Fällungsbedingungen der Carbonate einen Effekt verursachen, der beträchtliche Gitterstörungen vermuten ließ. Er wurde an Carbonaten weiter verfolgt, die durch Zersetzung von Erdalkalioxalaten entstanden;
5. wie weit die Emaniermethode die CO_2-Abgabe der Mischkristalle anzeigt.

Für die Durchführungen dieser Untersuchungen wurde aus den zur Verfügung stehenden dynamischen Verfahren die Emaniermethode von O. Hahn[3] angesetzt. Zur Erhärtung der Ergebnisse dienten Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Die Grundlagen der *Emaniermethode*[4] und ihre Handhabung sind im Schrifttum ausführlich dargestellt. Hier sind die Grundzüge nur kurz zusammengefaßt.

Eine Substanz, der eine Emanation bildende Atomart in möglichst homogener Verteilung eingelagert ist, läßt je nach ihrer inneren oder äußeren Beschaffenheit einen mehr oder weniger großen Anteil der in ihr entstehenden Emanation nach außen entweichen; dieser kann in einer geeigneten Versuchsanordnung gemessen werden. Das Emaniervermögen (EV), das Verhältnis der aus einer aktivierten[5] Substanz herauskommenden zu der insgesamt in ihr gebildeten Emanationsmenge, ist abhängig von zwei Fortbewegungsmöglichkeiten der Emanation, der Diffusion und dem radioaktiven Rückstoß.

Der Diffusionsanteil des Emaniervermögens spricht auf die Ausbildung der inneren Struktur kristallisierter und amorpher Substanzen an und ändert sich mit ihr. So wird die Wanderung der Emanationsatome aus dem Bestand amorpher Substanzen und aus Gittern stark fehlgeordneter Kristalle leichter vorangehen als aus gut ausgebildeten Kristallen. Sie wird weniger behindert bei thermischer Auflockerung der Wirtssubstanz oder im Augenblick ihrer polymorphen Umwandlung, wenn also Verlagerungen der Bausteine ebenfalls eine Lockerung des Gefüges hervorrufen. Bei konstitutiven Veränderungen, wie Wasser- oder Gasabgabe, kann der Diffusionsanteil durch Mitführung von Emanation verstärkt werden. Der Rückstoßanteil des EV dagegen ist von der Oberflächenentwicklung des aktivierten Materials abhängig. In dem üblichen Meßverfahren, wie es auch hier Anwendung fand, werden beide Anteile des Emaniervermögens immer gemeinsam erfaßt.

Während der Messung selbst strömt ein Gas mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch die Apparatur und trägt die aus dem Präparat entweichende Emanation mit sich fort in das Alpha-Strömungs-Elektroskop. An ihm werden laufend die vom Emanationszerfall herrührenden Ionisierungsstärken sowie deren relative Änderungen bestimmt. Da das Trägergas eine endliche Geschwindigkeit besitzt, vergeht Zeit, bis die beispielsweise im Augenblick einer Umwandlung freigegebene Emanation von der Substanz weg bis in das Elektroskop geführt wird. Die gemessene Umwandlungstemperatur liegt demnach etwas höher als ihr wahrer Wert. Das ist unter anderem[6] in Rechnung zu setzen beim Vergleich der unten angegebenen Daten mit solchen, die nach anderen Verfahren gewonnen werden.

Die Herstellung der rhombischen Mischkristalle

Die rhombischen Mischkristalle wurden nach der Vorschrift Roses für die Gewinnung von Aragonit[7] gefällt. Und zwar wurden 2-proz. Erdalkalinitratlösungen, denen eine ausreichende Menge ThX-Nitrat[8] zugesetzt war, unter Rühren von Hand in feinem Strahl in 4-proz. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung gegeben. Die Fällungstemperatur betrug 75°. Da sich das $(NH_4)_2CO_3$ langsam zersetzte, wurde ein beträchtlicher Überschuß davon angewandt. Der einzelne An-

[3] O. Hahn, Naturwiss. **17**, 296 [1929].

[4] Vgl. z. B. M. Heckter, Glastechn. Ber. **12**, 156 [1934]; K. E. Zimens, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 231 [1937]; S. Flügge u. K. E. Zimens, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 179 [1939].

[5] D. h. mit einer geeigneten radioaktiven Atomart versetzt.

[6] Vgl. auch Flügge u. Zimens[4].

[7] Gmelin, Hb. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. II, 2, S. 324.

[8] ThX ist das die Thoremanation liefernde Ra-Isotop.

satz ergab jeweils eine Carbonatmenge von etwa 2 g. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit einem Liter heißen Wassers gewaschen, schließlich auf der Nutsche gesammelt und 2 Stdn. im Trockenschrank belassen (bei 120°).

Röntgenographische Kontrollen — Debye-Scherrer-Aufnahmen — ergaben, daß alle auf diese Art hergestellten Carbonate erwartungsgemäß einheitlich im rhombischen System kristallisierten.

Es wurde für wesentlich gehalten, die Nitrate zur $(NH_4)_2CO_3$-Lösung zuzugeben. Die Löslichkeiten des $CaCO_3$ und $SrCO_3$ unterscheiden sich nämlich voneinander. Es sollte auf diese Weise vermieden werden, daß sich während des Fällungs-Verlaufes in den Mischkristallen die leichter lösliche Komponente anreichert.

Nach analytischem Befund hatten geeignet ausgesonderte Proben vom Anfang, von der Mitte und vom Ende einer Fällung immer die gleiche, der Einwaage entsprechende Zusammensetzung, wenn die Fällungsrichtung „Nitrate zum $(NH_4)_2CO_3$" eingehalten wurde. Beim Zugeben des Carbonates zum Nitrat dagegen wichen die Ca- und Sr-Werte der ersten und letzten erfaßbaren Anteile einer Fällung beträchtlich vom Durchschnittswert ab, und zwar so, daß der Ca-Wert des ersten Anteils der Fällung ziemlich hoch und gegen Ende der Fällung recht niedrig lag (Anfang: 68,8 Mol-% $CaCO_3$, 31,1 Mol-% $SrCO_3$; Ende: 33,1 Mol-% $CaCO_3$, 66,7 Mol-% $SrCO_3$; Durchschnitt einer Gesamtfällung 50/50 $CaCO_3$, $SrCO_3$).

Die gewählte Fällungsrichtung schaltet also die Unsicherheit aus, daß ein Gang in der Zusammensetzung der Mischkristalle einer Fällungscharge ein Verwaschen von Umwandlungseffekten bewirkt.

Unter den genannten Bedingungen wurden Mischkristalle gefällt, die 90 Mol-% $CaCO_3$ und 10 Mol-% $SrCO_3$ enthielten (90/10 $CaCO_3$, $SrCO_3$), weiterhin solche der Zusammensetzung 70/30, 50/50, 30/70 und 10/90. Zusätzlich wurden rhombisches $CaCO_3$ (Aragonit) und $SrCO_3$ (Strontianit) für sich hergestellt, obwohl beide bereits von Zimens mit der Emaniermethode untersucht worden sind. Es ist aber häufig beobachtet worden, daß scheinbar geringfügige Abweichungen in der Präparatgewinnung Unterschiede an den EV-Kurven hervorrufen. Die Wiederholungen wurden also ausgeführt, um einen sicheren Vergleich für den Gang der Erscheinungen in der Mischkristallreihe zu haben.

Die Kristallausbildungen der einzelnen Mischungen sowie die der Komponenten wichen nicht wesentlich voneinander ab. Im Durchschnitt erschienen die Kristalle unter dem Mikroskop als $\sim 10\,\mu$ lange Nadeln oder als gestreckte, verästelte Partikel.

Die Kurven 1—6* geben die Änderungen des Emaniervermögens (Ordinate) mit der thermischen Behandlung (Abszisse) bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10—12° pro Minute. Das EV wurde nach der Strömungsmethode[9] bestimmt. Als Trägergas für die Emanation diente Kohlensäure, die Präparate befanden sich daher während der Messungen in einer CO_2-Atmosphäre. An den Kurven Nr. 1 und 6 für die Komponenten der Mischkristallreihen ist die monotrope Umwandlung des rhombischen $CaCO_3$ bei 490°[10] sehr gut zu erkennen, der deutliche Richtungswechsel bei 920° (Kurve Nr. 6) ist durch die enantiotrope Veränderung des $SrCO_3$ hervorgerufen. Bei 940° (Nr. 1) bzw. 1270° (Nr. 6) wird auffällig verschiedenartig angezeigt, daß der Zerfall[11] der Carbonate in Oxyd und Kohlensäure beginnt.

An den Kurven Nr. 2 und 3 ist festzustellen, daß die Spitze der Aragonit-Umwandlung unter dem Einfluß des eingebauten Strontiums bereits bei dem Verhältnis 90/10 um 70° zu höherer Temperatur verschoben ist. Der fortschreitende Strontiumzusatz macht sich in Kurve Nr. 3 in dem Mischungsverhältnis 70/30 in verstärktem Maße geltend.

Ähnelten sich die Kurven bisher in ihrem ersten Teil, der vorläufig allein betrachtet werden soll, so ändert sich das Bild, wenn die Komponenten das Carbonatgitter im molaren Verhältnis 1 : 1 erfüllen (Nr. 4). Die erste hochreichende Spitze ist verschwunden, geblieben ist ein scharfer Knick bei 590°. Was mit dem Präparat 50/50 eingeleitet wurde, kommt an der Mischung 30/70 noch deutlicher heraus, nämlich ihr Angleichen an die $SrCO_3$-Kurve. Wie bei dieser wird an den Präparaten 30/70 (Nr. 5) und 10/90 die Umwandlung nur durch einen sehr schwachen EV-Abfall und eine Änderung in der Steigung des Kurvenzuges deutlich.

Die bisher betrachteten Kurvenbereiche für die Mischkristalle ähnelten in ihrer Eindeutigkeit denen der Komponenten so weit, daß niemals der Eindruck entstand, es könnten sich durch etwaige Entmischungen unübersichtlichere Verhältnisse gebildet haben.

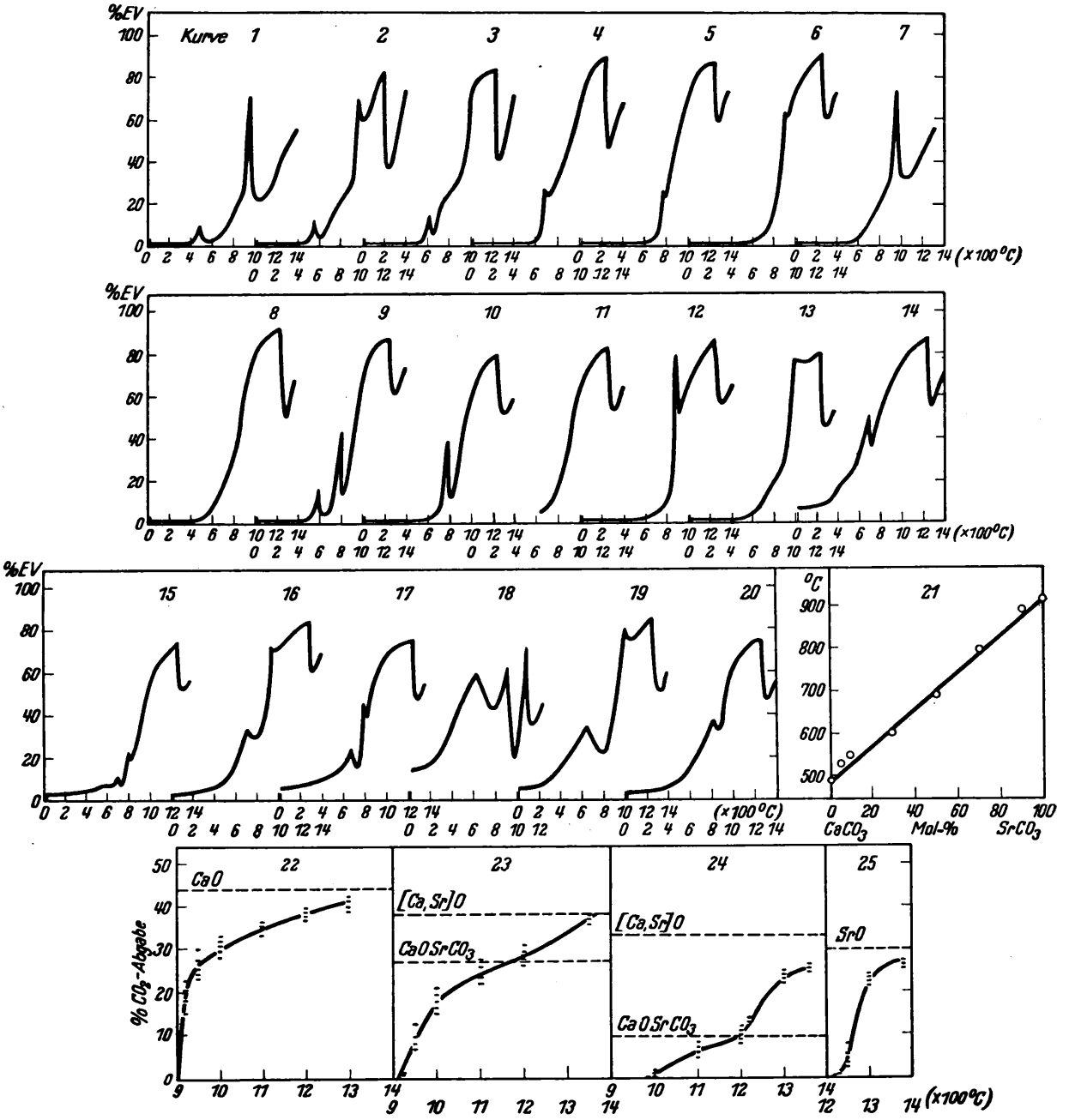
Werden die experimentell gefundenen Werte für die Aragonit-Calcit-Umwandlung der Mischkristalle der prozentualen Zusammensetzung zugeordnet, so findet man eine Abhängigkeit beider Größen, die sich recht genau mit einer Beziehung folgender Form deckt:

$$\text{Gesuchter Umwandlungspunkt eines rhombischen Mischkristalls} = \frac{a\,t_{ca} + b\,t_{sr}}{100}.$$

t_{ca} und t_{sr} sind die bekannten Umwandlungspunkte der Komponenten, a und b ihre Mol-% in der Mischung. In den Diagrammen (Kurve Nr. 21) entspricht die ausgezogene Linie dem obigen Ansatz. Die eingezeichneten Punkte sind durch die Messungen festgelegt. Die Gesetzmäßigkeit steht in Übereinstimmung mit anderen additiven Eigenschaften von Mischkristallen. Es darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß die obenstehende lineare Verknüpfung von Umwandlungspunkt und Zusammensetzung mit einer gewissen Einschränkung aufzunehmen ist. Denn die Temperatur, bei der eine monotrope Umwandlung beobachtbar schnell verläuft, ändert sich mit der Erhitzungsgeschwindigkeit, ein enantiotroper Umwandlungspunkt verschiebt sich dabei nicht. Es ist also

[9—11] K. E. Zimens[4].

* Kurven 1—25 s. S. 143.



Kurven Nr. 1—6: Die Umwandlung rhombischer Mischkristalle. Fällungstemperatur 75°. 1: $CaCO_3$, rhombisch; 2: (Ca, Sr) CO_3, 90/10 Mol-%; 3: 70/30 Mol-%; 4: 50/50 Mol-%; 5: 30/70 Mol-%; 6: $SrCO_3$. Kurven Nr. 7—12: Monotropie—Enantiotropie. 7: $CaCO_3$, auf 550° vorerhitzt; 8: (Ca, Sr) CO_3, 50/50 Mol-%, auf 750° vorerhitzt; 9: 30/70 Mol-%, auf 900° vorerhitzt; 10: 30/70 Mol-%, erst auf 900°, dann auf 600° vorerhitzt; 11: 30/70 Mol-%, auf 900° vorerhitzt, dann nur bis 650° abgekühlt; 12: 10/90 Mol-%, auf 950° vorerhitzt. Kurven Nr. 13—17: Fällungstemperatur 20°, langsam gefällt: 13: (Ca, Sr) CO_3, 70/30 Mol-%; 14: 50/50 Mol-%; 15: 30/70 Mol-%. Bei 20° schnell gefällt: 16: $SrCO_3$; 17: 30/70 Mol-%. Kurven Nr. 18—20: Oxalat-Carbonate. 18: $CaCO_3$; 19: (Ca, Sr) CO_3, 30/70 Mol-%, das Oxalat im Vakuum zu Carbonat zersetzt; 20: 30/70 Mol-%, das Oxalat an Luft zu Carbonat zersetzt. Kurve Nr. 21: Umwandlungspunkte und Zusammensetzung der Mischkristalle. Kurven Nr. 22—25: Gewichtsverlust im CO_2-Strom. 22: $CaCO_3$; 23: 70/30 Mol-%; 24: 30/70 Mol-%; 25: $SrCO_3$.

möglich, daß bei geänderter Erhitzungsgeschwindigkeit die oben angegebene Gerade beim Übergang von den monotropen zu den enantiotropen Mischkristallen einen schwachen Knick erhält.

Monotropie und Enantiotropie des Systems $(Ca,Sr)CO_3$

Um zu entscheiden, ob und wann sich die Monotropie in der Mischkristallreihe zur Enantiotropie wandelt, wurde aus praktischen Gründen jedes der bereits genannten rhombischen Präparate im CO_2-Strom etwa 50° über seinen jeweiligen Umwandlungspunkt erhitzt und unmittelbar darauf aus dem Ofen gezogen. Dann wurde damit wieder eine Kurve aufgenommen. Sind die Carbonate monotrop, so darf auf dieser zweiten Kurve kein Umwandlungseffekt mehr erscheinen. Er muß dagegen abermals auftreten, wenn in den Kristallen reversible Gitteränderungen vor sich gehen.

Die Präparate selbst hatten bei der Beobachtung unter dem Mikroskop durch die Vorbehandlung keine merkbaren Veränderungen erfahren. Äußere Umrisse und Größe waren erhalten geblieben. Im Vergleich zur ersten Kurvenschar traten aber verschiedene andersartige Erscheinungen an ihnen auf.

Im einzelnen ist an den Kurven Nr. 7—12 zu erkennen, daß das $CaCO_3$ (Nr. 7) um 490° keine EV-Änderungen erfährt. Durch das Vorerhitzen ist also Calcit entstanden[12]. Fast übereinstimmend mit dem anfänglichen Kurvenverlauf für das hexagonale $CaCO_3$ erweisen sich die EV-Änderungen der vorerhitzten Präparate $(Ca,Sr)CO_3$ 70/30 und 50/50 (Nr. 8). An den kritischen Punkten ist keinerlei Unstetigkeit der Kurven zu erkennen, die auf irgendwelche Veränderungen im Kristall zurückzuführen wäre.

Es scheint beachtenswert, daß der Aragonit-Kristall sogar dann noch monotrop bleibt, wenn die Hälfte der Kationen durch Strontium ersetzt ist. Das Ergebnis wurde durch Röntgenaufnahmen bestätigt. Die Linienanordnung für die beiden vorbehandelten Präparate war der des Calcits ähnlich [Abb. 2b für $(Ca,Sr)CO_3$ 70/30].*

Ein überraschend neuartiges Verhalten stellt sich an dem vorerhitzten Carbonat 30/70 ein (Kurve Nr. 9). Es fällt zunächst die ungewöhnlich gut ausgeprägte Spitze bei 790° auf. Sie hebt sich auffällig von der bisher üblichen Anzeige der Modifikationsänderungen an strontiumreichen Mischkristallen ab. Aber sie liegt wenigstens an der gleichen Stelle, an der auch die Umwandlung der nicht vorerhitzten Mischkristalle dieser Zusammensetzung vor sich geht. Darüber hinaus vollzieht sich völlig unerwartet ein schneller Anstieg und Abfall des EV um 590°.

Eine Erklärung dafür ließ sich finden, als die Röntgenaufnahme dieses vorerhitzten Präparates vorlag. An sich wäre man geneigt, derartig strontiumreiche Mischkristalle für enantiotrop zu halten, so daß sie also nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder in das rhombische Gitter zurückschlagen. Im Gegensatz dazu zeigten die Debye-Scherrer-Aufnahmen der auf etwa 840° erhitzten und wieder abgekühlten Carbonate keine Linien des rhombischen Systems, sondern eine Anordnung der Interferenzen, die — abgesehen von gewissen Veränderungen ihrer Abstände und Intensitäten — der des hexagonalen $CaCO_3$ nahekommt (Abb. 3b).

Hiernach könnte folgende Annahme statthaft sein. Der Aufbau beider Gitterformen dieser Mischkristalle ist so ähnlich, daß beim Abkühlen keine Rückumwandlung der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation in die rhombische Ausgangsform erfolgt. Vielmehr bleibt jene unterhalb des Umwandlungspunktes als zwar unstabiler Zustand bestehen. Wird dann die beträchtlich unbeständige Form wieder erhitzt, so taut mit der Auflockerung des Gefüges der eingefrorene Zustand auf. Bei 590° erfolgt dann der Übergang in die schon vorher erwartete rhombische Struktur; dadurch ist die erste Spitze in Kurve Nr. 9 gegeben. Bei 790° geht jetzt natürlich wieder die übliche Umwandlung rhombisch-hexagonal vor sich. Dem entspricht die zweite Spitze.

Diese Auffassung ließ sich durch einige weitere EV-Kurven und Röntgenaufnahmen festigen. Wenn z. B. die vom Vorerhitzen auf 850° hexagonal gewordenen Carbonate 30/70 beim zweiten Hochheizen bis gegen 600° eine Rückumwandlung ins rhombische Gitter erfahren, dann müßte die dritte Kurve, die der doppelten Vorbehandlung folgte, mit der für das ursprünglich rhombische Präparat (Nr. 5) übereinstimmen. Kurve Nr. 10 bestätigt das. Die EV-Spitze bei 590° ist verschwunden, und sonst herrscht hinreichende Übereinstimmung mit Kurve 5.

Auch dem röntgenographischen Befund nach ist ein auf 850° vorerhitztes hexagonales Präpa-

[12] K. E. Zimens[4].

* Abb. 1—4 s. Tafel S. 128b.

rat 30/70 nach abermaligem Erhitzen auf etwa 650° wieder rhombisch geworden (Abb. 3c).

Weiterhin konnte das Einfrieren der hexagonalen Struktur, das bisher aus der ersten Spitze der Kurve Nr. 9 und aus der Röntgenaufnahme zu erschließen war, durch eine weitere Kurve unmittelbar anschaulich gemacht werden. Dazu war es notwendig, die hexagonal gewordenen Carbonate einmal nicht unter 590° abkühlen zu lassen, denn sonst wird die Instabilität des Gitters so groß, daß es bei einer neuen Kurve die Aufhebung des Zwangszustandes zugunsten der rhombischen Struktur erfährt, sobald es wieder über die kritischen 590° erhitzt wird. Um das zu vermeiden, wurden Carbonate 30/70 im Emanierofen auf 850° erhitzt, dann aber nicht herausgenommen, vielmehr kühlten sie mit dem Ofen im Verlauf einer Stunde lediglich auf 650° ab. Die anschließend aufgenommenen Kurven (Nr. 11) wiesen nun bei 790° keine Spitze auf, sondern der EV-Anstieg verlief hier völlig stetig, ähnlich wie bei anderen hexagonalen Präparaten.

An Mischkristallen der Zusammensetzung 10/90 (Kurve Nr. 12) ist diese besondere Umwandlungsfolge wieder verschwunden; sie zeigen reine Enantiotropie wie das vorerhitzte $SrCO_3$ allein. Es besteht nur der Unterschied, daß entsprechend dem Zusatz an kleineren, stärker kontrapolarisierenden Ca-Ionen die Umwandlung etwas früher vor sich geht.

Recht auffällig ist es, wie verschieden sich die Gitterumwandlungen an den vorerhitzten und den nicht vorbehandelten Präparaten ab 30/70 über 10/90 bis zum reinen $SrCO_3$ ausprägen. Die im Richtungswechsel des EV vorher kaum angedeuteten Umwandlungsspitzen sind außerordentlich scharf geworden; mehrmaliges Vorerhitzen auf dieselbe Temperatur ändert daran nichts mehr. Eine Erklärung dafür fehlt.

Die Beeinflußbarkeit der Calcit-Struktur durch Strontium-Zusatz

Weiterhin wurde die Frage gestellt, in welchem Gittertyp sich die Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung ausbilden, wenn sie nach Vorschriften gefällt werden, die das $CaCO_3$ für sich allein sogleich in der hexagonalen Form entstehen lassen, insbesondere wie weit diese dann dem normalerweise rhombischen $SrCO_3$ seine Struktur aufzwingt.

Das Herstellungsverfahren der Carbonate wurde nur so weit abgewandelt wie nötig, um von der Aragonit- zur Calcit-Darstellung zu gelangen. Es genügte, allein die Fällungstemperatur von 75° auf 20° herabzusetzen[13]. Diese Änderung hatte schon rein äußerlich merkbare Unterschiede in der Niederschlagsbildung zur Folge. Das $CaCO_3$ und die Ca-reichen Präparate gaben jetzt eine flockige, käsige Ausscheidung, die anfänglich in der Lösung schweben blieb. Beim Waschen durch Dekantieren veränderte sich die Fällung allmählich, sie ballte sich zusammen und sank als grobes, sandiges Pulver zu Boden. Vom $CaCO_3$ sind im Verlauf dieser Alterung sehr schön ausgebildete, scharfkantige prismatische Kristalle entstanden. Die strontiumreichen Carbonate 30/70 und das reine $SrCO_3$ setzen sich viel rascher ab; schon während des Ausfällens verlieren sich die schwebenden Flocken. Bemerkenswert war es, welche verschiedenen Formen die Kristalle der einzelnen Präparate trotz der praktisch übereinstimmenden Fällungsbedingungen annahmen.

Auffällig gut entwickelten, scharfkantigen Prismen des $CaCO_3$ stehen feine $SrCO_3$-Nadeln gegenüber. Sie ähnelten in ihrer Form den aus heißen Lösungen gewonnenen. Doch mit etwa 2—3 µ Länge und etwa 0,5 µ Breite sind sie deutlich kleiner als die Nadeln des heißgefällten $SrCO_3$. Während die beiden reinen Komponenten die von echten Kristallen geforderten ebenen Begrenzungsflächen aufweisen, sind die Mischkristalle nun immer mehr oder weniger abgerundet und kugelförmig ausgebildet, ungefähr 3—12 µ im Durchmesser.

Den Emanierkurven nach ist das kalt gefällte $CaCO_3$ hexagonal, d. h. die Herabsetzung der Fällungstemperatur brachte das erwartete Ergebnis. In Kurve Nr. 13 für kalt gefällte Mischkristalle 70/30 ist in bezug auf die Umwandlung noch kein Einfluß seitens des Strontium-Zusatzes zu erkennen; sie sind demnach ebenfalls hexagonal.

Mit dem Präparat 50/50 (Nr. 14) tritt eine auffällige Veränderung in der Reihe ein. Das Anfangs-EV liegt mit rd. 6 % immer beträchtlich höher als vorher, der EV-Anstieg setzt viel früher ein als sonst. Außerdem erfolgt immer wieder bereits bei 660° ein deutlicher Abfall im Gegensatz zu der bisher an heißgefällten Präparaten 50/50 erst bei 690° beobachteten Unstetigkeit. Auf 750° vorerhitzte Präparate dieser Art geben wieder den gleichen Kurventyp, wie er bereits für 50/50 hexagonal (Nr. 8) gezeichnet wurde.

Damit stellt sich eine interessante Tatsache heraus:

Das $SrCO_3$ zwingt in diesem Mischungsverhältnis dem $CaCO_3$ seine rhombische Form auf trotz der Calcit-Fällungsbedingungen, die zu hexago-

[13] Rose[7].

nalen Kristallen führen sollten. Die dem $SrCO_3$ zugehörige Enantiotropie geht solchen Mischkristallen jedoch verloren, und ihre Umwandlung bleibt irreversibel wie die des reinen $CaCO_3$.

Das Anfangs-EV des vorerhitzten 50/50-Präparates ist von 6% auf 0.4% abgefallen, obgleich sich an der Korngröße äußerlich überhaupt nichts geändert hat.

Abermals herangezogene Röntgendiagramme bestätigten das Ergebnis. Sie enthielten scharfe Linien des hexagonalen Systems für das kaltgefällte $CaCO_3$, für 70/30 und auch für das vorerhitzte 50/50, dagegen rhombische Linienanordnung für die nicht vorerhitzten, unter Calcit-Fällungsbedingungen hergestellten Mischkristalle 50/50. Zusätzlich sind die Interferenzen des letztgenannten Systems ziemlich verschwommen. Ein Zeichen für den auch durch die Emaniermethode aufgedeckten Fehlordnungszustand.

Beide, Röntgenaufnahmen und Anfangs-EV-Werte, sagen übereinstimmend aus, daß sich die kaltgefällten Carbonate während ihres Alterungsvorganges in bezug auf ihren inneren Aufbau recht verschieden entwickelt haben. Gegen die regelmäßige und dichte Anordnung der Ionen im $CaCO_3$ und 70/30 steht das stark gestörte Gitter 50/50.

Dessen Unregelmäßigkeiten im Kristallaufbau erleichtern der Emanation die Diffusion und verursachen den schnellen Anstieg des von vornherein höher liegenden EV. Die Beseitigung der Gitteraufbaufehler scheint in beschleunigtem Maße zusammen mit der Umwandlung zu erfolgen. Dies ist wohl der Grund dafür, daß in Kurve Nr. 14 der Abfall bei 660° stärker ist als in Kurve Nr. 4 für die heißgefällten Carbonate der gleichen Zusammensetzung. Die um 30° früher einsetzende monotrope Umwandlung der kaltgefällten Carbonate 50/50 ist vermutlich ebenfalls durch die geringere Ordnung im Kristallaufbau bedingt. Die fehlgeordneten Gitterbausteine erlangen schon bei etwas niedrigerer Temperatur die notwendige Beweglichkeit, um den an die Monotropie geknüpften Zwangszustand aufgeben zu können.

Wieder etwas Neues bringt das System 30/70 (Nr. 15). Mit einem EV, das etwas höher liegt als das der heißgefällten Mischkristalle, beginnt die Kurve. Bei 800° erscheint der bereits bekannte Effekt, der bekundet, daß auch bei der 20°-Fällung primär die rhombische Struktur entstand. Davor liegen zwei neuartige Unstetigkeiten, und zwar bei 550° und 700°. Sie fehlen am reinen $SrCO_3$, das ebenfalls bei Zimmertemperatur gefällt wurde. Dafür unterscheidet dieses sich aber schon äußerlich von dem vorgenannten Präparat. Seine feinteiligen Nadeln sind wesentlich besser durchgebildet als die kugeligen Verwachsungskonglomerate der Carbonate 30/70.

Es sei an dieser Stelle betont, daß keine der angeführten Kurven ein einmaliges Zufallsergebnis ist; in jedem Falle wurde durch mehrfache Wiederholung der zugehörigen Carbonatfällung die Reproduzierbarkeit festgestellt.

Wenn die eben erwähnten Unstetigkeiten mit dem Fehlordnungszustand der Kristalle im Zusammenhang stehen, so müßten sie stärker hervortreten, sobald bei der Fällung im Sinne der Tammannschen Regel[14] die Keimbildungsgeschwindigkeit gegen die Kristallisationsgeschwindigkeit mehr zur Wirkung kommt, d. h. also der innere Aufbau der Kristalle unregelmäßiger wird.

Für eine neue Kurvenserie wurden daher die Präparate mit wesentlich erhöhter Fällungsgeschwindigkeit niedergeschlagen. Die 20° warme Nitratlösung floß nicht mehr mit einer Geschwindigkeit von 100 cm^3/360 sec aus dem Zulaufgefäß in die $(NH_4)_2CO_3$-Lösung, sondern mit einer solchen von 100 cm^3/20 sec.

An den Kurven Nr. 16/17 tritt in der Tat die erwartete Veränderung auf. Das Anfangs-EV für 30/70 (Nr. 17) ist jetzt mit 6% gemäß den verstärkten Unregelmäßigkeiten im Aufbau größer als vorher. Der Haltepunkt bei 500° ist zwar verschwunden, vielleicht wird er durch den kräftigen EV-Anstieg überdeckt, dagegen ist der Abfall im EV bei 700° entsprechend den erheblicheren Gitterstörungen stärker geworden. Am $SrCO_3$ (Nr. 16) tritt endlich auch die gleiche Erscheinung auf. Gleichlaufend damit sind seine Kristalle nicht mehr nadelig, sondern ähnlich grobkörnig wie die der Mischkristalle, so daß sich auch äußerlich die gegenseitige Annäherung der Strukturen kundtut.

Der irreversible Charakter, den man solchen Gitterstörungen zuschreiben muß, wird durch Aufnahmen bestätigt, die vorgenommen wurden, nachdem die Präparate bis zu dem Endpunkt der Rekristallisation (gleichbedeutend mit dem erneuten Anstieg nach 750°) erhitzt waren. Sie besaßen dann wieder das übliche niedrige Anfangs-EV, obwohl abermals nichts an der Korngröße

[14] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, S. 148.

der Sekundärteilchen verändert war, und hatten die genannten Unregelmäßigkeiten im Linienzug verloren.

Die Kurven für schnell gefälltes 50/50, 70/30 und $CaCO_3$ sind nicht gezeichnet, sie unterschieden sich kaum von denen für die langsamen Kaltfällungen.

Auffällig war es, daß die Ca-reichen Mischkristalle 70/30 und das $CaCO_3$ in den Kurven auch nun noch keine Rekristallisationserscheinungen aufwiesen, ebenso wie sie nur scharfe Röntgenlinien gaben, obwohl sie sich zunächst genau so schleimig abschieden wie alle anderen Kaltfällungen auch. Es muß angenommen werden, daß sich die dazugehörige Instabilität der Präparate mit überwiegendem Ca-Gehalt bereits während des Auswaschens der Fällungen spontan verlor. Es schien so, als ob in diesem Falle die Alterung langsamer vor sich ging als an den strontiumreichen Kristallen, und dadurch könnte die Bedingung gegeben sein, unter der sich sogleich ein höherer Ordnungszustand der Mischkristalle mit hohem Ca-Gehalt einstellt.

Es gelang, diesen Alterungsvorgang am $CaCO_3$ weitgehend aufzuhalten. Das Ergebnis war ein fehlgeordnetes rhombisches Gitter, obwohl die Fällungstemperatur auf 20° gehalten und nur die Konzentration der Lösungen heraufgesetzt wurde[15].

Danach scheint die oben nach Rose angegebene Art und Weise der Calcit-Herstellung gar nicht spezifisch für Calcit-Ausbildung zu sein, sondern es bildet sich gemäß der Ostwaldschen Stufenregel auch bei Kaltfällungen zuerst die energiereichere Aragonit-Modifikation.

An kaltgefällten Mischkristallen 70/30 konnte der Alterungsvorgang häufig nicht verhindert werden. Deswegen kann auch keine sichere Aussage gemacht werden, ob auch die *primäre* Gitterausbildung der kaltgefällten Mischkristalle 70/30 rhombisch ist.

Gitterstörungen in den Oxalat-Carbonaten

Um den Einwand zu beheben, der in den Kurven Nr. 14—17 bei 700° auftretende Effekt rühre nicht von dem Fehlordnungszustand der Kristalle her, sondern hänge etwa mit dem Austritt von Verunreinigungen aus den Verwachsungskonglomeraten zusammen, wurde nach einem neuen Herstellungsverfahren für die Carbonate gesucht. Dieses sollte mit Sicherheit die Ausbildung von Gitterstörungen in sich bergen und gleichzeitig das Verbleiben flüchtiger Verunreinigungen ausschließen. Eine geeignete Möglichkeit dazu bestand darin, Erdalkalioxalate vorsichtig in Carbonat überzuführen. Infolge der Abgabe von Kristallwasser und Kohlenmonoxyd treten Leerstellen zwischen den Carbonatbausteinen auf, die sich durch ein erhöhtes EV bei Zimmertemperatur und in irreversibler Gitterausheilung bei thermischer Behandlung geltend machen sollen.

Die Oxalate wurden wieder „umgekehrt" gefällt. Die ThX-haltigen, verdünnten Erdalkalinitrat-Lösungen flossen in eine Lösung, die Ammoniumoxalat und Oxalsäure im bestimmten Mischungsverhältnis enthielt. Dieses war so ausprobiert, daß die 4-proz. Lösung den zur Ausbildung großer Kristalle geeigneten p_H-Wert besaß und den notwendig quantitativen Umsatz ausreichend gewährleistete. Die calciumreichen Oxalate waren 2 μ breit und 5—8—12 μ lang. Mit dem Strontiumgehalt stieg die Korngröße. Das reine Strontiumsalz schied sich in starken Prismen ab; diese waren 5—10 μ breit und 100—200 μ lang und zeichneten sich durch einen schönen seidigen Glanz aus.

Die Zersetzung der Oxalate ging im Hochvakuum bei 590° vor sich. Die entstandenen Carbonate waren von gleichzeitig ausgeschiedenem Kohlenstoff tiefschwarz gefärbt; ihr Freisein von Oxalaten wurde gegen $KMnO_4$ geprüft.

In allen 4 Kurven [für $CaCO_3$ (Nr. 18); $SrCO_3$ und $(Ca,Sr)CO_3$ 70/30 und 30/70 (Nr. 19)] tritt ein mehr oder weniger starker Buckel auf, und zwar wieder gegen 700°. Er fehlt diesmal auch beim $CaCO_3$ und Präparat 70/30 nicht, da die Verhältnisse ihrer Entstehung jetzt die sofortige Ausheilung der Gitterstörungen durch Umkristallisation ausschließen. Das Anfangs-EV liegt erwartungsgemäß immer recht hoch.

Alle diese Präparate gaben auch wieder unscharfe Röntgendiagramme, deshalb erschien es als sicher, daß die Lückenbildung hier, wie die Fehlordnung bei verschiedenen schnell gefällten Carbonaten, das Diffusionsvermögen der Emanation heraufsetzt. In dem gelockerten Gefüge werden die Gitterschwingungen frühzeitig beträchtlich und haben den baldigen Anstieg des EV im Gefolge. Sobald Platzwechselvorgänge im Kristall eine Umgruppierung der Bausteine zu einem besser geordneten System mit verminderter Diffusionsmöglichkeit einleiten, erfolgt der erste Abfall in der Kurve.

[15] Vgl. H. Kallweit, Diss. Univ. Berlin 1943, Kurve u. Röntgenaufnahme.

Unterbricht man die Kurve nach dessen Beendigung und untersucht die Präparate aufs neue, so ist — bei nunmehr scharfen Röntgenlinien — das Anfangs-EV auf 1% abgefallen, auch fehlt der Buckel bei 700°.

Auch hier war das Nachlassen des Anfangs-EV lediglich durch eine Rekristallisation, aber keineswegs durch Sammelkristallisation hervorgerufen. Die Konturen der groben Kristalle waren bei 440-facher Vergrößerung besonders gut zu beobachten, doch ließ sich nie eine Kornvergrößerung der unter dem Mikroskop wahrnehmbaren Sekundärteilchen feststellen, wenn sie auf 750° erhitzt waren. Das Absinken des EV bei 700° ist demnach allein auf die Herabsetzung seines Diffusions-, aber nicht auf die des Rückstoßanteiles zurückzuführen; mit dem Ausstoßen von Verunreinigungen kann es nicht in Zusammenhang gebracht werden, zumal ihr Vorhandensein wegen des Pumpprozesses bei 590° unwahrscheinlich ist.

Darüber hinaus ist u. a. auf eine Besonderheit hinzuweisen, durch die sich z. B. die Oxalat-Carbonate 30/70 auszeichneten.

An Kurve Nr. 19 für Oxalat-Carbonat 30/70 ist zu beachten, wie der erste Abfall glatt bis zu 800° hin fortschreitet, obwohl sonst an dieser Stelle die Umwandlung rhombisch-hexagonal lag. Das zwang zu der Folgerung, daß selbst die 70 Mol-% $SrCO_3$ enthaltenden Carbonatmischkristalle aus den Oxalaten (Abb. 4a) sogleich in der hexagonalen Form entstehen können. Röntgenaufnahmen bestätigen das (Abb. 4b). An sich kaum berechtigte Bedenken, es sei durch die vorausgegangene Oxalatfällung die richtige prozentuale Zusammensetzung mißglückt, waren leicht zu beheben, denn es trat sofort wieder die komplexe Umwandlung mit den beiden charakteristischen Spitzen auf (wie Nr. 9), wenn das Oxalat-Carbonat auf 950° vorerhitzt war.

Die Oxalate 30/70 wurden zusätzlich, d. h. in einem offenen horizontalen Röhrenofen (innerer Durchmesser 15 mm), unter Atmosphärendruck bei 560° in Carbonate übergeführt. Diese waren jetzt nur schwach grau gefärbt. Die zu ihnen gehörige Kurve (Nr. 20) gestattete zunächst keine klare Entscheidung, ob bei 790° wieder die Umwandlung rhombisch-hexagonal vor sich ging, oder ob zufällig an der gleichen Stelle nur eine Gitterausheilung hexagonaler Kristalle kenntlich gemacht wurde. Die Röntgenaufnahme klärte zugunsten der rhombischen Gitterausbildung auf (Abb. Nr. 4c).

Damit ergab sich der auffallende Tatbestand, daß die kristallographische Ausbildung der für ihre labile Art bereits bekannten Mischkristalle 30/70 stark davon abhängig ist, wie der Oxalatzerfall vonstatten geht. Das gleiche Oxalat gibt hexagonale Carbonatkristalle, wenn es im Vakuum zersetzt wird, dagegen rhombische, wenn die Umwandlung an der Luft unter normalem Druck verläuft.

Das Aussehen der Kristalle wies darauf hin, daß für den Zerfallsmechanismus Unterschiede bestehen. Die starke Kohlenstoffausscheidung, wie sie bei der Vakuumzersetzung auftritt, fordert einen Reaktionsverlauf nach dem Schema: $2\,SrC_2O_4 = 2\,SrCO_3 + CO_2 + C$. Unter Atmosphärendruck geht der Abbau anscheinend bevorzugt nach der Gleichung: $SrC_2O_4 = SrCO_3 + CO$ vor sich.

Ließe sich nachweisen, daß ein kleineres CO_3-Radikal hinterbleibt, wenn jeweils aus einem einzelnen Oxalat-Ion ein CO-Molekül entweicht, als wenn zwei getrennt stehenden Oxalat-Ionen zur Carbonatbildung CO_2 und C entnommen wird (das entstandene CO_3 also eine größere Wirkungssphäre hat), so wäre dieser Größenunterschied im Goldschmidtschen[16] Sinne anzusetzen. Denn er könnte dann in dem strukturell empfindlichen Mischkristallsystem 30/70 so liegen, daß im ersten Fall — wie bei schwacher Kontrapolarisation — das rhombische Gitter entsteht, im zweiten Fall — entsprechend einer stärkeren Kontrapolarisationswirkung — sich das Oxalat sogleich in die hexagonale Form wandelt.

Die Spaltung der Mischkristalle

Schließlich soll an den verhältnismäßig übersichtlichen Kurven Nr. 1—6 kurz betrachtet werden, wie die Emaniermethode auf die Spaltung der Mischkristalle und ihrer Komponenten anspricht.

Vergleichsweise wurde die thermische Zersetzung auf gravimetrische Art verfolgt.

Unter möglichst gutem Angleichen an die Verhältnisse, wie sie bei den EV-Messungen herrschten, wurden im Emanierofen Carbonatmengen, die den durchschnittlichen Kurveneinwaagen entsprachen, jeweils von 20° ab auf die Temperatur erhitzt, die in der

[16] V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. VII u. VIII, Skr. Akad. Oslo, Math.-Naturwiss. Kl. **1935**.

nachfolgenden graphischen Darstellung hervorgehoben ist. Auch die Anheizgeschwindigkeit, die Größe der Platinschiffchen und der Kohlensäurestrom wurden nicht geändert. Die Schichtstärke der Carbonate in den Platinschiffchen betrug 2—3 mm. Das Abkühlen der Spaltprodukte erfolgte unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen, um die Aufnahme von H_2O und CO_2 weitgehend auszuschalten. Verschiedentlich traten trotzdem beträchtliche unkontrollierbare Schwankungen in Parallelauswaagen auf. Es wurden aber soviele Bestimmungen durchgeführt, daß die nachfolgenden Diagramme angenähert Geltung haben sollten.

Der gravimetrischen Bestimmung nach ist z. B. am $CaCO_3$ (Kurve Nr. 22), wird es in CO_2-Atmosphäre erhitzt, bis 900° noch nichts verändert, bei 950° sind in lebhaftem Sprung etwa 25%, bei 1000° 30% CO_2 abgegeben, und erst sehr allmählich nähert sich der Gewichtsverlust mit steigender Temperatur dem theoretischen Wert für vollkommene Spaltung (gestrichelte Linie in der Zeichnung). Die scharfe Spitze bei 940° in der EV-Kurve[17] für heißgefälltes $CaCO_3$ zeigt also nicht das Ende seiner Spaltung, sondern ihren Beginn an. Die Emaniermethode erlaubt also keine Aussage darüber, wann sich das $CaCO_3$ völlig zu CaO zersetzt hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim $SrCO_3$. 100° nach dem Abfall bei 1270° ist ebenfalls noch ein Rest von CO_2 (10%) in der Substanz zurückgeblieben (Nr. 25).

Da unter den herrschenden Versuchsbedingungen schon die CO_2-Abgabe der Komponenten in einem Temperaturbereich erfolgt, ist es nicht möglich, an Hand solcher Gewichtsbestimmungen genaue Aussagen über den Zerfall der Mischkristalle zu machen. Weil aber das $SrCO_3$ bis 1230° unverändert bleibt, wird eines sicher: Da den Mischkristallen 70/30 (Nr. 23) bei 1000° bereits 10% CO_2 fehlen, hat unweigerlich der Zerfall in diesem Temperaturgebiet begonnen, obwohl in den EV-Kurven kein Abfall darauf hinweist. Da weiterhin bei 1200° schon soviel CO_2 abgegeben ist, wie dem Zerfall des $CaCO_3$-Anteils allein entspricht, andererseits aber reines $CaCO_3$ (Nr. 22) bei 1200° noch nicht völlig gespalten ist, kann man annehmen, daß bereits ein Teil der unter Sr-Einfluß stehenden CO_3-Komplexe mitzerfallen ist. Außerdem wird zum Ausdruck gebracht, wie der Ca-Zusatz die Sr-Kräfte beeinflußt, denn bei 1350° ist der theoretische Gesamtgewichtsverlust besser erreicht als am reinen $SrCO_3$ bei der gleichen Temperatur.

In dem Sr-reichen System 30/70 beginnt die Spaltung (Nr. 24) erst bei höherer Temperatur. Bei 1000° ist im Gegensatz zu 70/30 noch kaum eine Gewichtsabnahme eingetreten. Es ist wieder bei 1200° der $CaCO_3$-Zerfallswert erreicht, bei 1350° ist, in Übereinstimmung mit dem Sr-Zuwachs, der Abstand vom theoretischen Gewichtsverlust größer als in 70/30, die Differenz der des $SrCO_3$ stärker angenähert.

Danach wird aus einem Rückblick auf die eingangs gezeigten Kurven Nr. 1—6 offenbar, daß die Emaniermethode die Spaltung der Mischkristalle in Oxyd und CO_2, im Gegensatz zu ihren kristallographischen Umwandlungen, nicht deutlich zum Ausdruck bringen kann. Lediglich am System $(Ca, Sr)CO_3$ 90/10 (Nr. 2) ist der Einfluß der Ca-Komponente an der Spitze bei 980° zu sehen. Im System 70/30 (Nr. 3) ist der Einfluß des $CaCO_3$-Anteils auf den Spaltungsverlauf nur noch sehr undeutlich zu erkennen. Die weiteren Kurven (Nr. 4 und 5) unterscheiden sich in dem Gebiet, das jetzt von Bedeutung ist, kaum noch vom $SrCO_3$. Lediglich der letzte Abfall um 1200° setzte, je nach der Ca-Einlagerung, ein wenig früher ein als am reinen $SrCO_3$.

Wenn also schließlich der Beginn der CaO-Bildung nicht mehr durch einen Abfall, sondern höchstens durch einen Richtungswechsel im EV oder gar nicht gekennzeichnet ist, so liegt das sicher in der Methode begründet. EV-Abfall, hervorgerufen durch das teilweise gebildete, schwächer emanierende Oxydgitter, wird dann von dem EV des verbleibenden, besser emanierenden Carbonatgitters überdeckt.

[17] K. E. Zimens[4].

Umwandlung von Chlor 35 mit thermischen Neutronen unter Aussendung von Protonen

Von Werner Maurer*

(Z. Naturforschg. 4a, 150—152 [1949]; eingegangen am 6. September 1948)

Mit Chlor von geänderter Isotopenzusammensetzung wird gezeigt, daß das langlebige Schwefelisotop von 88 Tagen HZ die Massenzahl 35 hat und bei der Neutronenbestrahlung von Chlor durch die Reaktion $_{17}Cl^{35}(n,p)_{16}S^{35}$ (88 Tage) entsteht.

Diese Umwandlung verläuft auch mit thermischen Neutronen. Aus Aktivitätsmessungen ergab sich ein Wirkungsquerschnitt von $0{,}29 \cdot 10^{-24}$ cm², bezogen auf reines Cl^{35}. Der Wirkungsquerschnitt des Prozesses $_{30}Zn^{64}(n,p)_{29}Cu^{64}$ (12,8 Stdn.), der energetisch auch mit thermischen Neutronen verlaufen müßte, ergab sich zu $<10^{-29}$ cm². Diese Wirkungsquerschnittsmessungen stehen im Einklang mit einfachen theoretischen Überlegungen.

Es werden Angaben über die Ausbeute an S^{35}-Präparaten gemacht.

Bei der Bestrahlung von Chlor mit schnellen Neutronen entsteht ein aktives Schwefelisotop mit einer Halbwertszeit (HZ) von 88 Tagen. Da die obere Grenze seines β-Spektrums nur 107 kV beträgt, muß die Kernreaktion energetisch auch mit thermischen Neutronen verlaufen können. Die Protonenenergie sollte dann gleich der Differenz von Neutronen- und Protonenmasse vermindert um 107 kV sein. Das ergibt einen Betrag von 650 kV.

Der Wirkungsquerschnitt (WQ) dieser Reaktion ist von Kamen[1] für ein Neutronenspektrum von maximal 20 eMV zu $2 \pm 1 \cdot 10^{-27}$ cm² gemessen worden. Nach der gleichen Arbeit ist der Effekt mit Paraffin verstärkbar und mit Cadmium absorbierbar. Er verläuft also auch mit thermischen Neutronen.

Bisher sind fünf Umwandlungen mit thermischen Neutronen unter Aussendung von geladenen Teilchen bekannt. Es sind dies $Li^6(n,\alpha)$, $B^{10}(n,\alpha)$, $B^{10}(n,p)$, $N^{14}(n,p)$ und $F^{19}(n,\alpha)$. Eine weitere Umwandlung dieser Art bei Chlor mit seiner hohen Ordnungszahl 17 ist erstens prinzipiell und zweitens im Hinblick auf eine Möglichkeit zur Herstellung starker Schwefelpräparate von Interesse. Im folgenden wird über eine Wiederholung des Kamenschen Versuchs unter verbesserten Bedingungen berichtet, über die Messung des WQ von $Cl^{35}(n,p)S^{35}$ für thermische Neutronen und über die Zuordnung des Prozesses mit an Cl^{37} angereichertem Chlor.

* Köln-Lindenthal, Lindenburg Haus 3b.

Das langlebige Schwefel-Isotop ist herstellbar durch die Prozesse Cl(n,p) und S(d,p). Danach kommen die Massenzahlen 35 oder 37 in Frage. Unter der Annahme, daß die Masse = 35 ist, fand Kamen[1] für den dann vorliegenden $S^{34}(d,p)S^{35}$-Prozeß bei einer Deuteronenenergie von 5 bis 14 eMV einen WQ von $7 \pm 3 \cdot 10^{-27}$ cm². Wenn der S(d,p)-Prozeß von dem im Vergleich mit S^{34} 270-mal selteneren S^{36} ausgehen sollte, würde sich ein unwahrscheinlich hoher WQ ergeben. Kamen ordnete deshalb den langlebigen Schwefel der Masse 35 zu.

Eine ganz sichere Deutung ist möglich, wenn man Chlor von geänderter Isotopenzusammensetzung bestrahlt. Ein solcher Versuch wurde durchgeführt. Das gewöhnliche Chlor besteht aus 75% Cl^{35} und 25% Cl^{37}. Es standen 460 mg NaCl mit 48% Cl^{35} und 52% Cl^{37} zur Verfügung[2]. Dieses Präparat wurde gleichzeitig mit 460 mg gewöhnlichem NaCl mit Neutronen bestrahlt. Die Neutronenintensität an der Stelle der beiden NaCl-Präparate war gleich. Nach der Bestrahlung wurde der gebildete aktive Schwefel nach Zugabe von inaktiver H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt. Wenn der Schwefel aus Cl^{35} entsteht, sollte gewöhnliches NaCl einen 1,58-mal stärkeren Effekt liefern als das oben beschriebene, an Cl^{35} abgereicherte NaCl. Bei Cl^{37} als Ausgangsisotop würde das Verhältnis 0,48 betragen. Der Versuch lieferte das Verhältnis

[1] M. D. Kamen, Physic. Rev. **60**, 537 [1941].

[2] Hrn. Prof. Clusius möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die Herstellung und bereitwillige Überlassung des Chlor-Präparats danken.

$1{,}48 \pm 0{,}1$. Das langlebige Schwefel-Isotop entsteht also sicher aus Cl^{35} durch den Prozeß

$$Cl^{35}(n,p)\,S^{35}\ (88\,\text{Tage}),$$

bzw. bei der Deuteronenbestrahlung von Schwefel durch den Prozeß

$$S^{34}(d,p)\,S^{35}\ (88\,\text{Tage}).$$

Die Zuordnung ist damit endgültig sichergestellt.

Um zu zeigen, daß die Umwandlung von Chlor mit thermischen Neutronen möglich ist, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Zwei kleine, gleichgroße, mit je 3 g NH_4Cl gefüllte Behälter, von denen der eine mit Cadmium umgeben war, befanden sich im Innern eines Paraffinblocks. Ihre gegenseitige Entfernung betrug 7 cm. Das Ganze wurde mit Neutronen von Be+d bestrahlt, derart, daß sich beide Kästchen in äquivalenter Stellung zur Neutronenquelle und zum Paraffin befanden. Nach der Bestrahlung wurde das gebildete S^{35} aus dem NH_4Cl als $BaSO_4$ abgetrennt. Die S^{35}-Präparate waren frei von P^{32}, der gleichzeitig durch die Reaktion $Cl^{35}(n,\alpha)$ P^{32} entsteht. Zur Messung der sehr weichen β-Strahlen des S^{35} von maximal 107 kV diente ein 5 μ-Al-Zähler. Dieser war in ein Glasgefäß mit entsprechenden Schliffen zum Einbringen der S^{35}-Präparate eingebaut.

Der Versuch ergab, daß die S^{35}-Präparate aus dem mit Cadmium abgeschirmten NH_4Cl etwa 12-mal schwächer waren als die aus dem unabgeschirmten NH_4Cl. Kamen[1] fand, bei sicher anderer Geometrie, den Faktor 6. Die Bildung von S^{35} erfolgte in der hier gewählten Anordnung also fast ausschließlich durch thermische Neutronen. Wenn zur Bestrahlung nicht die Neutronen von Be + d, sondern die von Li + d genommen wurden, betrug das Intensitätsverhältnis 8. Dieser — verglichen mit oben — kleinere Wert erklärt sich durch die bei Lithium-Neutronen sehr wahrscheinlich relativ stärkere Erzeugung von aktivem Schwefel durch schnelle Neutronen. Diese liefern zu beiden Präparaten einen gleichen zusätzlichen Anteil.

Der WQ der Reaktion $Cl^{35}(n,p)$ für thermische Neutronen wurde durch Anschluß an den bekannten Wert für $Mn(n,\gamma)$ gemessen. Wie oben wurden zwei gleiche Mengen NH_4Cl in identischen Behältern bestrahlt, wobei der eine mit Cadmium umgeben war. Beiden NH_4Cl-Proben waren 100 mg $MnCO_3$ sorgfältig beigemischt worden. Dann wurde, wie oben bereits beschrieben, mit Neutronen bestrahlt. Aus der relativen Aktivität von S^{35} und Mn^{56} ließ sich dann der gesuchte WQ berechnen. Unter der Annahme eines Absorptionsquerschnitts von $11{,}2 \cdot 10^{-24}\,cm^2$ für $Mn(n,\gamma)$ ergab sich für die Umwandlung von reinem Cl^{35} mit thermischen Neutronen der überraschend große Wert von $0{,}29 \cdot 10^{-24}\,cm^2 \pm 25\%$. Für das natürliche Isotopengemisch ergibt sich ein WQ von $0{,}22 \cdot 10^{-24}\,cm^2$. Die Absorption der sehr weichen β-Strahlung von S^{35} in der 5 μ-Al-Folie des Zählers und in der $BaSO_4$-Schicht des Präparates wurde durch Versuche ermittelt und berücksichtigt.

Gibert, Roggen und Rossel[3] haben die Energieverteilung der Protonen der Umwandlung $Cl^{35}(n,p)$ mit Ionisationskammer und Proportionalverstärker gemessen. Aus der Protonen-Häufigkeit im Vergleich zu dem Prozeß $N^{14}(n,p)$ wurde der WQ von $Cl^{35}(n,p)$ erschlossen. Für den WQ für thermische Neutronen ergab sich ein 5-mal kleinerer Wert als für $N^{14}(n,p)$. Wenn man für letzteren den Wert $1{,}2 \cdot 10^{-24}\,cm^2$ annimmt, so ergibt sich danach für $Cl^{35}(n,p)$ der $WQ = 0{,}24 \cdot 10^{-24}\,cm^2$, in guter Übereinstimmung mit dem hier aus Aktivitätsmessungen ermittelten Wert. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Auszählung der Protonen auch ein evtl. vorhandener Prozeß $Cl^{37}(n,p)$ mitgezählt würde, während bei der Aktivitätsmessung nur der Prozeß $Cl^{35}(n,p)$ erfaßt wird. Offenbar spielt die Kernreaktion $Cl^{37}(n,p)$ nur eine untergeordnete Rolle. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die Schwefel-Aktivität über 6 Monate verfolgt. Sie fiel mit der bekannten HZ von 3 Monaten ab.

Für den Gesamtabsorptionsquerschnitt des gewöhnlichen Chlors für thermische Neutronen fanden Lapointe und Rasetti[4] $27 \cdot 10^{-24}\,cm^2$, Volz[5] $24 \cdot 10^{-24}\,cm^2$ und Ramm $32 \cdot 10^{-24}\,cm^2$. Danach sollte er mit hier genügender Genauigkeit etwa $30 \cdot 10^{-24}\,cm^2$ betragen. Er setzt sich nach bisheriger Kenntnis zusammen aus drei Teilprozessen: $Cl^{35}(n,\gamma)$, $Cl^{37}(n,\gamma)$ und dem hier beschriebenen Prozeß $Cl^{35}(n,p)$. Für den Anlagerungsquerschnitt $Cl^{37}(n,\gamma)$ fanden O'Neal und Goldhaber[6] $0{,}07 \cdot 10^{-24}\,cm^2$ und Simna und

[3] A. Gibert, I. Roggen u. I. Rossel, Helv. physica Acta **17**, 97 [1944].

[4] C. Lapointe u. F. Rasetti, Physic. Rev. **58**, 869 [1940].

[5] H. Volz, Z. Physik **121**, 201 [1943].

[6] D. D. O'Neal u. M. Goldhaber, Physic. Rev. **59**, 102 [1941].

Yamasaki[7] $0.10 \cdot 10^{-24}$ cm². Alle Zahlen beziehen sich auf das natürliche Isotopengemisch von Chlor. Der Teilquerschnitt von $Cl^{35}(n,\gamma)$ sollte danach $30 - (0.22 + 0.10) \cdot 10^{-24}$ cm², d. h. rund $30 \cdot 10^{-24}$ cm² betragen. Eine direkte Messung wie bei $Cl^{37}(n,\gamma)$ liegt nicht vor, da über ein aktives Chlor der Masse 36 nichts bekannt ist.

Der bei der Anlagerung eines thermischen Neutrons an Cl^{35} gebildete, angeregte Cl^{36}-Kern kann also in zwei Richtungen zerfallen: einmal durch Emission eines γ-Quants mit einem WQ von rd. $30 \cdot 10^{-24}$ cm², oder durch Emission eines Protons mit einem WQ von $0.29 \cdot 10^{-24}$ cm². Die Emission eines γ-Quants ist also rd. 100-mal wahrscheinlicher als die eines Protons. Für dieses Proton beträgt die Durchdringungswahrscheinlichkeit durch den Potentialberg von Chlor nach Gamov etwa 10^{-4}. Da bei der Maximalenergie die Laufzeit des Protons durch den Cl-Kern etwa 10^{-20} sec beträgt, sollte die HZ für *alleinigen* Protonenzerfall, in Abwesenheit eines konkurrierenden Prozesses, etwa 10^{-16} sec betragen. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß ein einzelnes Proton nur während eines kleinen Zeitbruchteils die gesamte Anregungsenergie des Cl^{36} auf sich vereinigt. Die HZ für Protonenzerfall ist also sicher wesentlich größer. Nun muß bei alleinigem γ-Zerfall des angeregten Cl^{36} eine HZ von etwa 10^{-16} sec angenommen werden. Da nach obigem die Protonenemission 100-mal seltener ist als die γ-Emission, so wäre bei alleinigem Protonenzerfall eine HZ von etwa 10^{-14} sec zu erwarten. Dieser Wert ist rd. 100-mal größer als der, der sich aus dem Gamov-Faktor für ein Proton maximaler Energie ergibt. Für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelnes Proton die gesamte Anregungsenergie auf sich vereinigt, ergäbe sich damit ein Wert von 10^{-2}, was durchaus verständlich erscheint. Von Weißkopf und Ewing sind diese Verhältnisse näher durchgerechnet worden. Ihre Ergebnisse sind aber auf einen so leichten Kern wie Cl nicht mehr anwendbar.

Immer dann, wenn die maximale β-Energie eines Elektronenstrahlers kleiner ist als die Differenz der Neutronen-Protonenmasse, sollte er durch einen (n,p)-Prozeß mit *thermischen* Neutronen entstehen können. Der einzige weitere bekannte Fall dieser Art ist der Prozeß $Zn^{64}(n,p)\,Cu^{64}$ (12.8 Stdn.). Da die maximale β-Energie von $Cu^{64} = 580$ kV ist, sollten die Protonen eine Energie von: Neutronenmasse — Protonenmasse — 580 kV = 180 kV haben. Für die Durchdringungswahrscheinlichkeit dieser Protonen durch den Potentialberg von Zn^{65} ergibt sich ein Wert von rd. 10^{-16}, für alleinigen Protonenzerfall des angeregten Zn^{65} also eine HZ von rd. 10^{-5} sec. Für die Laufzeit des Protons im Kern wurde dabei ein Wert von 10^{-21} sec benutzt. Die Protonenemission sollte also 10^{11}-mal seltener sein als die γ-Emission. Mit einem WQ des Zn für thermische Neutronen von maximal 10^{-24} cm² ist für Zn(n,p) ein WQ von maximal 10^{-35} cm² zu erwarten. Ein Versuch ergab als obere Grenze einen Wert von 10^{-29} cm², was obiger Überlegung entspricht.

Um einen Begriff von den erreichbaren Präparatstärken von S^{35} zu geben, sei angegeben, daß man bei Bestrahlung von 1 kg Ammoniumchlorid mit thermischen Neutronen von 1 kg (Ra + Be)-Äquivalent in 1 Stde. etwa 1 µ Curie erhält.

[7] K. Simna u. F. Yamasaki, Physic. Rev. **59**, 402 [1941].

[8] S. Flügge u. J. Mattauch, Kernphysikalische Tabellen, Springer-Verlag, 1942.

NOTIZEN

Über die Möglichkeit von Alterseinstufungen von rubidiumfreien Mineralien nach einer „inversen Strontiummethode"

Von E. Walling

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 153 [1949]; eingeg. am 28. Februar 1949)

Über Altersbestimmungen von rubidiumhaltigen Mineralien mittels des darin akkumulierten radiogenen Strontiumisotops 87 wurde von Hahn und Walling[1] berichtet.

In dieser kurzen Mitteilung soll darauf hingewiesen werden, daß es möglich ist, Alterseinstufungen von Mineralien nach einem Verfahren vorzunehmen, das vielleicht am treffendsten als „inverse Strontiummethode" bezeichnet wird. Der Grundgedanke dieser Methode ist folgender:

In dem Urmagma, das sowohl Strontium als auch Rubidium enthielt, hatte sich infolge der ständigen Nachbildung von Strontium 87 die Zusammensetzung des Mischelements Strontium laufend zugunsten von höheren ^{87}Sr-Gehalten verschoben. Wurde nun ein einigermaßen rubidiumfreies Mineral in einer früheren oder späteren Erdperiode ausgeschieden, so muß, wenn es Strontium enthält, die Zusammensetzung dieses dem jeweiligen Alter des Magmas entsprechen.

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Überlegung sind: 1. die Annahme eines einigermaßen gleichmäßigen relativen Gehalts des Urmagmas an Rubidium und Strontium, der wohl als identisch mit der relativen Beteiligung der Elemente an der Zusammensetzung der äußeren Silikatkruste angenommen werden darf; 2. eine genügende Zeitspanne zwischen den Ausscheidungsperioden der betrachteten Mineralien und 3. ein nicht störender Gehalt des strontiumführenden Minerals an Rubidium.

Günstig ist, daß Rubidium bekanntlich vorwiegend ein Element der Restkristallisation ist, während Strontium zwar vorwiegend in der Haupt-, jedoch auch in der Erst- und in der Restkristallisation vorkommt. Die relative Anreicherung von Rubidium gegenüber dem Strontium im Restmagma wird naturgemäß eine Absolutbestimmung des Alters eines Minerals erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen; eine vergleichende Alterseinstufung wird hierdurch jedoch noch deutlicher hervortreten.

So weit die Grundgedanken, auf denen die Methode beruht.

Die nun folgende Überschlagsrechnung soll zeigen, daß die Verschiebungen in der isotopischen Zusammensetzung des Strontiums vermutlich so groß sind, daß sie durch die gegenwärtig bewundernswert hochentwickelte Massenspektroskopie erfaßt werden könnten.

Der Rechnung zugrundeliegende Daten:

Isotopische Zusammensetzung[2] des „gegenwärtigen, gewöhnlichen" Strontiums (vermutlich sedimentären Ursprungs):

^{84}Sr 0,56 %; ^{86}Sr 9,86 %; ^{87}Sr 7,02 %; ^{88}Sr 82,56 %;

desgl. des Rubidiums:

^{85}Rb 72,8 %; ^{87}Rb 27,2 %.

Halbwertszeit[3] des ^{87}Rb: $T = 6{,}3 \cdot 10^{10}$ a; seine Zerfallskonstante $= 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ a^{-1}.

Beteiligung der beiden Elemente an der Zusammensetzung der äußeren Silikatkruste[4]:

Rubidium 0,031%, folgl. des Isotops 87 0,0084 %.

Strontium 0,015 %, folgl. des Isotops 87 0,00105 %.

Auf 100 Atome ^{87}Sr entfallen gegenwärtig 800 Atome ^{87}Rb. Von letzteren haben sich aber z. B. in $2 \cdot 10^9$ Jahren (Alter des von Straßmann und Walling[3] untersuchten Lepidoliths) rd. 2%, also 16 Atome in ^{87}Sr umgewandelt. Vor $2 \cdot 10^9$ Jahren entfielen auf 800 Rb-Atome demnach nur 84 Atome ^{87}Sr. Die isotopische Zusammensetzung des Strontiums vor $2 \cdot 10^9$ Jahren war somit:

^{84}Sr 0,57 %; ^{86}Sr 9,96 %; ^{87}Sr 5,97 %; ^{88}Sr 83,5 %.

Diese Verschiebung von über 1%, auf die Gesamtmischung bezogen, dürfte wohl z. B. in dem Verhältnis ^{86}Sr/^{87}Sr im Massenspektrum sehr gut bestimmbar sein; aber auch Bruchteile davon müßten bestimmbar sein, da man zwischen den Kristallisationen ja nicht mit so großen Zeitintervallen zu rechnen hat.

Die „inverse Strontiummethode" kann die Genauigkeit von Altersbestimmungen nach der direkten Strontiummethode nicht erreichen. Sie würde aber eine Möglichkeit bieten, eine weitere Gruppe von Mineralien in die Altersforschung einzubeziehen und diese in eine Altersskala einzustufen. Aber auch wenn die Zeitunterschiede zwischen Erst- und Restkristallisationen zu gering sein sollten, um sich in den Massenspektren des Strontiums auszuprägen, würde man einen oberen Wert für die Periode der Erstarrung der äußeren silikatischen Kruste der Erde gewinnen.

[1] O. Hahn u. E. Walling, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 78 [1938].

[2] D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 36. Verlag Springer, Berlin.

[3] F. Straßmann u. E. Walling, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1 [1938].

[4] Th. Ernst[2], S. 1267 u. 1271.

Die Strahlungen von Thorotrastdepots im lebenden Gewebe

Von H. Maier-Leibnitz, K. Schmeiser und M. Schwaiger

Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für med. Forschung, Heidelberg; Chirurgische Universitätsklinik Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4a**, 153—154 [1949]; eingeg. am 20. Januar 1949)

Die Diskussion über die Schädlichkeit der radioaktiven Strahlungen des Thorotrast (eines Röntgen-

NOTIZEN

Über die Möglichkeit von Alterseinstufungen von rubidiumfreien Mineralien nach einer „inversen Strontiummethode"

Von E. Walling

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 153 [1949]; eingeg. am 28. Februar 1949)

Über Altersbestimmungen von rubidiumhaltigen Mineralien mittels des darin akkumulierten radiogenen Strontiumisotops 87 wurde von Hahn und Walling[1] berichtet.

In dieser kurzen Mitteilung soll darauf hingewiesen werden, daß es möglich ist, Alterseinstufungen von Mineralien nach einem Verfahren vorzunehmen, das vielleicht am treffendsten als „inverse Strontiummethode" bezeichnet wird. Der Grundgedanke dieser Methode ist folgender:

In dem Urmagma, das sowohl Strontium als auch Rubidium enthielt, hatte sich infolge der ständigen Nachbildung von Strontium 87 die Zusammensetzung des Mischelements Strontium laufend zugunsten von höheren ^{87}Sr-Gehalten verschoben. Wurde nun ein einigermaßen rubidiumfreies Mineral in einer früheren oder späteren Erdperiode ausgeschieden, so muß, wenn es Strontium enthält, die Zusammensetzung dieses dem jeweiligen Alter des Magmas entsprechen.

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Überlegung sind: 1. die Annahme eines einigermaßen gleichmäßigen relativen Gehalts des Urmagmas an Rubidium und Strontium, der wohl als identisch mit der relativen Beteiligung der Elemente an der Zusammensetzung der äußeren Silikatkruste angenommen werden darf; 2. eine genügende Zeitspanne zwischen den Ausscheidungsperioden der betrachteten Mineralien und 3. ein nicht störender Gehalt des strontiumführenden Minerals an Rubidium.

Günstig ist, daß Rubidium bekanntlich vorwiegend ein Element der Restkristallisation ist, während Strontium zwar vorwiegend in der Haupt-, jedoch auch in der Erst- und in der Restkristallisation vorkommt. Die relative Anreicherung von Rubidium gegenüber dem Strontium im Restmagma wird naturgemäß eine Absolutbestimmung des Alters eines Minerals erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen; eine vergleichende Alterseinstufung wird hierdurch jedoch noch deutlicher hervortreten.

So weit die Grundgedanken, auf denen die Methode beruht.

Die nun folgende Überschlagsrechnung soll zeigen, daß die Verschiebungen in der isotopischen Zusammensetzung des Strontiums vermutlich so groß sind, daß sie durch die gegenwärtig bewundernswert hochentwickelte Massenspektroskopie erfaßt werden könnten.

Der Rechnung zugrundeliegende Daten:

Isotopische Zusammensetzung[2] des „gegenwärtigen, gewöhnlichen" Strontiums (vermutlich sedimentären Ursprungs):

^{84}Sr 0,56 %; ^{86}Sr 9,86 %; ^{87}Sr 7,02 %; ^{88}Sr 82,56 %;

desgl. des Rubidiums:

^{85}Rb 72,8 %; ^{87}Rb 27,2 %.

Halbwertszeit[3] des ^{87}Rb: $T = 6{,}3 \cdot 10^{10}$ a; seine Zerfallskonstante $= 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ a^{-1}.

Beteiligung der beiden Elemente an der Zusammensetzung der äußeren Silikatkruste[4]:

Rubidium 0,031%, folgl. des Isotops 87 0,0084 %.

Strontium 0,015 %, folgl. des Isotops 87 0,00105 %.

Auf 100 Atome ^{87}Sr entfallen gegenwärtig 800 Atome ^{87}Rb. Von letzteren haben sich aber z. B. in $2 \cdot 10^9$ Jahren (Alter des von Straßmann und Walling[3] untersuchten Lepidoliths) rd. 2%, also 16 Atome in ^{87}Sr umgewandelt. Vor $2 \cdot 10^9$ Jahren entfielen auf 800 Rb-Atome demnach nur 84 Atome ^{87}Sr. Die isotopische Zusammensetzung des Strontiums vor $2 \cdot 10^9$ Jahren war somit:

^{84}Sr 0,57 %; ^{86}Sr 9,96 %; ^{87}Sr 5,97 %; ^{88}Sr 83,5 %.

Diese Verschiebung von über 1%, auf die Gesamtmischung bezogen, dürfte wohl z. B. in dem Verhältnis ^{86}Sr/^{87}Sr im Massenspektrum sehr gut bestimmbar sein; aber auch Bruchteile davon müßten bestimmbar sein, da man zwischen den Kristallisationen ja nicht mit so großen Zeitintervallen zu rechnen hat.

Die „inverse Strontiummethode" kann die Genauigkeit von Altersbestimmungen nach der direkten Strontiummethode nicht erreichen. Sie würde aber eine Möglichkeit bieten, eine weitere Gruppe von Mineralien in die Altersforschung einzubeziehen und diese in eine Altersskala einzustufen. Aber auch wenn die Zeitunterschiede zwischen Erst- und Restkristallisationen zu gering sein sollten, um sich in den Massenspektren des Strontiums auszuprägen, würde man einen oberen Wert für die Periode der Erstarrung der äußeren silikatischen Kruste der Erde gewinnen.

[1] O. Hahn u. E. Walling, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 78 [1938].

[2] D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 36. Verlag Springer, Berlin.

[3] F. Straßmann u. E. Walling, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1 [1938].

[4] Th. Ernst[2], S. 1267 u. 1271.

Die Strahlungen von Thorotrastdepots im lebenden Gewebe

Von H. Maier-Leibnitz, K. Schmeiser und M. Schwaiger

Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für med. Forschung, Heidelberg; Chirurgische Universitätsklinik Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4a**, 153—154 [1949]; eingeg. am 20. Januar 1949)

Die Diskussion über die Schädlichkeit der radioaktiven Strahlungen des Thorotrast (eines Röntgen-

kontrastmittels, das 0,25 g Thoroxyd in kolloidaler Form pro cm^3 enthält) hat uns veranlaßt, einige physikalische Messungen über die Strahlungen anzustellen, die von Thorotrastdepots im Gewebe ausgehen. Solche Thorotrastdepots entstehen bei Injektion von Thorotrast einerseits an der Injektionsstelle im Gewebe, andererseits durch Transport in der Blutbahn, vor allem in Leber und Milz. Ein einmal gebildetes Thorotrastdepot bleibt unbegrenzt bestehen; von einer Wiederausscheidung aus dem Körper ist nichts bekannt.

Als Grundlage für eine einwandfreie Dosismessung wurde zunächst der Thoriumgehalt von Gewebsstükken (zumeist von Ratten) bestimmt. Das kann natürlich auf chemischem Wege geschehen. Wir haben statt dessen die Absorption weicher γ-Strahlen in den Gewebsstücken gemessen: bei einigermaßen kleiner γ-Energie (unter 100 keV) rührt diese Absorption praktisch allein vom Thoriumgehalt her. Wenn eine durch Bleiblenden begrenzte Fläche (bei uns 2,5 cm ∅) von einem gleichmäßigen γ-Strahlfluß zwischen γ-Quelle und Nachweisinstrument durchsetzt wird, so ist die Schwächung dieses Flusses durch ein auf die Fläche gebrachtes Gewebsstück angenähert dem gesamten Thoriumgehalt proportional, solange an keiner Stelle die Absorption ein gewisses Maß überschreitet. Als γ-Quelle erwies sich durch einige mm Aluminium gefilterte RaD-Strahlung (im wesentlichen 47 keV) als sehr günstig. Das Präparat wurde mit Zelluloid bedeckt, um die Bremsstrahlung des RaE klein zu halten. Zum Nachweis diente ein innen mit einer Zinnfolie ausgekleidetes Zählrohr, das im Gebiet um 50 keV besonders empfindlich ist. Diese Anordnung ist geeignet zur Messung von Thoriumgehalten von etwa $^1/_{50}$ bis $^1/_2$ g an Gewebsstücken von einigen mm Dicke.

Ganz ähnlich kann man natürlich in vivo Thoriumgehalte durch Röntgenaufnahmen messen, indem man zum Vergleich bekannte Thorium- oder Bleiabsorber mitphotographiert. Solche Messungen sind nicht allzu genau wegen der Störung durch Streustrahlung (Bucky-Blende verwenden!), infolge ungleichmäßiger Absorption im Knochen usw., sie genügen aber für praktische Zwecke vollkommen. Bei einem Patienten mit einer Thorotrastablagerung in der Leistenbeuge wurde mit dieser Methode eine maximale Thoriumkonzentration von etwa 0,3 g Thorium pro Gramm Gewebe gemessen.

Die Strahlendosis eines Thoriumdepots im Gewebe läßt sich mit Hilfe des Thoriumgehalts allein nicht berechnen. Zu den α-Strahlen des Thoriums kommen die seines Isotops, des Radiothors, sowie des Radiumisotops ThX und der weiteren Folgeprodukte. Der Radiothorgehalt von Thorotrast hängt vom Alter des Präparates ab und liegt zwischen 50 und 100% des Sättigungswertes. Die Folgeprodukte setzen sich damit im wesentlichen mit der Halbwertszeit des ThX (3,64 Tage) ins Gleichgewicht.

Für das Verhalten im Körper ist nun die Frage entscheidend, was mit den Folgeprodukten, also im wesentlichen mit ThX, geschieht. Wir haben diese Frage geprüft, indem wir bei Gewebsstücken frischgetöteter Tiere nach Strahlungen suchten, die nicht vom Th oder RdTh herrühren können, also nach γ-Strahlen, α-Strahlen von mehr als 4 cm Reichweite und β-Strahlen. Es zeigte sich in allen Fällen, daß diese Strahlungen von einem niederen Anfangswert aus mit der Halbwertszeit des ThX einem Sättigungswert zustrebten. Der Anfangswert betrug zwischen 14 und 39% der Sättigung. Das zeigt, daß das ThX und damit die Folgeprodukte laufend aus den Thorotrastdepots ausgeschieden werden mit einer Geschwindigkeit, die wohl von der Teilnahme des Gewebsstücks am Kreislauf und von der Art der Ablagerung abhängt, und die größer ist als die Geschwindigkeit der Nachbildung des ThX aus RdTh.

Dieses Verhalten entspricht dem des Radiums, das im Körper bekanntlich im Knochensystem gespeichert wird. Das Radiumisotop MsTh I muß sich natürlich genau so verhalten wie ThX. Wegen seiner großen Halbwertszeit ist die Geschwindigkeit der Nachbildung viel kleiner als die der Ausscheidung. Man erwartet dementsprechend, daß im lebenden Gewebe in einem Thorotrastdepot kein RdTh mehr nachgebildet wird, so daß auch das RdTh mit der Zeit abfällt und schließlich nach Jahren nur reine Thoriumstrahlung übrig bleibt. Man könnte daran denken, diese Erscheinung direkt zur Reinigung des Thoriums zu RdTh zu verwenden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist eine bessere Absetzung der Strahlendosis in thoriumhaltigen Geweben möglich als früher. Diese Frage wird an anderer Stelle diskutiert werden.

Verfolgung von Reduktions- und Oxydationsvorgängen mit der Emaniermethode von Otto Hahn

Von Robert Fricke und J. Kubach[1]

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4 a**, 154—155 [1949]; eingeg. am 13. Januar 1949)

Es wurden erstmalig Reduktions- und anschließende Oxydationsvorgänge mit der Emaniermethode von Otto Hahn verfolgt, und zwar an reinem Kupfer-II-Oxyd (sowie -Hydroxyd) und an Kupferoxyd auf Kieselgur als Trägersubstanz. Es wurde sowohl bei der Reaktionstemperatur selbst (LT-Kurve), als auch nach jedesmaligem Abschrecken auf Zimmertemperatur (RT-Kurve) gemessen. Parallel dazu wurden die Gewichtsverluste bzw. Gewichtszunahmen bestimmt und Röntgenaufnahmen gemacht.

Als besonderes Charakteristikum des Emaniervermögens bei der Reduktion ergab sich ein vorübergehendes Zunehmen des Emaniervermögens auf der RT-Kurve und parallel dazu auf der LT-Kurve ein sehr starkes Maximum (Ausspüleffekt, bzw. Zimenscher Spitzeneffekt).

Besonders charakteristisch für die Reoxydationen war ein vorübergehendes kräftiges Minimum des Emaniervermögens, welches verursacht ist durch eine Behinderung der Emanationsabgabe aus dem Metall

[1] Otto Hahn zum 70. Geburtstage. 97. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe.

kontrastmittels, das 0,25 g Thoroxyd in kolloidaler Form pro cm^3 enthält) hat uns veranlaßt, einige physikalische Messungen über die Strahlungen anzustellen, die von Thorotrastdepots im Gewebe ausgehen. Solche Thorotrastdepots entstehen bei Injektion von Thorotrast einerseits an der Injektionsstelle im Gewebe, andererseits durch Transport in der Blutbahn, vor allem in Leber und Milz. Ein einmal gebildetes Thorotrastdepot bleibt unbegrenzt bestehen; von einer Wiederausscheidung aus dem Körper ist nichts bekannt.

Als Grundlage für eine einwandfreie Dosismessung wurde zunächst der Thoriumgehalt von Gewebsstükken (zumeist von Ratten) bestimmt. Das kann natürlich auf chemischem Wege geschehen. Wir haben statt dessen die Absorption weicher γ-Strahlen in den Gewebsstücken gemessen: bei einigermaßen kleiner γ-Energie (unter 100 keV) rührt diese Absorption praktisch allein vom Thoriumgehalt her. Wenn eine durch Bleiblenden begrenzte Fläche (bei uns 2,5 cm ∅) von einem gleichmäßigen γ-Strahlfluß zwischen γ-Quelle und Nachweisinstrument durchsetzt wird, so ist die Schwächung dieses Flusses durch ein auf die Fläche gebrachtes Gewebsstück angenähert dem gesamten Thoriumgehalt proportional, solange an keiner Stelle die Absorption ein gewisses Maß überschreitet. Als γ-Quelle erwies sich durch einige mm Aluminium gefilterte RaD-Strahlung (im wesentlichen 47 keV) als sehr günstig. Das Präparat wurde mit Zelluloid bedeckt, um die Bremsstrahlung des RaE klein zu halten. Zum Nachweis diente ein innen mit einer Zinnfolie ausgekleidetes Zählrohr, das im Gebiet um 50 keV besonders empfindlich ist. Diese Anordnung ist geeignet zur Messung von Thoriumgehalten von etwa $^1/_{50}$ bis $^1/_2$ g an Gewebsstücken von einigen mm Dicke.

Ganz ähnlich kann man natürlich in vivo Thoriumgehalte durch Röntgenaufnahmen messen, indem man zum Vergleich bekannte Thorium- oder Bleiabsorber mitphotographiert. Solche Messungen sind nicht allzu genau wegen der Störung durch Streustrahlung (Bucky-Blende verwenden!), infolge ungleichmäßiger Absorption im Knochen usw., sie genügen aber für praktische Zwecke vollkommen. Bei einem Patienten mit einer Thorotrastablagerung in der Leistenbeuge wurde mit dieser Methode eine maximale Thoriumkonzentration von etwa 0,3 g Thorium pro Gramm Gewebe gemessen.

Die Strahlendosis eines Thoriumdepots im Gewebe läßt sich mit Hilfe des Thoriumgehalts allein nicht berechnen. Zu den α-Strahlen des Thoriums kommen die seines Isotops, des Radiothors, sowie des Radiumisotops ThX und der weiteren Folgeprodukte. Der Radiothorgehalt von Thorotrast hängt vom Alter des Präparates ab und liegt zwischen 50 und 100% des Sättigungswertes. Die Folgeprodukte setzen sich damit im wesentlichen mit der Halbwertszeit des ThX (3,64 Tage) ins Gleichgewicht.

Für das Verhalten im Körper ist nun die Frage entscheidend, was mit den Folgeprodukten, also im wesentlichen mit ThX, geschieht. Wir haben diese Frage geprüft, indem wir bei Gewebsstücken frischgetöteter Tiere nach Strahlungen suchten, die nicht vom Th oder RdTh herrühren können, also nach γ-Strahlen, α-Strahlen von mehr als 4 cm Reichweite und β-Strahlen. Es zeigte sich in allen Fällen, daß diese Strahlungen von einem niederen Anfangswert aus mit der Halbwertszeit des ThX einem Sättigungswert zustrebten. Der Anfangswert betrug zwischen 14 und 39% der Sättigung. Das zeigt, daß das ThX und damit die Folgeprodukte laufend aus den Thorotrastdepots ausgeschieden werden mit einer Geschwindigkeit, die wohl von der Teilnahme des Gewebsstücks am Kreislauf und von der Art der Ablagerung abhängt, und die größer ist als die Geschwindigkeit der Nachbildung des ThX aus RdTh.

Dieses Verhalten entspricht dem des Radiums, das im Körper bekanntlich im Knochensystem gespeichert wird. Das Radiumisotop MsTh I muß sich natürlich genau so verhalten wie ThX. Wegen seiner großen Halbwertszeit ist die Geschwindigkeit der Nachbildung viel kleiner als die der Ausscheidung. Man erwartet dementsprechend, daß im lebenden Gewebe in einem Thorotrastdepot kein RdTh mehr nachgebildet wird, so daß auch das RdTh mit der Zeit abfällt und schließlich nach Jahren nur reine Thoriumstrahlung übrig bleibt. Man könnte daran denken, diese Erscheinung direkt zur Reinigung des Thoriums zu RdTh zu verwenden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist eine bessere Absetzung der Strahlendosis in thoriumhaltigen Geweben möglich als früher. Diese Frage wird an anderer Stelle diskutiert werden.

Verfolgung von Reduktions- und Oxydationsvorgängen mit der Emaniermethode von Otto Hahn

Von Robert Fricke und J. Kubach[1]

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 154—155 [1949]; eingeg. am 13. Januar 1949)

Es wurden erstmalig Reduktions- und anschließende Oxydationsvorgänge mit der Emaniermethode von Otto Hahn verfolgt, und zwar an reinem Kupfer-II-Oxyd (sowie -Hydroxyd) und an Kupferoxyd auf Kieselgur als Trägersubstanz. Es wurde sowohl bei der Reaktionstemperatur selbst (LT-Kurve), als auch nach jedesmaligem Abschrecken auf Zimmertemperatur (RT-Kurve) gemessen. Parallel dazu wurden die Gewichtsverluste bzw. Gewichtszunahmen bestimmt und Röntgenaufnahmen gemacht.

Als besonderes Charakteristikum des Emaniervermögens bei der Reduktion ergab sich ein vorübergehendes Zunehmen des Emaniervermögens auf der RT-Kurve und parallel dazu auf der LT-Kurve ein sehr starkes Maximum (Ausspüleffekt, bzw. Zimensscher Spitzeneffekt).

Besonders charakteristisch für die Reoxydationen war ein vorübergehendes kräftiges Minimum des Emaniervermögens, welches verursacht ist durch eine Behinderung der Emanationsabgabe aus dem Metall

[1] Otto Hahn zum 70. Geburtstage. 97. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe.

durch Verstopfung der Poren und Zwischenräume bzw. durch eine Verbackung. Bei Kupfer ohne Trägersubstanz kündet sich außerdem das Verglimmen als schnell einsetzende, besonders schnelle Oxydation auf der LT-Kurve durch einen ausgesprochenen Spitzeneffekt und auf der RT-Kurve durch ein kleines Maximum an.

Abgesehen von diesen neuen Effekten ergab sich bei der Entwässerung des kristallinen $Cu(OH)_2$ mit Hilfe der Emaniermethode eine erste Stufe der Wasserabgabe, welche in Übereinstimmung mit früheren Befunden deutlich darauf hinweist, daß von Kupferoxyd auch niedrigere Hydratstufen existieren[2,3].

Die Versuche beweisen erneut die außerordentliche Fruchtbarkeit der Hahnschen Emaniermethode.*

[2] L. Losana, Gazz. chim. ital. **53**, 75 [1923].
[3] Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 390.
* Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. Elektrochemie.

Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung*

Von Roland Lindner

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 155 [1949]; eingeg. am 10. Februar 1949)

Im Zusammenhang mit der Trennung radioaktiver Seltener Erden[1] wurde auch die Methode der Ionenwanderung in wäßriger Lösung auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

Damals lagen Untersuchungen von Kendall und Clarke[2] sowie von Selwood und Hopkins[3] vor. Kendall und Clarke haben nach der genannten Methode Yttrium gegenüber Erbium und Gadolinium gegenüber Samarium durch schnellere Wanderung angereichert, wie durch Atomgewichtsbestimmung festgestellt wurde. Außerdem ergab der Augenschein eine deutliche Trennung von Praseodym (vorn) gegenüber Neodym (hinten). Im gleichen System fanden Selwood und Hopkins keine Verschiebung im Mischungsverhältnis.

Wir untersuchten nun die Trennungen Lanthan/Cer und Lanthan/Praseodym, wobei die radioaktiven Atomarten sämtlich aus bestrahltem Uran isoliert worden waren.

Versuchsanordnung

Als Träger wurden je 10—20 mg der Chloride verwendet, die in etwa 1 cm^3 3-proz. Agar-Gel, zur Verhinderung der Konvektion, zur Ionenwanderung gelangten. Wie bei den Versuchen von Kendall wurde zwischen Kathode und das Erdengemisch Kaliumchlorid-Agar-Gel (0,7-*n.* an KCl), zwischen die Erden und die Anode Chromisulfat-Agar-Gel [0,3-*n.* an $Cr_2(SO_4)_3$] geschaltet. Als Elektroden wurden Platindrähte verwendet; als Elektrodenflüssigkeit diente an der Kathode Salzsäure, an der Anode wurde der Elektrolyt durch mit Chromisulfat vermischtes Chromihydroxyd ergänzt.

Die Wanderung geschah in Glasröhren von 6,5 mm Durchmesser, die in einem Blechtrog mit fließendem Wasser gekühlt wurden. Feldstärken von 2,5—4 V/cm erzeugten Wanderungsgeschwindigkeiten von 1,9 bis 3,0 cm/h. Die gesamte Wanderungsstrecke betrug 76 cm (in 25 bzw. 40 Stdn.). Da nur eine 110-Volt-Gleichstromquelle zur Verfügung stand, mußte mehrmals neues Kaliumchlorid-Gel vorgelegt werden, um einerseits eine genügend hohe Feldstärke und damit Wanderungsgeschwindigkeit (nötig zum Nachweis unserer Aktivitäten des 40-h-Lanthans), anderseits aber auch eine einigermaßen lange Wanderungsstrecke zu erreichen.

Die dadurch entstehenden Unterbrechungen waren nur kurz, und die Stromstärke stieg stets bald auf den alten Wert.

Nach der Ionenwanderung wurde die Agarsäule aus dem Glasrohr gestoßen und der die Erden enthaltende Teil in Scheiben geschnitten, die einzeln in heißem Wasser gelöst wurden. Die Erden wurden mit Oxalsäure ausgefällt und die Fraktionen am Zählrohr gemessen.

Das Mischungsverhältnis in den einzelnen Fraktionen wurde wie üblich durch graphische Analyse der log Aktivität/Zeit-Kurven ermittelt.

Als Indikatoren dienten:

La 140 (40 h); Ce 144 (285 d) und
Pr 143 (12,8 d).

Ergebnisse

Lanthan/Cer: Trotz erheblichen Streuungen ist eine schwache Anreicherung von Cer in den vorderen Fraktionen unverkennbar. Nimmt man ein Ausgangsverhältnis 50 : 50 an, so liegt es hier bei 53% Cer zu 47% La, während in den letzten Fraktionen das Verhältnis umgekehrt ist.

(Die Literatur gibt für 25° eine 5% größere Beweglichkeit von Lanthanionen in wäßriger Lösung an; die vorliegenden Versuche wurden bei 14° — im Kühlwasser gemessen — durchgeführt.)

Lanthan/Praseodym: Hier reichert sich das Praseodym in den vorderen Fraktionen an, Verhältnis 54 : 46 gegen 45 : 55 in den letzten Fraktionen. Auch hier also wandert das höhere Element schneller.

Die hier gefundenen Trenneffekte sind jedenfalls klein; daher wurde die Methode nicht weiter verfolgt, sondern zugunsten der Adsorptionsanalyse aufgegeben, die ja gerade bei den Seltenen Erden nach den neuesten amerikanischen Ergebnissen[4] außerordentlich erfolgreich ist.

Aber auch die Ionenwanderung dürfte mit verbesserter Methodik, wie etwa der von Keith und Brewer[5], bei den Seltenen Erden erfolgreich sein.

* Diese Versuche wurden im Herbst 1943 ausgeführt. Vgl. R. Lindner, Diss. Berlin 1944.
[1] R. Lindner, Z. Naturforschg. **2a**, 333 [1947].
[2] J. Kendall u. B. L. Clarke, Proc. nat. Acad. Sci. USA **11**, 393 [1925].
[3] P. W. Selwood u. B. S. Hopkins, Chem Zbl. **1923** II, 1436.
[4] Vgl. z. B. den Bericht von R. Lindner in Z. Naturforschg. **3b**, 219 [1948].
[5] Keith u. Brewer, Res. nat. Bur. Standards, Februar **1947**.

durch Verstopfung der Poren und Zwischenräume bzw. durch eine Verbackung. Bei Kupfer ohne Trägersubstanz kündet sich außerdem das Verglimmen als schnell einsetzende, besonders schnelle Oxydation auf der LT-Kurve durch einen ausgesprochenen Spitzeneffekt und auf der RT-Kurve durch ein kleines Maximum an.

Abgesehen von diesen neuen Effekten ergab sich bei der Entwässerung des kristallinen $Cu(OH)_2$ mit Hilfe der Emaniermethode eine erste Stufe der Wasserabgabe, welche in Übereinstimmung mit früheren Befunden deutlich darauf hinweist, daß von Kupferoxyd auch niedrigere Hydratstufen existieren[2,3].

Die Versuche beweisen erneut die außerordentliche Fruchtbarkeit der Hahnschen Emaniermethode.*

[2] L. Losana, Gazz. chim. ital. **53**, 75 [1923].
[3] Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 390.
* Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. Elektrochemie.

Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung*

Von Roland Lindner

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 155 [1949]; eingeg. am 10. Februar 1949)

Im Zusammenhang mit der Trennung radioaktiver Seltener Erden[1] wurde auch die Methode der Ionenwanderung in wäßriger Lösung auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

Damals lagen Untersuchungen von Kendall und Clarke[2] sowie von Selwood und Hopkins[3] vor. Kendall und Clarke haben nach der genannten Methode Yttrium gegenüber Erbium und Gadolinium gegenüber Samarium durch schnellere Wanderung angereichert, wie durch Atomgewichtsbestimmung festgestellt wurde. Außerdem ergab der Augenschein eine deutliche Trennung von Praseodym (vorn) gegenüber Neodym (hinten). Im gleichen System fanden Selwood und Hopkins keine Verschiebung im Mischungsverhältnis.

Wir untersuchten nun die Trennungen Lanthan/Cer und Lanthan/Praseodym, wobei die radioaktiven Atomarten sämtlich aus bestrahltem Uran isoliert worden waren.

Versuchsanordnung

Als Träger wurden je 10—20 mg der Chloride verwendet, die in etwa 1 cm³ 3-proz. Agar-Gel, zur Verhinderung der Konvektion, zur Ionenwanderung gelangten. Wie bei den Versuchen von Kendall wurde zwischen Kathode und das Erdengemisch Kaliumchlorid-Agar-Gel (0,7-*n.* an KCl), zwischen die Erden und die Anode Chromisulfat-Agar-Gel [0,3-*n.* an $Cr_2(SO_4)_3$] geschaltet. Als Elektroden wurden Platindrähte verwendet; als Elektrodenflüssigkeit diente an der Kathode Salzsäure, an der Anode wurde der Elektrolyt durch mit Chromisulfat vermischtes Chromihydroxyd ergänzt.

Die Wanderung geschah in Glasröhren von 6,5 mm Durchmesser, die in einem Blechtrog mit fließendem Wasser gekühlt wurden. Feldstärken von 2,5—4 V/cm erzeugten Wanderungsgeschwindigkeiten von 1,9 bis 3,0 cm/h. Die gesamte Wanderungsstrecke betrug 76 cm (in 25 bzw. 40 Stdn.). Da nur eine 110-Volt-Gleichstromquelle zur Verfügung stand, mußte mehrmals neues Kaliumchlorid-Gel vorgelegt werden, um einerseits eine genügend hohe Feldstärke und damit Wanderungsgeschwindigkeit (nötig zum Nachweis unserer Aktivitäten des 40-h-Lanthans), anderseits aber auch eine einigermaßen lange Wanderungsstrecke zu erreichen.

Die dadurch entstehenden Unterbrechungen waren nur kurz, und die Stromstärke stieg stets bald auf den alten Wert.

Nach der Ionenwanderung wurde die Agarsäule aus dem Glasrohr gestoßen und der die Erden enthaltende Teil in Scheiben geschnitten, die einzeln in heißem Wasser gelöst wurden. Die Erden wurden mit Oxalsäure ausgefällt und die Fraktionen am Zählrohr gemessen.

Das Mischungsverhältnis in den einzelnen Fraktionen wurde wie üblich durch graphische Analyse der log Aktivität/Zeit-Kurven ermittelt.

Als Indikatoren dienten:

La 140 (40 h); Ce 144 (285 d) und
Pr 143 (12,8 d).

Ergebnisse

Lanthan/Cer: Trotz erheblichen Streuungen ist eine schwache Anreicherung von Cer in den vorderen Fraktionen unverkennbar. Nimmt man ein Ausgangsverhältnis 50 : 50 an, so liegt es hier bei 53% Cer zu 47% La, während in den letzten Fraktionen das Verhältnis umgekehrt ist.

(Die Literatur gibt für 25° eine 5% größere Beweglichkeit von Lanthanionen in wäßriger Lösung an; die vorliegenden Versuche wurden bei 14° — im Kühlwasser gemessen — durchgeführt.)

Lanthan/Praseodym: Hier reichert sich das Praseodym in den vorderen Fraktionen an, Verhältnis 54 : 46 gegen 45 : 55 in den letzten Fraktionen. Auch hier also wandert das höhere Element schneller.

Die hier gefundenen Trenneffekte sind jedenfalls klein; daher wurde die Methode nicht weiter verfolgt, sondern zugunsten der Adsorptionsanalyse aufgegeben, die ja gerade bei den Seltenen Erden nach den neuesten amerikanischen Ergebnissen[4] außerordentlich erfolgreich ist.

Aber auch die Ionenwanderung dürfte mit verbesserter Methodik, wie etwa der von Keith und Brewer[5], bei den Seltenen Erden erfolgreich sein.

* Diese Versuche wurden im Herbst 1943 ausgeführt. Vgl. R. Lindner, Diss. Berlin 1944.
[1] R. Lindner, Z. Naturforschg. **2a**, 333 [1947].
[2] J. Kendall u. B. L. Clarke, Proc. nat. Acad. Sci. USA **11**, 393 [1925].
[3] P. W. Selwood u. B. S. Hopkins, Chem Zbl. **1923** II, 1436.
[4] Vgl. z. B. den Bericht von R. Lindner in Z. Naturforschg. **3b**, 219 [1948].
[5] Keith u. Brewer, Res. nat. Bur. Standards, Februar **1947**.

Density of water as a function of temperature

By George Antonoff and Robert J. Conan

(Z. Naturforschg. **4 a**, 156 [1949]; eingeg. am 29. Dez. 1948)

It was shown by the author long ago[1] that a plot of the densities of many liquids vs. temperature gives a curve that is not smooth: but exhibits inflection points, or kinks at some intervals. This can be shown to be true for any liquid for which there exists accurate experimental data. But water seemed an exception; for the temperature — density curve is perfectly smooth according to figures given in tables used at the present time.

It is observed that most people prefer not to believe in these kinks. One reason is that they are not predictable on the basis of the current theories.

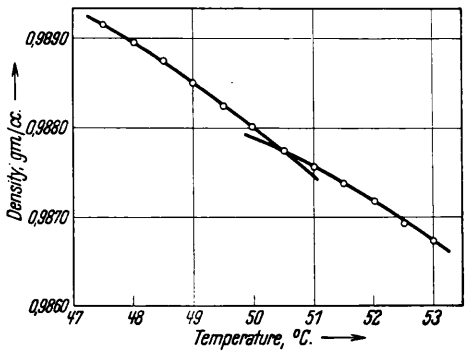


Fig. 1. Density of water vs. temperature.

Another is that the previous experimentalists were not aware of these things, and have performed the measurements of densities at regular intervals of temperature. But the kinks, or places of deviation from the smooth path frequently fall in between the observed points, and thus remain unnoticed. Some may attribute these effects to conditions which cause experimental errors of more or less systematic character. This view, in the light of the present data, seems absurd.

It would not be easy to repeat the work of Ramsey and Sidney Young[2], for this requires complicated apparatus and takes much time. However, there is an easy method of demonstrating these phenomena at moderate temperatures[3]. The author took propylalcohol, which was purified by the procedure of Sidney Young, and determined its density in a pycnometer at various temperatures between 20° and 80° C. The curve so obtained showed a kink in the same place as it had appeared in the data of Sidney Young. Other liquids also show kinks in this region of temperature: benzene has a kink at 45° C, etc. The temperature was carefully regulated during these experiments, and by weighing a 25-cc.-pycnometer the density may be determined to five decimal places. But such is not needed, for the third decimal is sufficient to demonstrate the kinks. And if the curve is plotted on graph paper in such a way that a fraction of a millimeter represents the fourth decimal place, the experimental errors are not seen at all. Any deviations from the smooth path must be due to intrinsic causes.

But of all substances known to the author, water seemed an exception in that it alone seemed free of these discontinuities. However, experiments performed recently by the co-author show that this is not true, and that kinks are easily noticed in the density-temperature curve for ordinary distilled water. A 25-cc.-pycnometer was used in these measurements, and densities determined for the range of temperatures from 47° to 53° C, in a thermostat regulated to 0,02° C. Between 47 and 50 there is a smooth stretch of the curve, and another between 50° and 53°. These intersect just a little above 50° C, giving a well defined kink (see Fig. 1). Below 47 another smooth stretch of the curve begins, which is not shown on the drawing. A figure drawn from the data given in the Smithsonian Tables may be seen to be perfectly smooth with only a slight curvature.

There can be no doubt that the experimental results were smoothed by applying the generally accepted rules for drawing a representative curve amidst erratic points due to experimental errors. In this case it is not legitimate to do so because, as explained above, the effect is well above the limits of experimental errors, and on a drawing of the scale indicated the errors do not appear.

This is not the only case where the figures given in tables show themselves adulterated, and especially in the study of liquids there are some cases where the entire experimental work ought to be done afresh.

[1] G. Antonoff, Philos. Mag. J. Sci. **1**, 256 [1925].
[2] Sidney Young, Proc. Roy. Soc. Dublin **12**, 374 [1910].
[3] G. Antonoff, J. physic. Chem. **48**, 80 [1944].

Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten

Von Hermann Hartmann und Paul Henschel

Institut für physikalische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **4 a**, 156—157 [1949]; eingeg. am 26. Januar 1949)

Die Molpolarisation des Diäthyläthers in Mischungen dieses Stoffes mit unpolaren Flüssigkeiten ist von der Konzentration nahezu unabhängig[1]. Diäthyläther läßt ich also weder in die Gruppe der Stoffe, die in Lösung stöchiometrisch definierte Assoziate bilden, noch in die der Dipolschwarmbildner eindeutig einordnen[2]. Dieser Sachverhalt hat uns veranlaßt, das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten zu untersuchen, um vielleicht auf diesem Weg Einblick in die Gründe für das merkwürdige dielektrische Verhalten des Diäthyläthers zu gewinnen.

[1] P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 48.
[2] H. Hartmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 856 [1941]; Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 309 [1942], **53**, 37, 49, 54 [1942].

Density of water as a function of temperature

By George Antonoff and Robert J. Conan

(Z. Naturforschg. **4 a**, 156 [1949]; eingeg. am 29. Dez. 1948)

It was shown by the author long ago[1] that a plot of the densities of many liquids vs. temperature gives a curve that is not smooth: but exhibits inflection points, or kinks at some intervals. This can be shown to be true for any liquid for which there exists accurate experimental data. But water seemed an exception; for the temperature — density curve is perfectly smooth according to figures given in tables used at the present time.

It is observed that most people prefer not to believe in these kinks. One reason is that they are not predictable on the basis of the current theories.

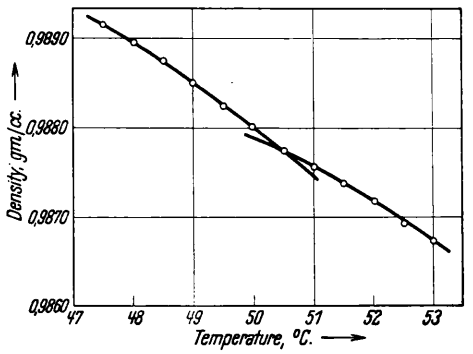


Fig. 1. Density of water vs. temperature.

Another is that the previous experimentalists were not aware of these things, and have performed the measurements of densities at regular intervals of temperature. But the kinks, or places of deviation from the smooth path frequently fall in between the observed points, and thus remain unnoticed. Some may attribute these effects to conditions which cause experimental errors of more or less systematic character. This view, in the light of the present data, seems absurd.

It would not be easy to repeat the work of Ramsey and Sidney Young[2], for this requires complicated apparatus and takes much time. However, there is an easy method of demonstrating these phenomena at moderate temperatures[3]. The author took propylalcohol, which was purified by the procedure of Sidney Young, and determined its density in a pycnometer at various temperatures between 20° and 80° C. The curve so obtained showed a kink in the same place as it had appeared in the data of Sidney Young. Other liquids also show kinks in this region of temperature: benzene has a kink at 45° C, etc. The temperature was carefully regulated during these experiments, and by weighing a 25-cc.-pycnometer the density may be determined to five decimal places. But such is not needed, for the third decimal is sufficient to demonstrate the kinks. And if the curve is plotted on graph paper in such a way that a fraction of a millimeter represents the fourth decimal place, the experimental errors are not seen at all. Any deviations from the smooth path must be due to intrinsic causes.

But of all substances known to the author, water seemed an exception in that it alone seemed free of these discontinuities. However, experiments performed recently by the co-author show that this is not true, and that kinks are easily noticed in the density-temperature curve for ordinary distilled water. A 25-cc.-pycnometer was used in these measurements, and densities determined for the range of temperatures from 47° to 53° C, in a thermostat regulated to 0,02° C. Between 47 and 50 there is a smooth stretch of the curve, and another between 50° and 53°. These intersect just a little above 50° C, giving a well defined kink (see Fig. 1). Below 47 another smooth stretch of the curve begins, which is not shown on the drawing. A figure drawn from the data given in the Smithsonian Tables may be seen to be perfectly smooth with only a slight curvature.

There can be no doubt that the experimental results were smoothed by applying the generally accepted rules for drawing a representative curve amidst erratic points due to experimental errors. In this case it is not legitimate to do so because, as explained above, the effect is well above the limits of experimental errors, and on a drawing of the scale indicated the errors do not appear.

This is not the only case where the figures given in tables show themselves adulterated, and especially in the study of liquids there are some cases where the entire experimental work ought to be done afresh.

[1] G. Antonoff, Philos. Mag. J. Sci. **1**, 256 [1925].
[2] Sidney Young, Proc. Roy. Soc. Dublin **12**, 374 [1910].
[3] G. Antonoff, J. physic. Chem. **48**, 80 [1944].

Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten

Von Hermann Hartmann und Paul Henschel

Institut für physikalische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **4 a**, 156—157 [1949]; eingeg. am 26. Januar 1949)

Die Molpolarisation des Diäthyläthers in Mischungen dieses Stoffes mit unpolaren Flüssigkeiten ist von der Konzentration nahezu unabhängig[1]. Diäthyläther läßt ich also weder in die Gruppe der Stoffe, die in Lösung stöchiometrisch definierte Assoziate bilden, noch in die der Dipolschwarmbildner eindeutig einordnen[2]. Dieser Sachverhalt hat uns veranlaßt, das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten zu untersuchen, um vielleicht auf diesem Weg Einblick in die Gründe für das merkwürdige dielektrische Verhalten des Diäthyläthers zu gewinnen.

[1] P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 48.
[2] H. Hartmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 856 [1941]; Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 309 [1942], **53**, 37, 49, 54 [1942].

Wir haben Messungen an Lösungen des Diphenyläthers in Benzol, in Toluol und in Petroläther ausgeführt.

An den Lösungen wurde die Dichte, die Dielektrizitätskonstante (DK), der Brechungsindex (Na-D-Linie) und die Konstante der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, war in der Regel 20,0$_0$° C. Nur die Messungen der Konstante der inneren Reibung wurden bei 19,8 ° C ausgeführt.

Die gefundenen Molpolarisationskurven des Diphenyläthers in Benzol und Petroläther sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die in Abb. 2 dargestellte Molpolarisationskurve des Diphenyläthers in Toluol ist, da Toluol ein kleines Dipolmoment besitzt, zwar mit der

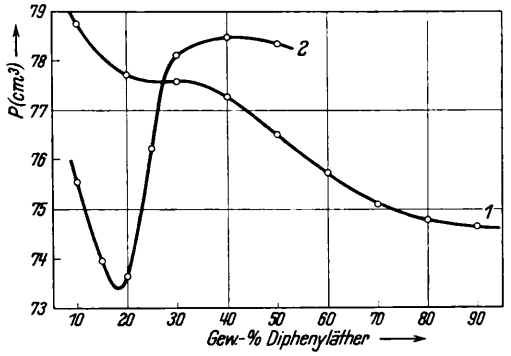


Abb. 1. Die Molpolarisation des Diphenyläthers (P) in cm³ in Mischungen mit Benzol (1) und Petroläther (2) bei 20,0$_0$° C.

Benzolkurve nicht streng vergleichbar, durch ihre Punkte bei 5,15 und 25 Gew.-% wird aber wohl hinlänglich bewiesen, daß die Benzolkurve an diesen Stellen richtig interpoliert ist.

An den Ergebnissen ist zunächst bemerkenswert, daß die Molpolarisation des Diphenyläthers in den untersuchten Lösungsmitteln merklich mit der Konzentration variiert. Aus der Tatsache, daß diese Variation nicht monoton mit der Änderung der Konzentration erfolgt, kann wohl eindeutig geschlossen werden, daß Dipolschwarmbildung in den untersuchten Lösungen nicht vorliegt.

Zu der Auffassung, daß die beobachteten Erscheinungen durch Bildung definierter Assoziate bedingt sind, wird man insbesondere dann kommen, wenn man unsere Kurven mit den Molpolarisationskurven von Äthylalkohol in Benzol und Cyclohexan vergleicht[3]. Auch bei diesem Stoff weist die Molpolarisationskurve in dem Lösungsmittel niedrigerer DK (Cyclohexan) ein Minimum auf, das bei der Lösung in Benzol nicht beobachtet wird. Diese Erscheinung ist von K. L. Wolf und Mitarbb. damit erklärt worden, daß in dem Lösungsmittel niedrigerer DK zunächst die Bildung unpolarer Assoziate begünstigt ist, wodurch die Abnahme der Molpolarisation zum Minimum erklärt wird, während in dem Lösungsmittel Benzol mit der höheren DK wegen der dort größeren Induktionskräfte zwischen gelösten polaren Teilchen und Lösungsmittelmolekülen von vorneherein polare Assoziate stärker in Erscheinung treten. Dieselben Überlegungen wird man zur Erklärung unserer Meßergebnisse anstellen dürfen, wenn auch hier die beobachteten Variationen der Molpolarisation wesent-

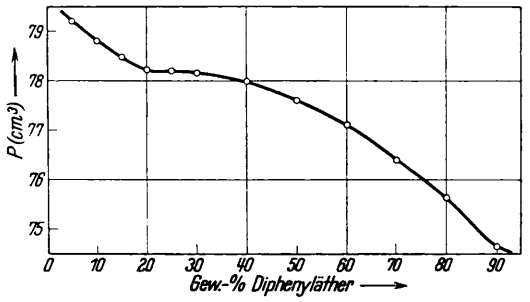


Abb. 2. Die Molpolarisation des Diphenyläthers (P) in cm³ in Mischung mit Toluol bei 20,0$_0$° C.

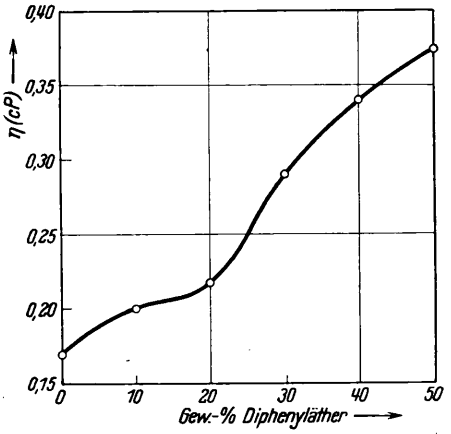


Abb. 3. Die Konstante der inneren Reibung (η_i) der Mischungen von Diphenyläther mit Petroläther in Centipoise bei 19,8$_0$° C.

lich kleiner sind als bei Äthylalkohol. Das wäre dadurch zu erklären, daß man für die Assoziate kleinere Bildungswärmen als im Fall des Äthylalkohols annimmt. Diese Annahme ist plausibel, wenn man bedenkt, daß Diphenyläther nicht, wie sonst alle typischen Assoziatbildner, die für die Bildung von Wasserstoffbrücken notwendigen Gruppen enthält.

Dafür, daß die in der Nähe von 20 Gew.-% beobachteten Erscheinungen durch relativ starke Änderung eines Assoziationszustandes zu erklären sind, spricht auch die in Abb. 3 wiedergegebene Abhängigkeit der Konstante der inneren Reibung der Lösungen von Diphenyläther in Petroläther von der Konzentration. Die Kurve weist in der Nähe von 20 Gew.-% eine deutliche Unregelmäßigkeit auf, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

[3] K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 107 [1932].

Über Wellenlängenänderung in den H I- und He I-ähnlichen Spektren infolge der elektromagnetischen Verschiebung des Grundterms

Von Victor von Keussler
Fraunhofer-Institut, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **4 a**, 158 [1949]; eingeg. am 24. Januar 1949)

Die wasserstoff- und heliumähnlichen Spektren der Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems sind im extremen Vakuumultraviolett bis zur siebenten Ionisierungsstufe bei ausgezeichneter Linienschärfe photographiert worden[1]. Die genaue Ausmessung der Wellenlängen wird jedoch durch das Fehlen geeigneter Bezugslinien in diesem Gebiet erschwert. Es sind daher auf Grund der Sommerfeld-Unsöld-Diracschen Theorie mit Hilfe der Formel von Penney[2] die Wellenlängen der Linien der H I-ähnlichen Spektren berechnet und sodann als Normalen zur Ausmessung der He I-ähnlichen Spektren und anderer Linien benutzt worden. Nur ganz wenige Linien sind in höheren Ordnungen, bezogen auf Normallinien von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, gemessen worden. Die Genauigkeit dieser Messungen ist aber sehr hoch zu bewerten, da sie in hohen Gitterordnungen ausgeführt und die benutzten Normallinien ihrerseits an interferometrisch gemessene Eisennormallinien angeschlossen sind.

Am sichersten ist die Wellenlänge der Linie $1s\,^2S_{1/2} - 2p\,^2P_{1/2,\,3/2}$ in Li III von Edlén[3] bestimmt worden. Er erhielt dabei aus der fünften bis zwölften Ordnung folgende Werte in Å mit in Klammern beigefügter Ordnung: 134,998 *(5)*; 995 *(6)*; 997 *(7)*; 995 *(8)*; 001 *(9)*; 995 *(10)*; 997 *(12)*. Diese beobachteten Werte sind durchweg größer als der auf Grund der Sommerfeld-Unsöld-Diracschen Theorie sich ergebende Wert 134,994 Å. Die Differenz könnte nach Edléns Meinung auf „einer unsymmetrischen Verbreiterung der deutlich diffusen Linie" beruhen. Die Größe der Abweichung beträgt $\Delta\lambda = 0{,}002_9 \pm 0{,}000_6$ Å, was $\Delta\nu = 15{,}_9 \pm 3{,}_3\ \mathrm{cm}^{-1}$ entspricht.

Die von Edlén festgestellte Wellenlängenabweichung befindet sich in bemerkenswertem Einklang mit neueren experimentellen und theoretischen Ergebnissen. Lamb und Retherford[4] haben mit Hilfe von Zentimeterwellen mit großer Präzision bei Wasserstoff einen geringeren Abstand $2s\,^2S_{1/2} - 2p\,^2P_{3/2}$ festgestellt, als von der bisherigen Theorie verlangt wurde. Diese Tatsache ist von Bethe[5] auf die Verschiebung des $2s\,^2S_{1/2}$-Terms infolge Wechselwirkung zwischen Elektron und Strahlungsfeld in quantitativer Übereinstimmung mit der gemessenen Differenz zurückgeführt worden. Nach der Betheschen Theorie ist auch eine Verschiebung des einfachen Grundterms $1s\,^2S_{1/2}$ der H I-ähnlichen Sprektren im Sinne abnehmender Ionisierungsspannung zu erwarten. Im Anschluß an die von Bethe angegebenen Näherungsformeln erhält man bei der Kernladungszahl Z für die Verschiebung $\Delta\nu$ der $1s\,^2S_{1/2}$-Terme

$$[\Delta\nu]_{\mathrm{cm}^{-1}} = 0{,}0835\, Z^4 (3{,}31 - \lg_{10} Z^2)\,.$$

Für Li III ergibt sich demnach $\Delta\nu = 16{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$, in Übereinstimmung mit dem aus Edléns Messungen abgeleiteten Frequenzunterschied.

Somit können infolge des Vorhandenseins der elektromagnetischen Termverschiebung die Linien der H I-ähnlichen Spektren nicht ohne weiteres als Bezugslinien verwendet werden. Eine genaue Vermessung ihrer Wellenlängen ist unerläßlich. Nach der angeführten Beziehung nimmt jedoch die Wellenlängenänderung mit wachsender Kernladungszahl allmählich ab.

Auch bei den Grundtermen $1s^2\,^1S_0$ der Reihe der He I-ähnlichen Spektren ist eine Abweichung zwischen den experimentell ermittelten und den nach der Hylleraasschen Formel unter Anbringung einer relativistischen Korrektion berechneten Werten von der zu erwartenden Größenordnung vorhanden[6]. Der Sinn der Abweichung entspricht der Theorie von Bethe, doch ist die Genauigkeit für einen quantitativen Vergleich noch zu gering.

[1] F. Tyrén, Z. Physik **109**, 722 [1938]; Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **12**, Nr. 1 [1940].
[2] W. G. Penney, Philos. Mag. J. Sci. **9**, 661 [1930].
[3] B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **9**, Nr. 6 [1934].
[4] W. E. Lamb jr. u. R. C. Retherford, Physic. Rev. **72**, 241 [1947].
[5] H. A. Bethe, Physic. Rev. **72**, 339 [1947].
[6] H. A. Robinson, Physic. Rev. **51**, 14 [1937]; F. Tyren[1] [1940].

BESPRECHUNGEN

Die Kettenreaktion des Urans und ihre Bedeutung. Von Otto Hahn. Deutscher Ingenieur-Verlag G.m.b.H., Düsseldorf 1948. 46 S. mit 5 Bildern und 1 Taf., Preis DM 3.90, für VDI-Mitglieder DM 3.50.

Die kleine Schrift stellt die erweiterte Fassung eines 1947 vom Verf. gehaltenen Vortrags dar. Sie behandelt zunächst das Wesen der Uran-Spaltung und der Uran-Kettenreaktion, um dann auf den Uranbrenner (Uran-pile) und besonders auf die Möglichkeiten einer friedlichen Ausnutzung der in diesem freiwerdenden Atomenergie einzugehen. Nach Ansicht des Verf. wird die bei der gesteuerten Kettenreaktion entstehende Wärme wohl in wenig Jahren für die Warmwasserversorgung von großen Fabrikanlagen und Städten zur Verfügung stehen, dagegen die Einrichtung von Kraftzentralen für die Belieferung von elektrischem Strom noch längere Zeit auf sich warten lassen. Abschließend wird auf die Gewinnung künstlicher radioaktiver Elemente und ihre Anwendung auf den verschiedensten Gebieten der reinen Forschung, der Biologie und Medizin sowie der Technik hingewiesen.

Das lebendig und leicht faßlich geschriebene Büchlein ist auf Grund der hervorragenden Sachkenntnis seines Verf. sehr geeignet, einem größeren Leserkreis eine klare und nüchterne Vorstellung von den

Die Dichteverteilung in den Dunkelwolken und ihre Massen

Von Erich Schoenberg*

(Z. Naturforschg. **4a**, 161—164 [1949]; eingegangen am 11. August 1948)

Aus der Vermessung von Aufnahmen der südlichen Milchstraße in bezug auf die Helligkeitsverteilung in isolierten kleinen Dunkelwolken wird die Verteilung der absorbierenden Materie, d. h. das Dichtegesetz innerhalb derselben abgeleitet. In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit[1] wurden die Massen derselben Dunkelwolken berechnet, wobei sich als Durchschnittsmasse 10^{33} g, d. h. ein Wert von der Größenordnung der Sternmassen ergab. Der Verlauf der Dichte zeigt ein scharfes Maximum im Zentrum und einen Abfall in Wellen über den sichtbaren Rand der Dunkelwolken hinaus. Die mittlere Dichte der Wolken ist umgekehrt proportional dem Durchmesser derselben.

In einer Arbeit[1], deren Druck durch die Kriegsereignisse um 5 Jahre verzögert wurde, sind die *mittleren Massen und Dichten* von 31 Dunkelwolken (DKW) der südlichen Milchstraße abgeleitet. In den letzten Jahren haben diese isolierten Dunkelwolken als Verdichtungen der interstellaren Materie durch die Arbeiten holländischer und amerikanischer Astronomen[2–7] allgemeines Interesse gewonnen. Ausgehend von der naheliegenden Idee, in ihnen ein Urstadium eines sich verdichtenden Sterns zu sehen, haben namhafte Physiker und Astronomen schon Theorien über die physikalischen Entwicklungsstufen der in den Wolken enthaltenen Materie entworfen und über die dynamischen Verhältnisse und die Stabilität Betrachtungen angestellt. Daß diese äußerst verdünnte ($\varrho \approx 10^{-23}\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$), in den Wolken enthaltene Materie im wesentlichen durch den äußeren Strahlungsdruck und nicht durch die innere Schwerkraft zusammengehalten wird, ist schon früher erkannt worden[8–12]. Während aber in den ersten Arbeiten zu diesem Thema die Zusammensetzung der Wolken im wesentlichen aus festen Teilchen (Fe, Ni, Na, Ca) angenommen wurde, rechneten die späteren Autoren mit beträchtlichen Beimischungen von Gas, dessen Vorhandensein bei seiner geringen Absorption photometrisch zwar als nicht nachweisbar, aber aus theoretischen Gründen als wahrscheinlich angenommen wurde. Die thermodynamischen Verhältnisse innerhalb der Wolken sind von der enthaltenen Gasmenge in hohem Grade abhängig. Wir wollen auch in dieser Arbeit, die sich auf die Dichteverteilung innerhalb der DKW bezieht und zu verbesserten Gesamtmassen der DKW führt, *den Gasanteil unberücksichtigt lassen.*

Um über die Stabilität und den Bewegungszustand innerhalb der DKW etwas Begründetes auszusagen, muß zunächst die Verteilung der Materie innerhalb der Wolken studiert werden, was bei Anwendung lichtstarker Teleskope für den festen Anteil derselben keine Schwierigkeiten bieten wird. Den Anteil an Gas in den DKW zu messen, wird beträchtlich schwieriger sein. Im Gegensatz zu den kugelförmigen Sternhaufen wird es bei den DKW möglich sein, den Dichteverlauf bis zum Zentrum der Wolke zu verfolgen und damit die Hypothesen, die man für den Aufbau einer Meteorwolke bisher theoretisch zugrunde gelegt hat, zu prüfen. Freilich wird man nur schwer eine genügende Anzahl schwacher, durch die Wolken durchscheinender Sterne auf den Platten erhalten können, um aus der Schwächung des Lichts den Dichteverlauf als Funktion

* Universitäts-Sternwarte München.

[1] E. Schoenberg, Abh. bayr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Abt., Neue Folge, Heft 56 [1949].

[2] D. ter Haar, Bull. astronom. Inst. Netherlands vom 10. Januar 1943; D. ter Haar, H. C. van den Hulst, J. H. Oort u. A. J. J. van Woeskorn, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **10**, 238 [1943].

[3] J. H. Oort u. H. C. van den Hulst, Bull. astronom. Inst. Netherlands **10**, 187 [1946].

[4] H. A. Kramers u. D. ter Haar, Bull. astronom. Inst. Netherlands **10**, 137 [1946].

[5] Lyman Spitzer jr., Astrophysic. J. **93**, 369 [1941].

[6] F. L. Whipple, Astrophysic. J. **104**, 1 [1946].

[7] J. H. Oort, George Darwin Lecture for 1946, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **106** [1946].

[8] B. Gerasimović, Z. Astrophysik **4**, 265 [1932].

[9] E. Schoenberg u. B. Jung, Astronom. Nachr. **247**, 413 [1933].

[10] E. Schoenberg u. B. Jung, Breslau Mitt. IV [1937].

[11] J. M. Greenstein, Harvard Coll. Obs. Circ. **422** [1937].

[12] C. Schalén, Z. Astrophysik **17**, 260 [1938].

des Abstandes berechnen zu können. Aus der *Abnahme der Schwärzung des Himmelsgrundes* innerhalb der Wolken dürfte dies aber doch möglich sein.

In der vorliegenden Arbeit ist das auf dem genannten Wege in zunächst unvollkommener Weise erreicht. Die Ergebnisse bezüglich der Massenverteilung sind aber soweit sicher, daß sie eine Korrektur der in der ersten Arbeit erhaltenen mittleren Masse rechtfertigen; für die Massenverteilung innerhalb der Wolke sind Gesetzmäßigkeiten gefunden, die geeignet sind, die Theorie des Aufbaues wesentlich zu beeinflussen. Aus diesen Gründen werden die Ergebnisse hier kurz mitgeteilt.

Unsere Aufnahmen sind mit einem Ernostar-Objektiv auf der südlichen Zweigstelle der Breslauer Sternwarte in Windhuk bei Öffnungsverhältnissen 1 : 4.5 ohne Filter (Blau-Aufnahmen), 1 : 3,2 durch Gelbfilter und 1 : 1,8 durch Rotfilter gemacht. Der Maßstab der Platten beträgt 1 mm = 15′. Die Belichtungszeiten waren bei den Blauplatten 2 Stdn. und bei den Rotplatten 4 Stdn. Die Blauplatten reichten bis zur 15., die Rotplatten bis zur 12,8. Größe. Die Photometrierung des Untergrundes außerhalb, z. Tl. auch innerhalb der Wolken ist deshalb bei der Kleinheit derselben durch das dichte Netz der Sterne erschwert. Die lichtelektrischen Photogramme, die längs vier, um 45° zueinander geneigten Durchmessern der Wolken erhalten wurden, zeigen deshalb viele Unterbrechungen, und die Festlegung des Verlaufes der Schwärzung des Plattengrundes durch eine kontinuierliche Kurve war nur angenähert möglich. Die Beeinflussung des Untergrundes durch die Nähe heller Sterne konnte nur dadurch vermieden werden, daß man die Kurven durch die höchsten Lagen des Photometerfadens bei Überspringung aller auch schwächeren Einsenkungen des Photogrammes zog. Die Ordinaten der so gezogenen Kurven wurden in Abständen von 0.5, 0,7, 1,0 und 1.5 r abgelesen, wo r der Radius eines Kreises war, der sich der aus freier Hand gezogenen, mehr oder weniger unregelmäßigen Begrenzung der Wolke anschmiegte. Bei der Durchsicht durch die Platten war man über die Umrisse der Wolke niemals im Zweifel, denn diese Umrisse waren auf den sehr gut geschwärzten Blau-, Gelb- und Rotplatten identisch; aber in der Auswahl des Radius des sich anschmiegenden Kreises lag bei der oft länglichen Form der Wolken eine gewisse Willkür. Die Ordinaten der Photogramme konnten für jeden der genannten Abstände an 8 Stellen abgelesen und gemittelt und so die zufälligen Fehler der Dichteverteilung und der Photometrierung ausgeglichen werden. Eine größere Unsicherheit ist möglicherweise durch die Verwendung des extrapolierten Teiles der Schwärzungskurven in die Ergebnisse eingeführt worden. Diese Kurven waren durch lichtelektrische Photometrierung von Anhaltsternen bis zu den schwächsten, sich kaum vom Grunde abhebenden erhalten worden; dabei wurde natürlich die Helligkeit des Grundes berücksichtigt. Denkt man sich die Schwärzungskurven in der Form $\frac{G-A}{A}$ aufgetragen, wo G der Ausschlag des Elektrometers bei Einstellung auf den Grund und A derjenige bei der Einstellung auf den Stern ist, so haben sie bei den schwächsten Sterngrößen eine steile Form und sind natürlich nur soweit gesichert, als die Sterne sich überhaupt vom Grunde abheben. Ist der Grund in verschiedenen Stellen der Dunkelwolke verschieden hell, so kann er in den dunkleren Teilen durchaus die Helligkeit eines Sternes, der durch den helleren Teil hindurchscheint, erreichen. Die Extrapolation bei der Benutzung der Schwärzungskurven besteht in der Anwendung der über die schwächsten beobachteten Sterne hinaus fortgesetzten Schwärzungskurve, wobei für G die geringste Schwärzung im Zentrum der DKW, als A die geringere außerhalb des Zentrums der DKW eingesetzt wird. Da es sich immer nur um geringe Helligkeitsunterschiede ($< 1{,}0\ m$) handelte, und auch die Schwärzungen sehr kräftig waren, d. h. weit über dem Schwellenwerte lagen, dürften die Fehler gering sein ($< 0{,}1\ m$). Nur bei Rotplatten, die wohl am stärksten geschwärzt waren, machte das Korn der Platte die Anwendung der Extrapolation unmöglich, weshalb sie auch bei dieser Untersuchung nicht verwendet wurden.

Wie schon erwähnt, war der Helligkeitsabfall bei den ursprünglich angenommenen Grenzen der Wolken nicht abgeschlossen, sondern setzte sich noch bis 1.5 r weiter fort. Außerdem zeigten alle Kurven einen wellenartigen Verlauf.

Dabei lagen die Wendepunkte bei den einzelnen Wolken nicht an denselben Stellen. Bildet man deshalb Mittelwerte, wie wir sie hier für 3 Gruppen in Abb. 1 bringen, so sind die Lagen der Maxima und Minima schon etwas verwischt. Die Einteilung ist nach dem Gesamtbetrage der Absorption getroffen $(m_r - m_0)_{\text{blau}} \leqslant 0{,}85$, $0{,}86 \leqslant (m_r - m_0)_{\text{blau}} \leqslant 1.26$, $1.25 \leqslant (m_r - m_0)_{\text{blau}} \leqslant 1{,}89$. Die Kurven sind für die Blau- und für die Gelb-Absorptionen getrennt gezeichnet und zeigen einen ähnlichen Verlauf. $(m_r - m_0)$ bedeutet die Abnahme der Absorption im Abstand r gegen die Absorption im Zentrum.

Aus dem Verlauf der scheinbaren Flächendichte $F(r) = m_r - m_0$ finden wir die räumliche Dichteverteilung $\varphi(\varrho)$ aus dem bekannten Integral

$$\varphi(\varrho) = -\frac{1}{\pi} \int_{\varrho}^{R} \frac{F'(r)\,dr}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}},$$

wo ϱ und R die Radien der abgrenzenden Kugeln gleicher Dichte und der äußeren Begrenzung der Wolke sind. $F'(r)$ konnte aus unseren Kurven auf

graphischem Wege natürlich nur sehr unsicher entnommen werden, und dementsprechend ist auch die räumliche Dichteverteilung nur wenig genau. Sie ist in der Tab. 1 wiedergegeben, wobei als Einheit die Dichte im Zentrum angenommen ist. Auch

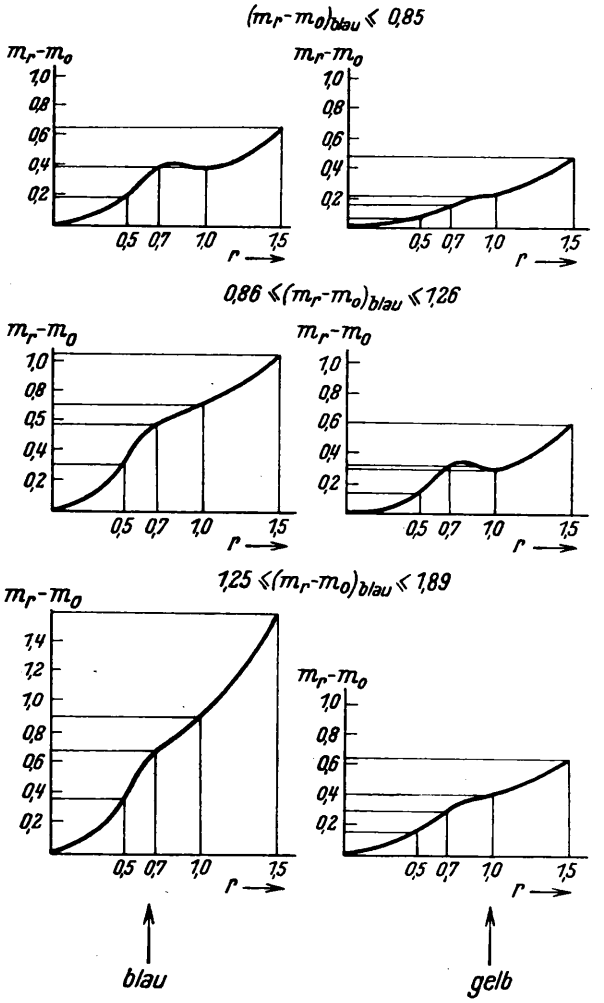


Abb. 1. Die Helligkeitsabnahme vom Zentrum für 3 Gruppen von Dunkelwolken auf den Blau- und den Gelb-Platten. Wegen der Selektivität der Absorption ist sie in Blau stärker als in Gelb.

die räumliche Dichtefunktion zeigt einen wellenartigen Verlauf. Auffallend an demselben ist außerdem der steile Abfall der Dichte in der Nähe des Zentrums, der natürlich ebenfalls mit einem isothermen Aufbau der Dunkelwolke in Widerspruch steht. Auf die Prüfung der Abweichungen von einem solchen oder auch einem polytropen Aufbau wollen wir hier verzichten, weil erst Aufnahmen in größerem Maßstabe — mit Schwärzungsmarken versehen — solchen Vergleich mit theoretischen Ansätzen rechtfertigen würden. Unsere Kurven in Abb. 1 beziehen sich auf die Durchschnittswerte von 8—9 im einzelnen noch sehr verschiedenartig aufgebauten Wolken. Nur der wellenartige Verlauf und der steile Abfall der Dichte in der Nähe des Zentrums ist allen gemeinsam und daher als gesichert zu betrachten. Es ist möglich, daß in größerem Maßstabe die Wolken eine große Verschiedenheit des Innenaufbaues zeigen werden, der in unseren Mittelwerten verwischt ist.

ϱ	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III
	Mittel aus Blau und Gelb	Mittel aus Blau und Gelb	Mittel aus Blau und Gelb
0,0	1,000	1,000	1,000
0,1	0,876	0,943	0,866
0,2	0,881	0,911	0,832
0,3	0,869	0,884	0,810
0,4	0,859	0,830	0,786
0,5	0,796	0,735	0,712
0,6	0,656	0,508	0,551
0,7	0,386	0,293	0,411
0,8	0,306	0,241	0,335
0,9	0,293	0,247	0,315
1,0	0,336	0,299	0,317
1,1	0,361	0,321	0,310
1,2	0,352	0,307	0,288
1,3	0,323	0,270	0,245
1,4	0,226	0,197	0,164
1,5	0,100	0,065	0,070

Tab. 1. Die räumliche Dichteverteilung φ (ϱ).

Es sollen nun auch die durch diese Untersuchung ermöglichten Korrektionen der Massen der DKW mitgeteilt werden.

Die in der ersten Arbeit abgeleiteten Massen müssen zunächst eine Korrektion erhalten, die dadurch bedingt ist, daß die Vergleichssterne außerhalb der DKW in Wirklichkeit durch die hier festgestellte Atmosphäre durchscheinen, also auch geschwächt sind. Diese Vergleichssterne waren in der Regel innerhalb von 0,5 r außerhalb der scheinbaren Begrenzung der Wolken gewählt und unterlagen deshalb auch einer schwachen Absorption. Die Flächenphotometrierung bis zum Abstande 1,5 r erlaubt uns, diese Absorption in Rechnung zu stellen und so die in Tab. 2 als korrigierte Massen der DKW angeführten Werte zu erhalten. Auch die mittleren Dichten des Kerns der Wolken $\bar{\varrho}$ sind wegen der Wirkung der Absorption der Vergleichssterne in den Atmosphären der Wolken korrigiert.

Dunkelwolke	$M \cdot 10^{-33}$ g	$\frac{1}{2} D$ in pc	$\varrho \cdot 10^{24}$ g cm^{-3}
VI_1	1,01	1,3	3,75
VI_5	0,44	0,9	4,92
VI_6	1,05	1,2	4,95
VI_7	0,35	0,9	3,91
VI_8	0,82	1,5	1,98
VI_{10}	0,51	1,0	4,15
VI_{11}	2,28	2,6	1,06
VI_{12}	1,24	1,6	2,47
VI_{13}	3,50	2,2	2,68
VII_1	0,98	1,6	1,95
VII_2	0,23	0,8	3,64
VII_3	0,28	0,9	3,13
VII_8	1,19	1,6	2,37
$VIII_2$	0,63	1,2	2,97
$VIII_5$	2,65	2,3	1,77
$VIII_6$	0,33	0,9	3,69
$VIII_7$	0,28	0,8	4,44
$VIII_8$	1,52	1,8	2,12
$VIII_9$	0,33	1,3	1,22
IX_1	0,47	1,0	3,83
IX_2	0,12	0,5	7,82
IX_3	0,09	0,4	11,46
IX_4	0,51	1,2	2,40
IX_5	1,15	1,6	2,29
IX_6	0,38	1,4	1,13
IX_7	0,30	0,9	3,35
M_{11}	3,15	1,3	11,68
Kohlensack	8,10	3,8	1,20
ξ Ophiuchi	2,63	2,8	0,98
ζ Persei	3,24	3,8	0,48
N.G.C. 6940	1,80	1,8	2,51

Tab. 2. Massen, Durchmesser und mittlere Dichten der Dunkelwolken.

Trägt man $\log M$ gegen $\log r$ ($r = \frac{1}{2} D$) als Abszisse in einem Diagramm auf, so findet man eine auffallend gute Darstellung der Funktionswerte durch eine gerade Linie. Die Neigung derselben nach der Methode der kleinsten Quadrate aus der Gleichung $\log M = a + b \log r$ berechnet, ergibt sich zu 1.9 ± 0.1. Wir erhalten somit

$$M \sim r^2.$$

Entsprechend ergibt sich die Beziehung $\varrho D = \text{const.}$ d. h. die Dichte ist umgekehrt proportional dem Durchmesser der Wolke. Wollte man dieses Ergebnis kosmologisch deuten, indem man, von der Kontraktionstheorie ausgehend, die kleineren Wolken als die älteren ansieht, so müßte man annehmen, daß parallel mit der Kontraktion des Kernes ein Verlust der Materie durch die Atmosphäre der Wolke nach außen stattfindet.

Doch gestattet die letzte Gleichung auch eine andere Deutung. Das Produkt ϱD kann auch konstant sein, weil beide Faktoren es sind. Dann hätten wir es nicht mit einer zeitlichen Entwicklung in der Reihenfolge unserer Wolken zu tun, sondern die Wolken wären von gleichem Alter und zufällig von verschiedenem Querschnitt. Man

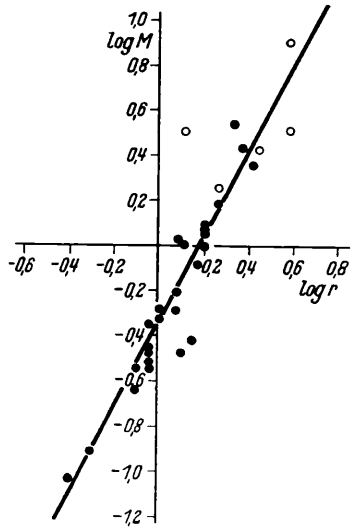


Abb. 2. Die Beziehung zwischen $\log M$ und $\log r$, wo M die Masse in g $\times 10^{-33}$ und $r = \frac{1}{2} D$ in pc bedeuten. Die kleinen Kreise beziehen sich auf Dunkelwolken, die am Schluß der Tab. 2 stehen und anderen Quellen entnommen sind.

könnte sie als Auflösungsprodukt eines gleichmäßig tiefen und dichten Wolkenschleiers auffassen. Ihre Form wäre nicht kugelförmig, sondern angenähert zylindrisch und daher ihre Massen dem kreisförmigen Querschnitt proportional.

Auffallend ist allerdings, daß die mittlere Masse der Wolkenkerne aus Tab. 2 sich zu $1.34 \cdot 10^{33}$ g ergibt, *was nahezu mit der Sonnenmasse übereinstimmt*. Fügt man noch die Masse der Atmosphären, berechnet aus der für die 3 Gruppen gemittelten räumlichen Dichteverteilung hinzu, so ergibt sich $2.96 \cdot 10^{33}$ g, ebenfalls in genügender Übereinstimmung mit der Sonnenmasse. Die in die Tabelle eingehenden Massen zeigen eine Streuung von 1 : 90.

Das Spektrum von 15 f Ursae Maioris

Von GERHARD MICZAIKA

Aus der Badischen Landessternwarte Heidelberg-Königstuhl

(Z. Naturforschg. **4a**, 165—170 [1949]; eingegangen am 12. Juni 1948)

15 f UMa besitzt ein zusammengesetztes Spektrum (A3 + F5). Im Bereich λ 3550 Å bis λ 4900 Å wurden die Äquivalentbreiten der stärkeren Linien gemessen. Der Wasserstoffgehalt seiner Atmosphäre ist normal. Die Balmer-Linienprofile werden mit der Verweijschen Theorie diskutiert. Sie bestehen aus breiten Flügeln und tiefen Kernen. Ca II λ 3933 (K) ist für das F-Spektrum der Metalle zu schwach. Die Häufigkeit der Metalle, insbesondere Eisen, ergibt sich als stark überhöht gegenüber den normalen A-Sternen sowie B- Sternen und der Sonne. Wahrscheinlich ist der Exzeß aber nicht reell, sondern auf einen unbekannten Anregungs- und Ionisationsmechanismus zurückzuführen.

15 f Ursae Maioris (AR $9^h1^m.8$, Dekl. $+52^\circ0'$ [1900]; $4^m.54$ vis.) ist nach dem Henry-Draper-Katalog ein A3-Stern mit zusammengesetztem Spektrum. Nach den Wasserstofflinien ist er vom Typ A3, während die Metallinien, insbesondere die Linien des Eisens, so kräftig sind, daß sie das Aussehen eines F5-Spektrums hervorrufen. Die Mt. Wilson-Klassifizierung[1] ist F2p (starke Wasserstofflinien). Das zusammengesetzte Spektrum kann nicht von zwei Komponenten eines Doppelsterns entsprechender Spektraltypen herrühren, da die K-Linie dann von dem F5-Spektrum her viel stärker verbreitert sein müßte, als sie es tatsächlich ist. Die Radialgeschwindigkeitsmessungen von Morgan[2] und Hynek[3] ergeben Konstanz und gleiche Werte für verschiedene Linien, insbesondere auch für K. 15 f UMa ist also als typischer Vertreter der „metallischen" A-Sterne anzusehen.

1. Beobachtungsmaterial

Die photometrischen Messungen wurden auf zwei Platten ausgeführt, die mit der langen Kamera (F = 375 mm, Dispersion 51 Å/mm bei Hγ, 24 Å/mm bei λ 3500 Å) des UV-Spektrographen 1948 Mai 13 und Mai 14 erhalten worden sind. Um Schwärzungskurven aufstellen zu können, wurde das mehrfach beschriebene[4] Biprisma im Strahlengang benutzt, das das Spektrum in zwei nebeneinanderliegende Spektren, die aus geometrischen Gründen mit verschiedenen Intensitäten belichtet werden, aufspaltet. Kurz zuvor war auch der Hauptspiegel des 72-cm-Reflektors mit Aluminium belegt worden, so daß der Spektrograph nun voll ausgenutzt werden kann und die Belichtungszeiten im UV erheblich abgekürzt werden können; λ 3300 Å etwa ist noch erreichbar. Bei reichlicher Verbreiterung wurden die beiden Aufnahmen 150^m und 50^m auf Perutz-Persenso-Platten belichtet und mit Leicanol-Feinkornentwickler entwickelt. Die Registrierung der Spektren und Ableitung der Äquivalentbreiten erfolgte in der üblichen Weise.

Wellenlängen im Bereich λ 3913 bis λ 4703 Å sind von Morgan[2] gemessen worden, im UV sind sie auf einer dafür angefertigten Aufnahme hier bestimmt worden. Da die Sternwarte Heidelberg noch keine geeignete Einrichtung besitzt, um Wellenlängen über einen längeren Spektralbereich genau messen zu können, sind diese ziemlich groben Werte zum Unterschied von denen, die Morgan bestimmt hat, auf 0,1 Å gegeben und nur zur Identifizierung gedacht.

2. Verzeichnis der gemessenen Linien*

Mit ganz wenigen Ausnahmen sind die Messungen der Äquivalentbreiten auf die stärkeren Linien beschränkt worden. Die verwendeten hochempfindlichen Platten sind nicht feinkörnig genug, um die Messung schwächerer Linien zu rechtfertigen. Die Identifizierung der Linien erfolgte mit Hilfe der MIT-Wellenlängentafeln[5] und der Multiplet Table of Astrophysical Interest von Moore[6]. Im Gebiet λ > 3900 Å wurde von dem Morganschen Katalog ausgiebig Gebrauch gemacht.

* Siehe Tab. 1.

[1] W. S. Adams, A. H. Joy, M. L. Humason u. A. M. Brayton, Astrophysic. J. **81**, 187 = Contrib. Mt. Wilson Obs. 511 [1935].

[2] W. W. Morgan, Publ. Yerkes Obs. VII, III [1935].

[3] J. A. Hynek, Perkins Obs. Contrib. 10 [1938].

[4] G. R. Miczaika, Z. Naturforschg. **3a**, 129 = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 53 [1948]; Z. Astrophysik **25**, 79 = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 56 [1948].

[5] G. R. Harrison, Massachusetts Institute of Technology Wavelengths Tables, New York 1939.

[6] C. E. Moore, Contrib. Princeton University Obs. No. 20 [1945].

λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung	λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung	λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung
3554,5	0,20	Fe I 4,92 (40)	3706,1	0,21	Ca II 6,03 (10)	3906,5	0,59	Fe I 6,48 (8)
3558,3	0,11	Fe I 8,52 (30)			Ti II 6,22 (20)	3913,81	0,30	Ti II 3,46 (60)
		Sc II 8,54 (20)	3712,0	0,75	H 15 1,97 (—)			Fe I 3,64 (4)
3561,2	0,34	V II 0,59 (90)	3721,9	1,77	H 14 1,94 (—)			Fe I 4,27 (1)
		Ti II 1,58 (3)	3727,3	0,47	V II 7,35 (1000 l)			V II 4,33 (250)
3564,7	0,63	Cr I 4,30 (7)			Cr II 7,37 (40)			Ti I 4,33 (35)
		Fe II 4,54 pr			Fe I 7,62 (50 r)	3916,49	0,23	Cr I 6,24 (25)
		Fe I 5,38 (60 r)	3734,4	2,73	H 13 4,37 (—)			V II 6,42 (200)
3570,1	0,54	Mn I 9,49 (60)	3743,4	0,11	Fe I 3,36 (20)			Fe I 6,73 (6)
		Mn I 9,80 (40)	3745,5	0,33	Fe I 5,56 (100 R)	3918,66	0,14	Fe I 8,32 (3)
		Mn I 0,04 (20)			V II 5,81 (800 l)			Fe I 8,42 (4)
		Fe I 0,10 (100 R)			Fe I 5,90 (40 r)			Fe I 8,64 (6)
		Fe I 0,24 (20)	3748,6	0,34	Fe II 8,49 (8)			Fe I 9,07 (3)
3572,4	0,14	Sc II 2,52 (50)			Cr II 8,68 (7)			Cr I 9,16 (100)
3581,2	0,49	Sc II 0,93 (30)	3750,2	3,00	H 12 0,15 (—)	3920,79	0,14	Fe I 0,26 (20 r)
		Fe I 1,20 (250 R)	3757,0	0,51	Fe I 6,94 (4)			Fe I 0,84 (1)
3585,4	1,54	Cr II 5,31 (60)	3764,0	0,16	Fe I 3,79 (100 r)			Cr I 1,02 (50)
		Fe I 5,32 (30)	3770,6	3,55	H 11 0,63 (—)	3922,92	0,07	Fe I 2,91 (25 R)
		Cr II 5,54 (40)	3787,7	0,37	V II 7,24 (150)	3925,84	0,21	Fe I 5,65 (4)
		Fe I 5,71 (20)			Fe I 7,88 (50)			Fe I 5,95 (6)
3613,3	0,47	Cr II 3,21 (20)	3797,9	4,20	H 10 7,90 (—)	3933,63	2,43	Ca II 3,66 (400 R)
		Cr II 3,26 (15)	3807,5	0,59	Fe I 7,53 (7)	3938,30	0,28	Mg I 8,40 (0)
		Ti II 3,30 pr	3815,8	0,76	V II 5,38 (200)	3952,66	0,36	Co I 2,92 (25)
		Sc II 3,84 (60)			Fe I 5,84 (100 r)			Fe I 3,16 (4)
3618,7	0,53	Fe I 8,77 (125 R)	3820,4	0,43	Fe I 0,43 (250 R)	3956,51	0,60	Fe I 5,96 (2)
		V II 8,92 (200)	3825,9	0,35	Fe I 5,88 (200 R)			Ti I 6,34 (60)
3621,2	0,20	V II 1,20 (150)	3835,4	5,66	H 9 5,93 (—)			Fe I 6,46 (9)
		Fe II 1,27 (6)	3846,8	0,23	Fe I 6,80 (8)			Fe I 6,68 (12)
		Fe I 1,46 (15)	3850,8	0,43	Fe I 0,82 (12)			Fe I 7,03 (4 n)
3624,9	0,27	Fe II 4,69 (2)	3856,5	0,35	Si II 6,02 (8)			Ca I 7,05 (10)
		Ti II 4,83 (70)			Fe I 6,37 (50 r)	3968,48 / 3970,10	7,16	Ca II 8,47 (350 R)
		Fe II 4,89 (5)	3859,8	0,51	Fe I 9,91 (300 R)			H ε 0,07 (—)
3631,5	0,57	Fe I 1,46 (125 R)	3865,5	0,14	Fe I 5,53 (30)	3983,93	0,57	Fe I 3,96 (10)
		Cr II 1,48 pr			Cr II 5,59 (75)	3997,71	0,68	Fe I 6,97 (2)
		Cr II 1,49 (50)	3872,5	0,82	Fe I 2,50 (60)			V II 7,13 (200)
3669,5	0,47	V II 9,41 (300)	3878,5	0,71	Fe I 8,02 (60)			Fe I 7,39 (15)
		Fe I 9,52 (10)			Fe I 8,57 (100 r)			Co I 7,90 (40)
3677,7	0,43	Cr II 7,69 (40)			V II 8,71 (300)			Fe I 8,05 (10)
		Cr II 7,86 (50)	3889,1	6,67	H 8 9,05 (—)	4000,37	0,15	Fe I 0,27 (1)
		Cr II 7,93 (30)	3905,5	0,24	Si I 5,53 (100)			Fe I 0,47 (2)
3685,1	0,27	Ti II 5,19 (250)			Cr II 5,64 (25)	4005,15	0,56	Fe I 5,25 (25)
3697,2	0,26	H 17 7,15 (—)			Fe I 5,66 pr			V II 5,71 (800)
3703,9	0,68	H 16 3,86 (—)				4021,81	0,48	Fe I 1,62 (1)
								Fe I 1,87 (12)

Tab. 1. Äquivalentbreiten.

3. Die Wasserstofflinien

Wir berechnen aus den Äquivalentbreiten der Balmer-Linien zunächst einen unteren Grenzwert für die Anzahl $N_{02}H$ der Wasserstoffatome im 2. Quantenzustand in einer Säule über 1 cm² Photosphärenfläche. Unter der Voraussetzung, daß die Linien in optisch dünner Schicht absorbiert werden, ist[7]

$$A_\lambda = \frac{\pi e^2}{m c^2} \lambda_n^2 f N_{02}H = 0{,}886 \cdot 10^{-12} \lambda_n^2 f N_{02}H, \quad (1)$$

worin e die Elementarladung, m die Masse des Wasserstoffatoms, c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Für die Oszillatorenstärke f wurden die Werte von Menzel und Pekeris[8] benutzt.

Die Bedingung optisch dünner Schicht wird mit wachsender Hauptquantenzahl der Linien immer besser erfüllt. Die aus den einzelnen Balmer-

[7] A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Berlin 1938, S. 289.

[8] D. H. Menzel u. Ch. L. Pekeris, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **96**, 77 [1936].

λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung	λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung	λ in Å	A_λ in Å	Identifizierung
4030,66	0,45	Cr II 0,28 pr Fe I 0,50 (6) Mn I 0,76 (200 R)	4177,56	0,38	Y II 7,54 (125) Fe I 7,60 (4)	4325,69	0,59	Sc II 5,01 (40)
4033,07	0,23	Fe I 2,64 (4) Mn I 3,07 (150 R)	4186,96 4187,51	0,39	Fe I 7,04 (20) Fe I 7,59 (1) Fe I 7,80 (20)	4340,47	6,38	H γ 0,47 (—)
4045,84	0,53	Zr II 5,63 (15) Fe I 5,82 (60 r)	4191,47	0,20	Fe I 1,44 (15) Fe I 1,68 (2)	4351,82	0,72	Cr I 1,05 (75) Fe II 1,77 (9) Cr I 1,77 (100) Mg I 1,89 Mg I 1,91 (3)
4058,77	0,16	Fe I 8,77 (3)	4195,23	0,15	Fe I 5,34 (5) Fe I 5,62 (3)	4358,67	0,32	Fe I 8,51 (3) Y II 8,73 (30)
4063,61	0,48	Fe I 3,60 (45)	4198,43	0,31	Si II 8,17 (2) Fe I 8,27 (1) Fe I 8,31 (20) Fe I 8,65 (4 n)	4361,87	0,31	? (—)
4067,09	0,40	Fe I 6,98 (6) Ni II 7,05 (3) Fe I 7,28 (4)				4367,61	0,84	Fe I 7,58 (5) Ti II 7,66 (15) Fe I 7,91 (2)
4071,78	0,35	Fe I 1,52 (1) Fe I 1,74 (40)	4215,59	0,61	Fe I 5,43 (2) Sr II 5,52 (300 r)	4374,83	0,59	Ti II 4,83 (1) Y II 4,94 (300)
4077,75	1,21	Cr II 7,50 (4) Sr II 7,71 (400 r)	4225,30 4226,68	0,59	V II 5,23 (120) Fe I 5,46 (6 n) Fe I 6,43 (3) Ca I 6,73 (500 R)	4388,31	0,49	Fe I 7,90 (3) Fe I 8,41 (4 n)
4101,81	7,66	H δ 1,74 (—)				4401,34	0,28	Fe I 1,29 (5) Fe I 1,45 (2) Ni I 1,55 (30)
4118,51	0,32	Fe I 8,55 (15) Co I 8,77 (50) Fe I 8,90 (1)	4233,26	0,22	Fe II 3,17 (11) Cr II 3,25 (10) Fe I 3,61 (18)	4404,75	0,28	Fe I 4,75 (30)
4122,72 4123,56	0,30	Fe I 2,52 (4) Fe II 2,64 (4) La II 3,23 (400) Fe I 3,75 (1)	4239,90	0,11	Mn I 9,73 (5) Fe I 9,85 (2)	4414,96	0,62	Fe I 5,13 (20) Sc II 5,56 (20)
4127,69	0,27	Fe I 7,61 (7) Fe I 7,81 (3 n) Si II 8,05 (8) V I 8,07 (60)	4250,39	0,09	Fe I 0,13 (25) Fe I 0,79 (25)	4430,28	0,18	La II 9,90 (400) Fe I 0,20 (2) Fe I 0,62 (6)
4132,26	0,38	V I 2,02 (60) Fe I 2,06 (25) Cr II 2,41 (7)	4254,33	0,18	Cr I 4,35 (1000 R)	4443,53	0,81	Fe I 3,20 (7) Ti II 3,80 (50)
			4260,28	0,23	Fe I 9,99 (2) Fe I 0,14 (1) Fe I 0,48 (35)	4454,73	0,34	Fe I 4,38 (5) Fe I 4,66 (1) Ca I 4,78 (80) Zr II 4,80 (10) Fe I 5,03 (2)
4137,25	0,16	Fe I 6,51 (1) Fe I 7,00 (7)	4275,01	0,60	Cr I 4,80 (800 R)			
4143,66	0,58	Fe I 3,42 (15) Fe I 3,87 (30)	4290,07	0,58	Cr I 9,72 (700 R) Ti II 0,22 (50)			
4158,99	0,16	Fe I 8,80 (5 n)	4302,21 4303,18	0,42	Ti II 1,93 (15) Fe I 2,19 (2) Ca I 2,53 (60 r) Fe II 3,17 (8)	4461,95	0,28	Fe I 1,21 (2) Fe I 1,65 (8) Fe I 1,99 (4)
4171,97 4173,36	0,62	Fe I 1,70 (2) Fe I 1,90 (2) Ti II 1,90 (30) Fe I 2,13 (5) Fe I 3,32 (2) Fe II 3,45 (8) Ti II 3,54 (1)	4307,85	0,23	Ca I 7,74 (45) Ti II 7,90 (40) Fe I 7,91 (35)	4481,25	0,36	Mg II 1,13 Mg II 1,33 (100)
						4501,30	0,38:	Ti II 1,27 (40)
			4314,87	0,51	Ti I 4,80 (25) Ti II 4,98 (40) Fe I 5,09 (10)	4554,13	0,11:	Zr II 3,96 (12) Ba II 4,03 (1000 R)
						4861,3	6,75:	H β 1,33 (—)

Tab. 1. Äquivalentbreiten (Fortsetzung).

Linien Hα, Hβ, Hγ ... berechneten $N_{02}H$-Werte wachsen also zunächst an, bis sie bei Linien, deren Flügel sich überlagern, wieder fallen. Die Überlagerung führt zu einer Depression des Kontinuums und damit auch auf zu kleine Äquivalentbreiten. Eine geeignete Extrapolation der Kurve vor dem Beginn des Abstiegs auf $n \to \infty$ liefert den gesuchten Grenzwert $N_{02}H$. Der Abb. 1 entnehmen wir $\log N_{02}H = 16{,}20$.

Dies ist praktisch der gleiche Wert, wie er sich auch für Sirius[9] und andere A-Sterne, ferner auch für die B-Sterne[10,11] ergibt. 15 f UMa unterscheidet sich also in bezug auf die Häufigkeit der H-Atome in seiner Atmosphäre nicht von den „normalen" A- und B-Sternen, wie auch Aller[12] annimmt.

[9] A. Unsöld[7], S. 290.
[10] A. Unsöld, Z. Astrophysik **21**, 22 [1941].
[11] G. R. Miczaika, Z. Naturforschg. **3a**, 241 [1948]. — Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 60 [1948].
[12] L. H. Aller, Astrophysic. J. **106**, 76 [1947].

Die Balmer-Linien sind so breit, daß die Diskussion ihrer Profile auf Spektren unserer Dispersion lohnend erscheint (Abb. 2). Flüchtiges Betrachten der Spektren oder der Registrierungen läßt bereits enorme Verbreiterung ihrer Flügel erkennen. Als Verbreiterungsmechanismus kommt nur der interatomare Stark-Effekt in Betracht.

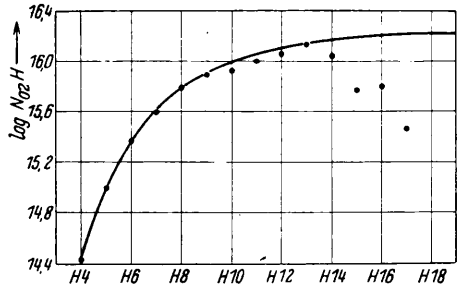


Abb. 1. Bestimmung des unteren Grenzwertes $N_{02}H$ für Wasserstoff.

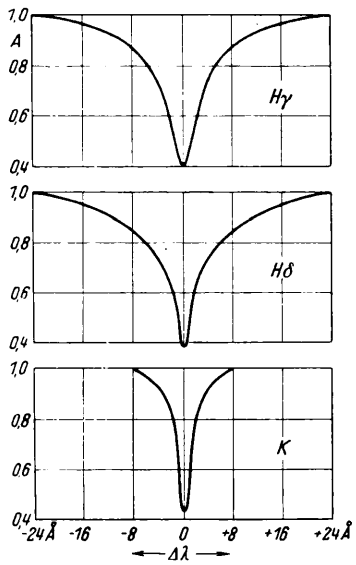


Abb. 2. Profile der Wasserstofflinien Hγ und Hδ und der Ca II-Linie λ 3933 Å (K).

Wir wenden die Theorie des Stark-Effekts von Verweij[13] auf die Profile an.

Der Absorptionskoeffizient $k'(\Delta\lambda)$ in einem Linienflügel ist gegeben durch

$$k'(\Delta\lambda) = C \frac{F_0^{3/2}}{\Delta\lambda^{5/2}}; \qquad (2)$$

C ist eine Konstante, die nach Unsöld[14] $0{,}442 \cdot 10^{-16}$ für Hγ und $0{,}309 \cdot 10^{-16}$ für Hδ beträgt.

$$F_0 = 2{,}61\, e\, n^{2/3} \qquad (3)$$

ist die Normalfeldstärke, wo n die Zahl der einfach geladenen Ionen + Elektronen pro cm³ bedeutet.

Mit dem Elektronendruck P_e wird

$$F_0 = 46{,}8 \cdot 2\, P_e^{2/3}/T \quad \text{elst. CGS-Einh.} \qquad (4)$$

und

$$k'(\Delta\lambda) = 6{,}40 \cdot 10^2\, C \frac{P_e}{T} (\Delta\lambda)^{-5/2}. \qquad (5)$$

Die Absorption A in den Flügeln ist nun nach Unsöld[15]

$$A = \frac{k'}{\varkappa_\nu} \frac{1}{1 + 3/2\,\tau_0}, \qquad (6)$$

$$\tau_0 = \frac{3}{8} \varkappa \varkappa_\nu \frac{h\nu}{kT_0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT_0}}. \qquad (7)$$

T_0 ist die Oberflächentemperatur des Sterns. Mit der optischen Tiefe $\tau(\Delta\lambda)$ innerhalb der Linie

$$\tau(\Delta\lambda) = A(\Delta\lambda)(1 + 3/2\,\tau_0) \qquad (8)$$

kann man mit Greenstein[16] die Zahl der Wasserstoffatome $N_{02}H$ ermitteln:

$$N_{02}H = \frac{T}{P_e} A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2} \left(1 + \frac{3}{2\tau_0}\right) \tau_0 \frac{1}{640\, C}. \qquad (9)$$

$A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2} \approx$ const. kann aus den Beobachtungen entnommen werden.

Linie	$A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2}$ $\Delta\lambda > 8$ Å	$N_{02}H$
Hγ	27	$10^{15,0}\, T/P_e \approx 10^{16,9}$
Hδ	57	$10^{15,5}\, T/P_e \approx 10^{17,4}$

Tab. 2. $A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2}$.

Es bleibt noch das Verhältnis T/P_e abzuschätzen. Nun ist

$$P_e = k\, T N_e, \qquad \frac{T}{P_e} = \frac{1}{k\, N_e}. \qquad (10)$$

k ist die Boltzmannsche Konstante und N_e die Elektronendichte in der Atmosphäre. Im Spektrum von 15 f UMa ist die letzte erkennbare Bal-

[13] S. Verweij, Publ. Astronom. Inst. University Amsterdam **5** [1936].
[14] A. Unsöld[7], S. 183.
[15] A. Unsöld[7], S. 241.
[16] J. L. Greenstein, Astrophysic. J. **95**, 161 = Contrib. McDonald Obs. 43 [1942].

mer-Linie H17. Aus der Mohlerschen Formel[17]

$$\log N_e = 23{,}26 - 7{,}5 \log n_m \qquad (11)$$

(n_m Hauptquantenzahl der letzten erkennbaren Linie der Serie) folgt daher $\log N_e = 14.0$ und $T/P_e \approx 70$ aus (10). Damit wird für $N_{02}H = 10^{16{,}9}$ bzw. $10^{17{,}4}$ gefunden (Tab. 2). Diese Werte sind um einen Faktor 10 höher als das frühere Ergebnis für $N_{02}H$. Für α Carinae, einen Stern mit ähnlich stark verbreiterten Balmer-Linien, hatte Greenstein[16] aus dem Profil von Hδ einen noch höheren Wert ($\log N_{02}H = 18.0$) gefunden.

Da im Kontinuum $\tau \approx 1$ ist, folgt mit dem kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten $K_2(T)$ pro Wasserstoffatom im 2. Quantenzustand

$$A(\Delta\lambda) = \frac{N_{02}Hk'(\Delta\lambda)}{N_{02}HK_2(T)} \frac{1}{1 + 3/2\,\beta_0}, \qquad (12)$$

$$P_e = TK_2(T)\,A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2}(1 + 3/2\,\beta_0)\,1{,}640\,C, \qquad (13)$$

oder

$$N_e = \frac{1}{k} K_2(T)\,A(\Delta\lambda)(\Delta\lambda)^{5/2}\left(1 + \frac{3}{2\,\beta_0}\right)\frac{1}{640\,C}. \qquad (14)$$

Für λ 4000 Å hat Greenstein Werte von $K_2(T)$ berechnet. $\log N_e$ ergibt sich mit $K_2(10\,000^0)$ zu 13.33 bzw. 13.81, im Mittel um einen Faktor $^1/_3$ kleiner als aus der Mohlerschen Formel, und $\log P_e$ zu 1,47 bzw. 1.95, also etwas geringer, als kürzlich für A3-Sterne durchschnittlich gefunden wurde[18]. Die Profile der Balmer-Linien unterscheiden sich von denen gewöhnlicher A-Sterne, wie z. B. Sirius; sie zeigen bis zu höheren Gliedern neben den breiten Flügeln scharfe und tiefe Kerne, ähnlich wie es Aller[12] beobachtet hatte. Die gemessene Profilform dürfte daher reell sein. Als Ursache für die schmalen Kerne kommt Absorption in einer Schicht geringer Dichte, also einer ausgedehnten Hülle etwa, in Betracht, während die Flügel in tieferen und dichteren Schichten entstehen, zumal Strahlungsverdünnung sich vielleicht bemerkbar macht; Si II λ 3856 Å ist gegenüber Mg I λ 3838 Å kaum stärker, obwohl diese Linie in den Flügel von H9 fällt. Bei α Cygni ist Si II λ 3856 Å ≫ Mg I λ 3838 Å. Die Si II-Linien sind überhaupt schwächer als in α Cygni, ebenso die Mg II-Linien. Die Rotationsgeschwindigkeit ist nach der Breite von Mg II λ 4481 Å sicher < 100 km/sec.

[17] F. L. Mohler, Astrophysic. J. **90**, 429 [1939].
[18] G. R. Miczaika, Z. Astrophysik **25**, 72 = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 54 [1948]; ebenda **25**, 268 = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 61 [1948].

4. Das F-Spektrum

Ca II λ 3933 Å (K) ähnelt den Balmer-Linien; neben breiten Flügeln besitzt sie einen scharfen und tiefen Kern. Für einen normalen F-Stern ist sie zu schwach; 15 f UMa ähnelt anscheinend einer Gruppe von Hyaden-Sternen, die Titus und Morgan[19] entdeckt haben. Nach der K-Linie und den Balmer-Linien sind es A1- bis A5-Sterne. Nach den Metallinien (außer Ca II) jedoch F-Sterne mit zu schwacher K-Linie. Da bei ihnen wie auch bei 15 f UMa Ca I λ 4226 Å normal stark auftritt, kann die Schwächung nicht an geringerer Ca-Häufigkeit liegen. Die Zahl der erkennbaren Balmer-Linien ist mit H17 oder H18 um 2 bis 3 Glieder zu groß, wenn man aus der Parallaxe $M_v = +2^m1$ annimmt. Eine Hülle führt auf Vergrößerung der Anzahl erkennbarer Balmer-Linien. Die absolute Helligkeit verlegt den Stern an den unteren Rand der Hauptreihe, also in das Gebiet, in dem auch die erwähnte Hyaden-Gruppe zu finden ist.

Durch die ausgedehnten Profile der Balmer-Linien resultieren mit ihnen zahlreiche Blends, so daß sich die Möglichkeit bietet, eine eventuelle Schichtung in der Atmosphäre zu erkennen. Leider ist die Dispersion unserer Spektren nicht hinreichend, um die kleinen Linienintensitäten auf den H-Linien-Flügeln genau genug messen zu können.

Aus dem gleichen Grund ist es nicht möglich, eine detaillierte Diskussion der Wachstumskurve und der Häufigkeit der Elemente durchzuführen. Fast alle Linien sind Blends. Dazu kommt die verfälschende Wirkung der Kornschwankungen auf die gemessenen Äquivalentbreiten schwacher Linien.

Am zahlreichsten vertreten sind die Linien des Fe I. Für einen großen Teil von ihnen sind Werte der relativen Oszillatorenstärken von A. S. King und R. B. King[20], die sich mit einer Formel von R. B. King[21]

$$f_{abs} = 1{,}85 \cdot 10^{-4} f_{rel}$$

[19] J. Titus u. W. W. Morgan, Astrophysic. J. **92**, 259 [1940].
[20] A. S. King u. R. B. King, Astrophysic. J. **87**, 24 = Contrib. Mt. Wilson Obs. 581 [1938].
[21] R. B. King, Astrophysic. J. **95**, 78 = Contrib. Mt. Wilson Obs. 655 [1942].

in absolute umwandeln lassen, gemessen worden. Da

$$\frac{1}{R_c}\frac{A_\lambda}{2\Delta\lambda_D}=\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{aC}{2\sqrt{\pi}}}\,,$$
$$C=\frac{1}{R_c}\frac{2\pi^{3/2}e^2}{mc}\frac{NHf}{\Delta\omega_D}\,, \qquad (15)$$

läßt sich NH aus den gemessenen Äquivalentbreiten A_λ bei Kenntnis der Dämpfungskonstanten $\gamma = a\omega_D$ und der Grenztiefe R_c der starken Fraunhofer-Linien angeben. Es besteht starke Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Dämpfungskonstante sich für verschiedene Multipletts um Beträge bis zu einer Größenordnung unterscheiden kann, ohne daß Genaueres zuverlässig bekannt wäre. Wir benutzen einen Mittelwert für a:

$$a = 0{,}10.$$

Für die Reduktion auf N_0H mit dem Boltzmann-Faktor ist Kenntnis der Anregungstemperatur erforderlich; setzt man dafür 6000°, so wird $\log N_0H \approx 17{,}7$. Dies ist für einen A-Stern ein sehr hoher Wert, da für normale A-Sterne die Zahl der neutralen Eisenatome bei etwa 10^{15} liegen dürfte. Er nähert sich schon der Zahl der neutralen Eisenatome in der Sonnenatmosphäre, die R. B. King[22] mit den gleichen Werten der Oszillatorenstärken und Dämpfungskonstante zu $4{,}3\cdot10^{18}$ bestimmt hat. Die einfachste Erklärung, daß Eisen ungleich viel häufiger in der Atmosphäre von 15 f UMa ist als in den normalen A-Sternen und der Sonne, ist unplausibel. Abgesehen von der kosmogonischen Unwahrscheinlichkeit — bei B-Sternen sind bisher keine Häufigkeitsanomalien von einer auch nur entfernt solchen Größe bemerkt worden, für die Sonne und andere kosmische Objekte (planetarische Nebel, Meteoriten) ebenfalls nicht —, müßte auch Fe II entsprechend verstärkt erscheinen. Nun sind die Fe II-Linien tatsächlich etwas kräftiger als in normalen A-Sternen, aber bei weitem nicht ausreichend, um einen so stark erhöhten Eisengehalt zu fordern wie die Fe I-Linien. Auch die übrigen Metallinien führen auf erhöhte Häufigkeit ihrer Elemente; gegenüber Sternen wie Sirius kann man schätzen, daß größenordnungsmäßig Ca II, Cr II, Si I, Sr II etwa um einen Faktor 10^1, Cr I, Fe II, Ti II etwa um 10^1 bis 10^2 häufiger sind. Mn I dürfte sogar etwa um den gleichen Betrag häufiger sein als Fe I. Die Verstärkung scheint also meist die neutralen Zustände mehr zu betreffen. Das Häufigkeitsverhältnis Wasserstoff/Metalle würde daher bei Sternen wie 15 f UMa merklich verkleinert werden.

Gegen eine solche Annahme bestehen aber doch erhebliche Bedenken. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob man diesen Häufigkeiten im Hinblick auf andere Phänomene in den A-Spektren Realität zubilligen darf. Wie Guthnick, Morgan u.a. gefunden haben, sind in manchen A-Sternen die Linien einiger Elemente mehr oder weniger stark veränderlich. Nach der Zusammenstellung aller bisher bekannten Fälle von Deutsch[23] gehören dazu vor allem neben den neutralen oder einfach ionisierten Metallen Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, die einfach ionisierten seltenen Erden Ce, Dy, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm. Zum Teil verlaufen die Änderungen regelmäßig mit Perioden von einigen Tagen und Wochen. Als Ursache Häufigkeitsschwankungen anzusehen, erscheint sehr unplausibel. Die vielfach sehr erheblichen Änderungen der Totalabsorption durch Temperatur- und Druckänderungen verstehen zu wollen, ist kaum möglich. Vermutlich spielt ein noch unbekannter, selektiv wirkender Anregungs- und Ionisationsmechanismus eine Rolle, dessen Auffindung für die Deutung der Mannigfaltigkeit der A-Spektren von entscheidender Wichtigkeit sein wird. Die Bedingung, daß in den Atmosphären thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, muß dabei sicher fallen gelassen werden.

[22] R. B. King, Astrophysic. J. **95**, 82 = Contrib. Mt. Wilson Obs. 656 [1942].

[23] A. J. Deutsch, Astrophysic. J. **105**, 283 [1947].

Resonanz-Energie und Protonenaffinität von Säureanionen[1]

Von GÜNTHER BRIEGLEB

Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 4 a, 171—178 [1949]; eingegangen am 26. Juli 1948)

Abschnitt I[2]. Es wird zunächst eine kurze Zusammenfassung von Ergebnissen vorangegangener Arbeiten des Verf. gegeben.

Der Unterschied der Säurestärke $N = -RT \ln k$ verschiedener einfacher, unsubstituierter Säuren, z. B. H_2O, Phenol, Essigsäure und HCl, beruht *in erster Linie auf Verschiedenheit in den Dissoziationswärmen* (Enthalpieänderung ΔH bei der Dissoziation). Der Entropieeinfluß $T\Delta S$ ist von zweiter Bedeutung.

ΔH enthält *vor allem* die *Protonenaffinität* (PA) des Säureanions. Aber auch die Differenz der Hydratationswärmen $Hy_{HS} - Hy_{S^-}$ der undissoziierten Säure HS und des Säureanions S^- ist maßgebend.

Es werden die aus z. Tl. besonders gemessenen thermochemischen Daten berechneten PA verschiedener Säureanionen und die Hydratationswärmen von S^- und SH berechnet und mit ΔH, $T\Delta S$ und N in Verbindung gebracht.

Abschnitt II. Es wird die PA in verschiedene Energieanteile aufgeteilt. Wir betrachten die Säuregruppe —OH.

1. *H_2O*: Nach Abdissoziation von H unter Zufuhr der Bindungsenergie $(BE)_{OH} = 110$ kcal wird das H unter Zufuhr der Ionisierungsenergie $(IE)_H = 312$ kcal ionisiert und das Elektron dem —O zugeführt, wobei die Elektronenaffinitätsenergie $(EA)_{-O} = 30$ kcal gewonnen wird: $PA_{-HO^-} = BE_{-OH} + IE_H - EA_{-O} = 110 + 312 - 30 = 392$ kcal.

2. *Phenol und die Carbonsäuren*: Bei resonanzfähigen Systemen, wie z. B. Phenol und —COOH, enthält die EA des Säureradikals PhO und —COO, das durch Abspaltung des H entsteht, noch zusätzlich zwei Energieanteile:

a) Die Energie ΔRE einer Resonanzverbesserung beim Übergang von PhO zu PhO$^-$, bzw. von —COO zu —COO$^-$.

b) Einen Energieanteil $\Delta\,(Coul.E + Ind.E)$, der der Änderung der klassischen elektrostatischen und induktiven Wechselwirkung von Dipolen und Ladungen entspricht. a) und b) geben *zusammen* eine Verbesserung des inneren Bindungsenergiezustandes $\Delta\,(BE)$ bei der Säuredissoziation, die eine Erhöhung der Acidität zur Folge hat, im Vergleich etwa zu H_2O oder den Alkoholen.

Die Verbesserung des inneren Bindungszustandes bei der Säuredissoziation $\Delta BE_{PhO \rightarrow PhO^-}$

[1] III. Mitteilung über Säure- und Basenstärke und chemische Konstitution. I. und II. Mitteilung: G. Briegleb, Naturwiss. **30**, 436, 506 [1942]; **31**, 62 [1943].

In dieser Arbeit werden *unsubstituierte*, einfache Säureanionen behandelt.

Mit der Wirkung *polarer* Substituenten in *substituierten*, aliphatischen und aromatischen Säuren werden wir uns unter Verwendung der in dieser Arbeit entwickelten Gedankengänge in einer besonderen Abhandlung zu beschäftigen haben.

In dieser und in weiteren Arbeiten wird dann auch auf nachstehende Arbeiten eingegangen: G. Schwarzenbach Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 434 [1936]; Helv. chim. Acta **29**, 493 [1936], **23**, 1180 [1940]; H. S. Harned u. B. B. Owen, Chem. Reviews **25**, 31 [1939]; D. H. Everett u. K. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. **35**, 1380 [1939]; A. Kossiakoff u. D. Harker, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2047 [1938]; F. H. Westheimer u. J. G. Kirkwood, Trans. Faraday Soc. **43**, 77 [1947]; A. L. Henne u. Zimmerschied, J. Amer. chem. Soc. **69**, 281 [1947].

Eine dieser Arbeit entsprechende Abhandlung über Protonenaffinität, Resonanzenergie und *Basenstärke* (bzw. Säurestärke von „Kationsäuren") erscheint demnächst in der Z. Elektrochemie **53**, Nr. 4 [1949], und danach auch eine Arbeit über experimentelle Untersuchungen an *substituierten* Säuren.

[2] *Symbole*: N Maximale Nutzarbeit der Säuredissoziation. BE: Bindungsenergie = zugeführte Energie zur Spaltung einer Bindung in die Atome. D: Dissoziationswärme der Säuredissoziation. D ist positiv, wenn die Säuredissoziation exotherm ist. EA: Elektronenaffinität des Säureradikals nach Abtrennung eines H-Atoms aus der sauren Gruppe. H: Enthalpie. ΔH: Enthalpieänderung bei der Säuredissoziation. ΔH ist *positiv* bei *endothermer* Säuredissoziation. Hy: Hydratationswärme, das ist die *positive* Energie, um das hydratisierte Ion in den Gaszustand zu überführen. IE: Ionisierungsenergie. $Ind.E$: Induktionsenergie. k: Säuredissoziationskonstante. LM: Lösungsmittel. PA: Protonenaffinität. R: Gaskonstante. RE: Resonanzenergie. S: Entropie. ΔS: Entropieänderung bei der Säuredissoziation. S: Solvatationsenergie.

und $\Delta BE_{-COO\rightarrow -COO^-}$ können aus den PA der entspr. Säureanionen unter Verwendung der EA von $-O-$ = 30 kcal und der PA von $-O-$ = 392 kcal berechnet werden:

$$EA_{PhO} = 36\text{ kcal},\ EA_{-COO} = 40\text{ kcal},\ \Delta BE_{PhO\rightarrow PhO^-} = 6\text{ kcal}$$
$$\text{und } \Delta BE_{-COO\rightarrow -COO^-} = 10\text{ kcal}.$$

Abschnitt III. Mit Hilfe der in Abschn. II berechneten EA- und ΔBE-Werte, die bei resonanzfähigen Systemen die *Resonanzverbesserung* bei der Säuredissoziation enthalten, lassen sich — unter Mitberücksichtigung der Hydratationswärmen — die *Enthalpieänderung* und die *Acidität* $N = -RT\ln k$ in alle molekulartheoretischen, thermochemischen Teilbeträge zerlegen.

Carbonsäuren: Für die Aciditätserhöhung beim Übergang von HOH nach CO·OH ist ausschlaggebend $\Delta BE = 10$ kcal. Aber auch die Differenzen der Hydratationswärmen geben im Vergleich zu Wasser eine Erhöhung der Acidität $N = -RT\ln k$, und zwar um 4 kcal.

Die Differenz der Entropieglieder $T\Delta S_{RCOOH} - T\Delta S_{H_2O}$ gibt eine Aciditätserhöhung von 1,4 kcal bei Essigsäure, von 2,8 kcal bei Ameisensäure und im Vergleich zu H_2O 2,27 kcal bei Benzoesäure. Der Aciditätsunterschied von Ameisen-, Essig- und Benzoesäure beruht auf einem Unterschied der $T\Delta S$-Glieder und nicht der PA.

Phenol: Auch bei Phenol gibt $\Delta BE = 6$ kcal bei der Aciditätserhöhung im Vergleich zu Wasser oder den aliphatischen Alkoholen den Ausschlag. Die Differenzen der Hydratationswärmen geben relativ zu Wasser einen Beitrag von 1,78 kcal zur Acidität $N = -RT\ln k_{Phenol}$. Die Differenz der Entropieglieder gibt dagegen nur einen Betrag von 0,5 kcal.

Schwere und leichte Säuren: Das Verhältnis k_H/k_D ist bei Säuren verschiedenster Acidität weitgehend unabhängig von der chemischen Konstitution, und zwar im Durchschnitt = 3.

Es läßt sich durch eine genaue Analyse der molekulartheoretisch-energetischen Anteile zeigen, daß der Aciditätsunterschied k_H zu k_D im wesentlichen auf folgenden beiden Einflüssen beruht:

a) Auf dem Unterschied der Nullpunktsenergien der Säuregruppen —XH und —XD (etwa — 1,7 kcal).

b) Auf dem Unterschied der Hydratationswärmen des Protons in H_2O und des Deuterons in D_2O (+ 1 kcal).

Der Einfluß der Hydratationswärmen-Differenz der undissoziierten Säuren XH und XD und der Differenz der Entropieänderung $T\Delta S_D - T\Delta S_H$ ist nur sehr gering. Bei H_2O und D_2O ist $H\eta_{H_2O} - H\eta_{D_2O} = 0{,}3$ kcal und $T\Delta S_{D_2O} - T\Delta S_{H_2O} \approx 0$.

I. Allgemeines über Säurestärke und Protonenaffinität[3]

Der Säuredissoziation einer Säure HX in einem Lösungsmittel LM liegt folgende Reaktion zugrunde:

$$(HX)_{solv} + LM = (LMH^+)_{solv} + (X^-)_{solv},\qquad \pm D = \mp\Delta H. \tag{1}$$

Die mit den Aktivitätskoeffizienten korrigierte Dissoziationskonstante k einer Säure XH, die maximale Nutzarbeit N der Säuredissoziation, die Dissoziationswärme D (Enthalpieänderung ΔH) und die Änderung der Entropie ΔS stehen miteinander in einfacher Beziehung:

$$N = -RT\ln k = \Delta H - T\Delta S. \tag{2}$$

Die Wärmetönung (Enthalpieänderung) ΔH der Dissoziation ist vor allem abhängig von der *Protonenaffinität* PA. Die PA ist die auf den Zustand der freien Säure im *Gaszustand* bezogene Energie zur Abtrennung des Protons und entspricht der Reaktion: $HX \rightarrow H^+ + X^-$ im Gaszustand.

Außerdem hängt ΔH von der Differenz der *Solvatationswärmen* der undissoziierten Säure einerseits und des Säureanions andererseits ab. Die dabei noch zusätzlich auftretende Solvatationswärme des Protons hat, unabhängig von der Natur der Säure, immer denselben Wert. Wir setzen für die Hydratationswärme $H\eta_{H^+}$ des Protons im Wasser den Wert 277 kcal[4]. Dagegen ist die Hydratationswärme des Deuterons um etwa 1 kcal größer als die des Protons[5]. Es gilt

[3] G. Briegleb[1].

[4] Vgl. G. Briegleb, Naturwiss. **30**, 469 [1942].

[5] P. Goldfinger u. W. Jeunehomme, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 1385 [1935]; E. Lange, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 39 [1938].

Säure	ΔH	Hy_{HX}	Hy_X	PA	$Hy_X - Hy_{HX}$	k	N	$T\Delta S$
Wasser	+13,45	10	111	392	101	$1{,}98 \cdot 10^{-16}$	21,40	— 7,95
Phenol	+6	11,3	114	386	103	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	13,48	— 7,48
Benzoesäure	ca. 0	15	120	382	105	$6{,}27 \cdot 10^{-5}$	5,726	— 5,73
Essigsäure	ca. 0	12,7	118	382	105	$1{,}754 \cdot 10^{-5}$	6,480	— 6,48
Ameisensäure	—0,01	10,8	116	382	105	$1{,}772 \cdot 10^{-4}$	5,111	— 5,12
Monochloressigsäure	—1,17	16	121	380	105	$1{,}378 \cdot 10^{-3}$	3,898	— 5,07
Salzsäure	—18	9	80	330	71	sehr groß	—	—

Tab. 1. Erläuterung s. Text. Alle Angaben beziehen sich auf $t = 25°$ und bedeuten kcal.

die Beziehung:

$$-D = +\Delta H = P'_X + S_{HX} - S_X - S_{H^+}. \quad (3)$$

In zwei vorangegangenen Arbeiten[1] wurden mit Kreisprozessen für einige Säuren die auf den Gaszustand bezogenen PA und die Hydratationswärmen Hy_{HX} und Hy_X in Wasser als Lösungsmittel aus thermochemischen Daten, die zum Teil durch neue Messungen ergänzt wurden, berechnet[6] (Tab. 1). Außerdem sind in Tab. 1 die thermodynamischen Größen N, ΔH und $T\Delta S$ mitaufgeführt.

Aus den Daten, Tab. 1, ergibt sich folgendes Bild:

a) Das *Entropieglied* $T\Delta S$ zeigt von Säure zu Säure *Schwankungen*; doch sind diese selbst bei großen Unterschieden in der Säurestärke relativ klein im Vergleich zum *Gang* der *Enthalpieänderungen* ΔH. *Daher sind größere Unterschiede in den Säure-Dissoziationskonstanten in erster Linie auf die Verschiedenheit der* ΔH*-Werte zurückzuführen.*

Bei genaueren Betrachtungen zur Deutung *kleinerer* Unterschiede in den k-Werten *homologer* Säuren sind die *Schwankungen in den Entropiegliedern* mit zu berücksichtigen.

b) Da in Gl. (3) $S_{HX} - S_X - S_{H^+}$ immer negativ und P_{X^-} immer positiv ist, so kann ΔH sowohl *positiv* (*schwache* Säuren) wie negativ sein (*starke* Säuren), je nachdem der Betrag der PA (schwache Säuren) oder der Betrag der Solvatationswärmen (starke Säuren) überwiegt.

c) Die PA zeigt naturgemäß eine deutliche *Zunahme* mit *abnehmender* Säurestärke.

Bei der Empfindlichkeit von k gegen eine Änderung in ΔH genügt es aber nicht, den Gang der PA allein zu berücksichtigen, sondern es muß die Differenz der Solvatationswärmen $S_{HX} - S_X$ mit einkalkuliert werden.

Nur in *homologen* Reihen ist diese Differenz als annähernd konstant anzusehen (vgl. z. B. die Werte in Tab. 1 für Ameisen-, Essig- und Chloressigsäure).

II. Die Protonenaffinität

Spezielle Analyse der in den Protonenaffinitäten enthaltenen Energieanteile

Berechnung von Resonanzenergien von Säureanionen aus Protonenaffinitäten

1. Wasser und Alkohole

Im einfachsten Fall HOH oder ROH (R = aliphatischer Rest) kann man den Vorgang:

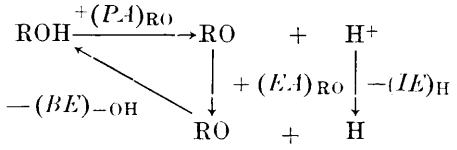
$$HOH \rightarrow OH^- + H^+, + (PA)_{OH}$$

$$\text{bzw. } ROH \rightarrow RO^- + H^+, + (PA)_{RO}$$

in folgende Teilvorgänge zerlegen:

$$(PA)_{OH} = (BE)_{-OH} + (IE)_H - (EA)_{-O} \quad (4)$$

gemäß dem Kreisprozeß:



[6] G. Kortüm schließt sich in seinem kürzlich erschienenen, sehr instruktiven „Lehrbuch der Elektrochemie" unseren erstmalig 1942 veröffentlichten Überlegungen über PA, Solvatationsenergien, Entropieänderung und Säurestärke an (S. 328 f.) und übernimmt auch (in Tab. 33) die von uns berechneten Solvatationswärmen und PA von Säureanionen (Tab. 1).

Um Irrtümern vorzubeugen, sei aber bemerkt, daß in den in dem Buche von Kortüm am Ende des Kapitels „über Säurestärke und chemische Konstitution" auf S. 333 unter „Schrifttum" zitierten Arbeiten weder PA berechnet werden, noch der Einfluß der Solvatation und der PA in Konkurrenz zur Entropieänderung in einer solchen Weise diskutiert wird, wie es von Kortüm in seinem Buche in Anlehnungen an unsere Arbeiten getan wird.

Nach Abdissoziation von H unter Zufuhr der Bind. Energie $(BE)_{OH} = 110$ kcal wird dem —O das von H abionisierte Elektron zugeführt unter Gewinn der Elektronenaffinität $(EA)_{-O}$ des —O.

Aus (4) folgt:

$$(EA)_{-O} = (BE)_{-OH} + (IE)_H - (PA)_{-O^-} \qquad (5)$$
$$= 110 \quad + 312 \quad - 392 \quad = 30\,\text{kcal}.$$

$$\boxed{(EA)_{-O} = 30\,\text{kcal}}$$

2. Phenol

Hier gilt analog zu (4)

$$(PA)_{PhO^-} = (BE)_{-OH} + (IE)_H - (EA)_{PhO}. \qquad (4')$$

Die Bindungsenergie der —OH-Bindung im Phenol ist nur um einen sehr kleinen Betrag von der OH-Bindungsenergie im H_2O verschieden[7]. Wir können daher $(EA)_{PhO}$ berechnen:

$$(EA)_{-PhO} = (BE)_{OH} + (IE)_H - (PA)_{PhO^-} \qquad (6)$$
$$= 110 + 312 \quad - 386 = 36\,\text{kcal}.$$

$$\boxed{(EA)_{PhO} = 36\,\text{kcal}}$$

Man denkt sich also gemäß (4') unter Zufuhr der OH-Bindungsenergie das H von der OH-Gruppe abgetrennt und stellt sich vor, daß dabei im PhO der Ladungsverteilungszustand (Bindungsenergieinhalt aller Bindungen einschließlich der Resonanzenergie) zunächst erhalten bleibt, so wie im undissoziierten Phenol.

Führt man dann dem PhO ein Elektron zu, so enthält die dabei frei werdende $(EA)_{PhO}$ der PhO-Gruppe folgende Energieanteile:

a) Die Elektronenaffinität des einfach gebundenen Sauerstoffs: $(EA)_{-O} = 30$ kcal.

b) *Änderung im Ladungsverteilungszustand und Bindungszustand* beim Übergang von PhO zum PhO−.

Diesen Energieanteil wollen wir „*Änderung (Zunahme) der inneren Bindungsenergie infolge der Ionisation*" nennen und mit dem Symbol: $\Delta(BE)_{PhOH \to PhO^-}$ bezeichnen.

Zerlegen wir $(EA)_{PhO}$ in die beiden Anteile a) und b), so gilt:

$$(EA)_{PhO} = (EA)_{-O} + \Delta(BE)_{PhO \to PhO^-} = 36\,\text{kcal}. \qquad (7)$$

Ziehen wir also von $(EA)_{PhO}$ die $(EA)_{-O} = 30$ kcal ab, so bekommen wir:

$$\boxed{\Delta(BE)_{PhO \to PhO^-} = 6\,\text{kcal}}$$

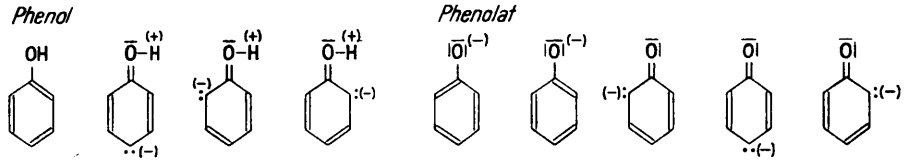
ΔBE ist also nichts anderes als die Differenz der PA von PhO^- und OH^-, also:

$$\Delta BE_{PhO \to PhO^-} = PA_{OH^-} - PA_{PhO^-}. \qquad (7')$$

(7') folgt aus (4), (4') und (7).

$\Delta(BE)_{PhO \to PhO^-}$ enthält zwei Anteile:

a) Den Resonanz-Energiegewinn beim Übergang von Phenol zum Phenolat-Ion, entsprechend folgendem Schema:



Wir bezeichnen diesen Energieanteil mit dem Symbol $\Delta(RE)$.

b) Die Änderung klassisch-coulombscher, induktiver Wirkungen von OH bzw. O^- auf den Phenylkern beim Übergang von Phenol zum Phenolat-Ion. Diesen Anteil bezeichnen wir mit dem Symbol $\Delta(Ind.E)$.

Unter Berücksichtigung der Anteile a) und b) gilt dann:

$$\Delta(BE) = \Delta(RE) + \Delta(Ind.E). \qquad (8)$$

Es ist nicht möglich, die Anteile $\Delta(RE)$ und $\Delta(Ind.E)$ voneinander zu trennen, doch dürften die berechneten 6 kcal zum *wesentlichen* Anteil den Resonanz-Energiegewinn enthalten.

Pauling[8] berechnet den Energieunterschied (Energiegewinn) der Bindungsenergien im C_6H_5O und $C_6H_5O^-$ aus dem Verhältnis der Säurekon-

[7] Daß die BE der —OH-Bindung im Phenol der im Wasser recht ähnlich zu sein scheint, folgt aus dem nur geringen Unterschied der OH-Schwingungsfrequenz und Bindungskonstanten im Wasser und im Phenol

ν_{OH} im $H_2O = 3756\ \text{cm}^{-1}$

und ν_{OH} im Phenol $= 3704\ \text{cm}^{-1}$

(nach R. R. Brattain, J. chem. Physics **6**, 298 [1938]; V. Williams, R. Hofstadter u. R. C. Herman, J. chem. Physics **7**, 802 [1939]), was einen Energieunterschied von etwa 0,1 kcal ausmacht.

[8] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. 2. Aufl., 1940.

stanten des Wassers (10^{-16}) und des Phenols (10^{-10}), indem er einfach folgenden Ansatz macht:

$$\Delta(BE)_{PhO} = -RT \ln \frac{k_{H_2O}}{k_{PhOH}} = 8\,\text{kcal}. \quad (9)$$

Der Ansatz von Pauling steht aus zweierlei Gründen mit unseren Überlegungen nicht im Einklang.

a) Pauling führt den *gesamten* Energiebetrag auf den Effekt einer Verbesserung der inneren Resonanz zurück beim Übergang $PhOH \rightarrow PhO^-$, setzt also in unserer Betrachtungsweise $\Delta Ind.E = 0$.

b) Der Ansatz (9) berücksichtigt *weder den Einfluß der Solvatationsenergien, noch den der Entropieglieder*. Der Ansatz (9) ist durch Gl. (18) in Abschn. III zu ersetzen (vgl. die Ausführungen S. 177 u. f.).

3. Die Carboxylgruppe —COOH

Analog Gl. (4') gilt:

$$(PA)_{-COO^-} = (BE)_{OH} + (IE)_H - (EA)_{-COO} \quad (10)$$

Die Bindungsenergie der OH-Bindung in der Carboxylgruppe ist ungefähr gleich derjenigen im Phenol und im H_2O[9]. Daher folgt aus (10):

$$\begin{aligned}(EA)_{\cdot COO} &= (BE)_{OH} + (IE)_H - (PA)_{-COO^-} \quad (10')\\ &= 110 \quad + 312 \quad - 382 \quad = 40\,\text{kcal}\end{aligned}$$

$$\boxed{(EA)_{-COO} = 40\,\text{kcal}}.$$

Völlig in Analogie zu (7) überlegen wir uns aber, daß gemäß:

$$(EA)_{-COO} = (EA)_{-O} + \Delta(BE)_{-COO \rightarrow -COO^-} \quad (10'')$$

die Elektronenaffinität von —COO zwei Anteile enthält, nämlich die Elektronenaffinität von —O und die Änderung der inneren Bindungsenergie und der Elektronenverteilung beim Übergang von —COO zu $—COO^-$.

Zieht man daher von $(EA)_{COO}$ die EA von —O = 30 kcal ab, so bekommt man die Änderung (Zunahme) der inneren Bindungsenergie bei der Ionisation der Carboxylgruppe.

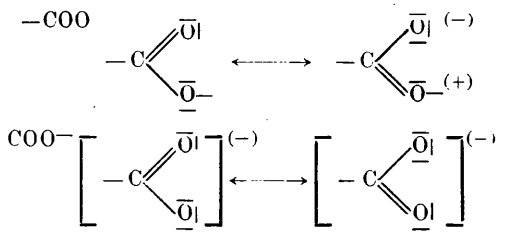
$$\boxed{\Delta(BE)_{\cdot COO \rightarrow COO^-} = 10\,\text{kcal}},$$

oder nach (4), (10) und (10''):

$$\begin{aligned}&\Delta(BE)_{-COO \rightarrow COO^-}\\ &\quad = PA_{-OH^-} - PA_{COO} = 10\,\text{kcal}.\end{aligned} \quad (11')$$

Die Änderung der inneren Bindungsenergie der COO-Gruppe beim Übergang zum COO^--Ion enthält zwei Anteile:

a) Den Energieanteil $(RE)_{COO \rightarrow COO^-}$ infolge Verbesserung der inneren Resonanz:



Dabei ist im Ion die Resonanz *infolge der Symmetrie der Bindungen* im Vergleich zur COOH-Gruppe verbessert.

b) Den Energieanteil $\Delta(Coul.E + Ind.E)_{COO \rightarrow COO^-}$, der der Änderung der klassischen elektrostatischen und induktiven Wechselwirkung zwischen Dipolen und Ladungen entspricht.

Die Anteile a) und b) sind nicht voneinander zu trennen, doch dürfte von den 10 kcal dem Resonanzanteil ein wesentlicher Betrag zukommen.

Pauling[8] setzt

$$\begin{aligned}&\Delta(BE)_{COO \rightarrow COO^-}\\ &= RT \ln \frac{k_{Carbonsäure}}{k_{Wasser}} = RT \ln \frac{10^{-5}}{10^{-16}} \approx 15\,\text{kcal}.\end{aligned} \quad (11)$$

Er führt eine Änderung von 10^{-16} auf 10^{-11} = 7 kcal auf einen „inductive effect" zurück und die Änderung von 10^{-11} auf 10^{-5} (= 8 kcal) auf eine Resonanzverbesserung. Pauling setzt also $\Delta(BE)_{COO \rightarrow COO^-} = 15$ kcal.

Wir haben aber bereits schon oben am Beispiel des Phenols hervorgehoben, daß ein Ansatz wie der unter (11) den Einfluß der Solvatationsenergien und der Entropieänderung bei der Dissoziation in wäßriger Lösung vernachlässigt. (11) ist durch Gl. (14), S. 177, zu ersetzen.

Wirtz[10] berechnet nach dem Verfahren von Hund-Mulliken-Hückel theoretisch und aus experimentellen Schwingungsfrequenzverschiebungen und Abstandsänderungen beim Übergang von COOH zu COO^-, also auf dreifach verschiedenem Wege, einen Bindungsenergie-Gewinn von $\Delta(BE)_{COO \rightarrow COO^-} = 11$—12 kcal und führt diesen im Gesamtbetrag auf eine Resonanzverbesserung zurück.

[9] Die Schwingungsfrequenzänderung der OH-Schwingung beim Übergang von HOH zu COOH beträgt 4%, dem entspricht ungefähr eine halbe kcal.

[10] K. Wirtz, Z. Naturforschg. **2a**, 264 [1947].

Die Übereinstimmung der von uns und Wirtz auf so ganz verschiedene Weise berechneten Energiewerte $\Delta(BE)_{COOH \rightarrow COO^-}$ ist so gut, daß diese Energiegröße als ein recht gesicherter Wert betrachtet werden darf.

Besonders hervorgehoben soll noch werden, daß die Verbesserung der inneren Bindungsenergie beim Übergang von COOH zu COO^- sowohl für aliphatische Carbonsäuren als auch für Benzoesäure denselben Wert hat, also innerhalb der Genauigkeit von etwa 1 kcal unabhängig vom Radikal ist, das an die COOH-Gruppe gebunden ist. Das folgt aus der Berechnungsweise der $\Delta(BE)_{COOH \rightarrow COO^-}$-Werte aus den PA gemäß Gl. (11'). Die PA sind aber für Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure laut Tab. 1 untereinander praktisch gleich.

Dieser Befund ist im Falle Benzoesäure bemerkenswert, besagt er doch, daß die *Differenz* der inneren Resonanz in der COOH- u. COO^--Gruppe nur wenig abhängig ist von der inneren Resonanz innerhalb der Phenyl-Gruppe, während dagegen beim Phenol und Phenolat die Resonanz des Phenylkerns die C—OH-Gruppe erheblich beeinflußt. Dies sieht man auch sehr deutlich daran, daß der Übergang von *Phenol* zu *Benzylalkohol* eine Abnahme von k_S um etwa sechs Zehnerpotenzen zur Folge hat, weil die CH_2-Gruppe die Resonanz zwischen dem Phenylkern und der OH-Gruppe unterbricht. Dagegen ändert sich k_S beim Übergang von Benzoesäure ($k_S = 6.27 \cdot 10^{-5}$) zu *Phenylessigsäure* ($k_S = 5.3 \cdot 10^{-5}$) nur so wenig, daß es noch offen steht, ob nicht diese geringe Abnahme in der Säurestärke einzig auf die Differenz der Entropie-Glieder zurückgeführt werden muß, wie das auf S. 177 für den Fall der Essigsäure, im Vergleich zur Benzoesäure, gezeigt wird.

Man kann in Analogie zur Benzoesäure vermuten, daß auch bei *Acrylsäure* $CH_2=CH-COOH$ ($k_S = 5.6 \cdot 10^{-5}$) und bei *Zimtsäure* $C_6H_5CH=CH-COOH$ ($k_S = 3{,}68 \cdot 10^{-5}$), deren k_S-Werte sich nur wenig von denen der Essig- und Benzoesäure unterscheiden, die π-Elektronen der Doppelbindung die Resonanz der COO-Gruppe nur wenig beeinflussen. Dementsprechend ändert sich bei Hydrierung der Zimtsäure die Dissoziationskonstante nur wenig (k_S der *Hydrozimtsäure* $= 2.3 \cdot 10^{-5}$).

β-Naphthoesäure, $k_S = 7 \cdot 10^{-5}$, hat eine im Vergleich zu Benzoesäure kaum veränderte Säurekonstante. Dagegen ist die größere Säurekonstante der α-Naphthoesäure, $k_S = 2 \cdot 10^{-4}$, auffallend. Hier erscheint die erhöhte Resonanz des α-Naphthylkerns im Vergleich zum β-Naphthyl einen die Resonanz der COO-Gruppe verringernden Einfluß zu haben.

III. Säurestärke, Protonenaffinität und chemische Konstitution nichtsubstituierter Säuren

Wir betrachten vorerst ausschließlich Säuren mit nur *einer* Säuregruppe, die keine polaren Substituenten enthalten.

1. Wasser (Alkohole)

Nach (3) und (4) ist die Enthalpieänderung bei der Dissoziation des Wassers oder der Alkohole:

$$\begin{aligned} \boxed{\Delta H} &= (BE)_{OH} + (IE)_H - (EA)_{-O} + Hy_{H_2O} \\ &\quad - Hy_{OH} - Hy_{H^+} \\ &= P_{-O^-} + Hy_{H_2O} - Hy_{OH^-} - Hy_{H^+} \qquad (12) \\ &= 392 + 10 - 111 - 277 = 14 \text{ kcal}. \end{aligned}$$

$\boxed{N} = -RT \ln k$ ist dann um den Betrag $T\Delta S = 8$ kcal größer, also 22 kcal. Dieser aus den molekular-thermochemischen Einzelgrößen berechnete Betrag ist um etwa 0.6 kcal größer als die in Tab. 1 angegebene, direkt gemessene Säurestärke $N = 21.40$ kcal.

2. Carbonsäuren

(Essigsäure, Ameisensäure und Benzoesäure)

Wir sahen bereits in Abschn. I, daß die Ursache für die im Vergleich zu H_2O um mehr als 10 Zehnerpotenzen stärker sauren Eigenschaften der COOH-Gruppe in erster Linie auf einem Unterschied der PA von $-OH^-$ (392 kcal) und $-COO^-$ (382 kcal) beruht und in zweiter Linie auf einem Unterschied der Hydratationswärmen und der Entropieänderungen bei der Dissoziation.

In die PA geht, wie in II ausgeführt wurde, im Falle —COOH beim Übergang zum Säureanion die Änderung (Verbesserung) der inneren Bindungsenergie $\Delta(BE)_{COOH \rightarrow COO^-}$ ein. $\Delta(BE)$ enthält zu einem wesentlichen Anteil die Verbesserung der *inneren Resonanz* beim Übergang von COOH zu COO^-. Dennoch darf man nicht einfach $RT \ln k_{-COOH}/k_{H_2O} = \Delta(BE)$ bzw. $= \Delta(RE)$ setzen (Pauling), sondern es gehen, abgesehen von der Vernachlässigung der Entropieglieder, in die PA neben $\Delta(BE)$ auch noch die Differenzen der Hydratationswärmen $Hy_{H_2O} - Hy_{OH^-}$ einerseits und $Hy_{-COOH} - Hy_{-COO^-}$ andererseits ein.

Wir setzen nach Gl. (3) und (10′) für *Essigsäure* (E.S.):

$$\boxed{\Delta H} = PA_{-O} - -\Delta(BE)_{COO\to COO} + Hy_{E.S.} - Hy_{E.S.} - Hy_{H^+} \quad (13)$$
$$= 392 \quad -10 + 12{,}7 - 118 - 277 \approx 0\,\text{kcal}.$$

Mit dieser Aufteilung der Enthalpieänderung bei der Säuredissoziation ist zugleich die Möglichkeit gegeben, den Unterschied in der Säurestärke von Carbonsäuren und Wasser in allen Einzelheiten zu verstehen.

Es gilt für

Essigsäure (Tab. 1):

$$\boxed{N_{E.S.} - N_W} = -RT\ln\frac{k_{E.S.}}{k_W}$$
$$= -\Delta(BE)_{COO\to COO} + [(Hy_{E.S.} - Hy_{E.S.}) - (Hy_W - Hy_{OH})] - (T\Delta S_{E.S.} - T\Delta S_W) \quad (14)$$
$$= -10 + [-105 + 101] - 1{,}5 = -15{,}5\,\text{kcal},$$

in Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Differenzen der N-Werte der Tab. 1.

Ameisensäure (A.S.):

$$\boxed{N_{A.S.} - N_W} = -RT\ln\frac{k_{A.S.}}{k_W}$$
$$= -\Delta(BE)_{COO\to COO} + [(Hy_{A.S.} - Hy_{A.S.}) - (Hy_W - Hy_{OH})] - (T\Delta S_{A.S.} - T\Delta S_W) \quad (15)$$
$$= -10 + [-105 + 101] - 2{,}8 = -16{,}8\,\text{kcal},$$

auch in Übereinstimmung mit der Differenz der direkt gemessenen N-Werte der Tab. 1.

Wir sehen folgendes:

Der Einfluß der Zunahme der inneren Bindungsenergie bei der Säuredissoziation (Resonanzverbesserung) $\Delta BE = 10$ kcal überwiegt. Aber insbesondere der Einfluß der Differenz der Hydratationsglieder (4 kcal) und auch der Entropieglieder (E.S.: 1.4 kcal und A.S.: 2,8 kcal) ist erheblich. Ferner zeigt sich, daß der *Unterschied* in der *Säurestärke von Ameisen- und Essigsäure* nicht auf einem Unterschied in der PA, sondern im wesentlichen auf dem *Unterschied in der Entropieänderung bei der Dissoziation* beruht.

Das gleiche gilt für *Benzoesäure*, auf die dieselben Gln. (14) bzw. (15) anzuwenden sind. Auch hier stimmen praktisch wieder die thermochemischen Größen ΔBE und $Hy_S - Hy_S$ mit den entsprechenden Größen von E.S. und A.S. überein. Dagegen unterscheiden sich die Entropieglieder. Es ist

$$\boxed{N_{B.S.} - N_{E.S.}} = T\Delta S_{B.S.} - T\Delta S_{E.S.} = 0{,}9\,\text{kcal}, \quad (16)$$

entsprechend den Angaben in Tab. 1.

Diese Beispiele zeigen, daß man *Unterschiede in der Säurestärke nicht in jedem Falle einfach auf Unterschiede in der PA zurückführen* darf, wie das allgemein bisher geschah, vielmehr ist oft der Entropieeinfluß ausschlaggebend.

3. Phenol

In Analogie zu (13) gilt:

$$\boxed{\Delta H} = PA_{-O} - \Delta(BE)_{PhO\to PhO} + Hy_{PhOH} - Hy_{PhO^-} - Hy_{H^+} \quad (17)$$
$$= 392 - 6 + 11{,}3 - 114 - 277 = 6\,\text{kcal}.$$

Und in Analogie zu (14) und (15) gilt:

$$\boxed{N_{PhOH} - N_W} = -RT\ln\frac{k_{PhOH}}{k_W} =$$
$$= -\Delta(BE)_{PhO\to PhO} + [(Hy_{PhOH} - Hy_{PhO^-}) - (Hy_W - Hy_{OH})] - (T\Delta S_{PhOH} - T\Delta S_W) \quad (18)$$
$$= -6 + [-102{,}7 + 101] - 0{,}5 = -8\,\text{kcal},$$

in Übereinstimmung mit den ΔN-Werten der Tab. 1.

Auch beim Phenol gibt das Glied ΔBE der Änderung der inneren Bindungsenergie mit 6 kcal den Hauptausschlag, während der Term der Hydratationswärmen mit 1.7 kcal und das Entropieglied mit 0.5 kcal zwar keineswegs vernachlässigbar sind, und immerhin 30% des Gesamteffektes ausmachen.

IV. Der Aciditätsunterschied leichter und schwerer Säuren

Vergleicht man den Aciditätsunterschied leichter und schwerer Säuren (Tab. 2), so fällt sofort auf, daß das Verhältnis k_H/k_D bei allen Säuren verschiedenster Acidität *unabhängig von der chemischen Konstitution im Durchschnitt 3 beträgt*. Diese dreimal geringere Säurekonstante k_D schwerer Säuren läßt sich in recht einfacher Weise deuten, wenn wir den Dissoziationsvorgang in derselben Weise wie bisher in die molekular-thermochemischen Teilvorgänge zerlegen.

Wir betrachten das Beispiel der Säuredissoziation von leichtem Wasser in H_2O und von schwerem Wasser in D_2O. Nach den Gln. (2), (3) und (4) gilt folgende Beziehung:

$$-RT\ln\frac{k_H}{k_D} = N_{H_2O} - N_{D_2O}$$
$$= (BE)_{OH} - (BE)_{OD} + (Hy_{H_2O} - Hy_{D_2O}) + (Hy_{D^+} - Hy_{H^+}) + (T\Delta S_{D_2O^+} - T\Delta S_{H_2O^+}). \quad (19)$$

Säure	p_{K_H}	k_H/k_D	T
1. H_3O^+	— 1,74	1	—
2. Pikrinsäure	ca.1	4*	18°
3. Oxalsäure	1,62	1,04	15°
4. HSO_4^-	1,90	2*	20°
5. $^+NH_3CH_2COOH$	2,35	2,54	20°
6. H_3PO_4	2,37	1,61	20°
7. $Cl-CH_2COOH$	2,85	2,7*	—
8. Salicylsäure	2,97	4,05	25°
9. $H-COOH$	3,75	2,50	20°
10. Anilinium-Ion	4,60	3,07	20°
11. CH_3-COOH	4,75	2,87	20°
12. Kakodylsäure	6,25	3,30	15°
13. $H_2PO_4^-$	7,22	2,89	20°
14. NH_4^+	9,26	3,12	20°
15. $(CH_3)_3NH^+$	9,90	3,92	20°
16. $-OOC-CH_2-NH_3^+$	9,90	3,41	20°
17. Hydrochinon	10,0	3,36	25°
18. Wasser	15,91	5,43	20°

* Unsichere Werte.

Tab. 2. Aciditätsunterschied leichter und schwerer Säuren (nach Schwarzenbach[11]).

In Gl. (9) sind alle Terme bis auf das Entropieglied bekannt.

Für $(BE)_{OH} - (BE)_{OD}$ setzen wir den halben Wert der Differenz der Nullpunktsenergien[12] von schwerem und leichtem Wasser

$$(BE)_{OH} - (BE)_{OD} = {}^1/_2(9{,}5 - 13{,}1) = -1{,}8\,\text{kcal}.$$

Für die Differenz $Hy_{H_2O} - Hy_{D_2O}$ setzen wir — 0,3 kcal (entspr. der Differenz der Verdampfungswärmen[13]). Für $Hy_{D^+} - Hy_{H^+}$ setzen wir 1 kcal[5]. Dann ist:

$$-RT\ln k_H/k_D = -1{,}8 - 0{,}3 + 1 = -1\,\text{kcal}.$$

Dagegen ergab sich experimentell bei 20° (Tab. 2) $-RT\ln k_H/k_D = -0{,}985$. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Man kann daraus schließen, daß der Unterschied der Entropieänderung bei Ionisation von leichtem und schwerem Wasser nur sehr gering sein wird und daher wenig ins Gewicht fällt.

[11] G. Schwarzenbach, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 46 [1938].

[12] L. Farkas u. A. Farkas, Trans. Faraday Soc. **30**, 1078 [1934]; Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 540 [1935].

[13] E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 125 [1936]; F. T. Miles u. A. W. C. Menzies, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1068 [1936]; G. N. Lewis u. R. T. Macdonald, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3057 [1933]; E. Bartholomé u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 167 [1935]; s. auch bei E. Lange, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 31 [1938].

Wir betrachten jetzt eine beliebige Säure im „leichten" und „schweren" Zustand und geben ihr das Symbol S·XH und S·XD. Dann gilt *bei Vernachlässigung der Differenz der Entropieglieder* und der Differenz $(Hy_{S\cdot XH} - Hy_{S\cdot XD})$ ganz allgemein:

$$-RT\ln k_H/k_D = (BE)_{-XH} - (BE)_{-XD} + (Hy_{D^+} - Hy_{H^+}). \quad (20)$$

Setzen wir wie oben bei der OH-Bindung im H_2O für $(BE)_{XH} - (BE)_{XD}$: — 1,7 kcal und für $(Hy_{D^+} - Hy_{H^+})$: + 1 kcal, so bekommen wir:

$$-RT\ln k_H/k_D = -0{,}7\,\text{kcal}.$$

Würden wir aber, entspr. den experimentellen Werten in Tab. 2, im Durchschnitt $k_H/k_D = 3$ setzen, so wäre $-RT\ln k_H/k_D = -0.65$. Dieser Wert stimmt mit dem aus $(BE)_{HX} - (BE)_{XD} + (Hy_{D^+} - Hy_{H^+})$ berechneten Wert so gut überein, daß daraus rückwärts die Berechtigung unserer Annahme bestätigt wird, wenn wir das Entropieglied $T\Delta S_D - T\Delta S_H \approx 0$ setzten und ebenfalls zunächst einmal die *Differenz* in den Hydratationswärmen der undissoziierten Säuremoleküle vernachlässigten.

Wir können annehmen, daß die *Schwankungen* der in Tab. 2 angegebenen k_H/k_D-Werte um den Wert 3 im wesentlichen auf kleinen Unterschieden in den Gliedern $Hy_{S\cdot XH} - Hy_{S\cdot XD}$ und $T\Delta S_D - T\Delta S_H$ beruhen. Speziell bei H_2O sehen wir, daß der höhere Wert $k_H/k_D = 5.4$ auf einer Differenz von $Hy_{H_2O} - Hy_{D_2O} = 0.3$ kcal beruht. Sehen wir aber von diesen *Schwankungen* um den Wert 3 ab, so kommen wir zu einer einfachen Deutung der Tatsache, daß der Isotopieeinfluß auf die Acidität recht unspezifisch ist und unabhängig von den chemischen Eigenschaften der Säuren im Durchschnitt zu einem Verhältnis $k_H/k_D = 3$ führt:

Der Aciditätsunterschied zwischen leichten und schweren Säuren S·XH und S·XD in H_2O bzw. D_2O beruht zur Hauptsache auf folgenden beiden Einflüssen:

1. Auf dem Unterschied in den Nullpunktsenergien der Säuregruppe $-X-H$ und $-X-D$.
2. Auf dem Unterschied in den Hydratationswärmen des H^+ und D^+.

Diese beiden Einflüsse sind aber unabhängig von dem mit $X-H$ bzw. $-X-D$ verbundenen Säurerest S.

Eine allgemeine Fassung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf rein geometrischer und mathematischer Grundlage

Von Arnulf Sippel

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetatkunstseiden A.G. „Rhodiaseta", Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 179—182 [1949]; eingegangen am 1. November 1948)

Es wird, ausgehend von rein geometrischen und mathematischen Überlegungen, ein allgemeines Gesetz der Lichtabsorption abgeleitet, welches im Grenzfall niedriger Konzentration streng in das Lambert-Beersche Gesetz übergeht. Die bei höheren und selbst bei den höchsten Konzentrationen sich ergebenden Unterschiede bei Benutzung der neuen Absorptionsformel einerseits und der Lambert-Beerschen anderseits sind von solchem Betrage, daß sie sich auch bei größter Meßgenauigkeit nicht erfassen lassen; daher werden beobachtete Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz mit Recht als Folge einer gegenseitigen Einwirkung der Moleküle aufeinander gedeutet.

Es gilt heute als ausgemacht, daß Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, die bei höherer Konzentration auftreten, ein Hinweis auf eine gegenseitige Einwirkung der gelösten Teilchen sind. Ähnlich schließt man bekanntlich aus Abweichungen vom van 't Hoffschen Gesetz betreffend den osmotischen Druck gelöster Stoffe oder vom Staudingerschen Viskositätsgesetz auf das Vorliegen besonderer physikalischer Kräfte in etwas konzentrierterer Lösung. Es ist jedoch wichtig, sich klar zu machen, daß ein solcher Schluß, wie er etwa in klassischer Weise, ausgehend von den Störungen der Planetenbewegungen, zur Auffindung neuer Planeten geführt hat, nur statthaft ist beim Vorliegen wirklich strenger Naturgesetze, wie z. B. des Newtonschen Gravitationsgesetzes, das sogar heute noch so gut wie je alle gemachten Beobachtungen zu umfassen vermag.

Beim van 't Hoffschen oder beim Staudingerschen Gesetz liegen jedoch eigentlich nur insofern Gesetzmäßigkeiten vor, als gewisse ursächliche Zusammenhänge zwischen bestimmten Variablen erkannt und gedeutet sind, wohingegen das quantitative Ausmaß der Wirkung nur durch Einführung eines mathematischen Kunstgriffs festgelegt ist, nämlich durch Zurückgehen auf geringste Konzentrationen, wobei sich eine gewisse Proportionalität zwischen Ursache und Wirkung herausstellt, die jedoch eigentlich kaum interessanter ist als der Satz, daß man ein sehr kleines Stück einer jeden Kurve als eine Gerade ansehen kann. Die hohe praktische Bedeutung derartiger Gesetzmäßigkeiten soll natürlich keineswegs verkannt werden. Um aber aus dem Versagen solcher Beziehungen auf neue Kräfte schließen zu können, ist es notwendig zu wissen, was aus den für verdünnte Lösungen geltenden Gesetzen wird, wenn wir in das Gebiet hoher Konzentrationen kommen, also die Gesetze auf eine allgemeine Form bringen, wobei wir störende Wechselwirkungen zunächst bei der Rechnung ganz außer acht lassen. Es wäre freilich auch verfehlt, abstreiten zu wollen, daß fast immer bei höheren Konzentrationen störende Wechselwirkungen ins Spiel treten; falsch wäre es aber, den Umfang dieser Wechselwirkung allein aus den Abweichungen von jenen einfachen Gesetzmäßigkeiten bestimmen zu wollen.

Das Lambert-Beersche Gesetz ist ein Fall, der sich zur Beleuchtung dieses allgemeinen Sachverhaltes ausgezeichnet eignet. Verf. zeigt im folgenden, daß sich aus ziemlich einfachen geometrischen und mathematischen Betrachtungen ein allgemeines Absorptionsgesetz herleiten läßt, welches das Lambert-Beersche als Spezialfall für sehr geringe Konzentrationen in sich schließt und den Vorzug hat, der molaren Extinktion einen ganz bestimmten, sehr anschaulichen Sinn zu geben.

Wir nehmen an, ein das Licht (bestimmter Wellenlänge) nicht absorbierendes Lösungsmittel enthalte einen das Licht absorbierenden Stoff gelöst, dessen Moleküle kugelförmig sind. Die Anzahl dieser Kugeln je cm^3 sei z, der Radius der Kugeln sei r. Wir nehmen ferner der besseren Anschaulichkeit wegen an, die Kugeln des gelösten

Stoffes seien völlig undurchsichtig, während das Lösungsmittel völlig durchsichtig sei. Die Lösung habe die Schichtdicke d und werde senkrecht zu ihrer Oberfläche vom Licht durchsetzt.
Wir stellen uns die Frage: Welcher Bruchteil b der Fläche ($b \leqq 1$) wird undurchsichtig bei gegebenen Werten z, r und d?

Um diese Frage zu lösen, zerlegen wir einen würfelförmigen Teil der Lösung von der Kantenlänge 1 cm, der z Kugeln des Radius r enthält, in Schichten der Dicke $2r$. Wir fragen zunächst nach der Anzahl der Kugeln in *einer* solchen Schicht, wobei wir vereinfachend annehmen, daß sich in jeder Schicht nur ganze Kugeln befinden. Es befinden sich offenbar in jeder Schicht $2\,z\,r$ Kugeln, wenn r in cm gemessen wird.

Innerhalb einer einzigen Schicht beträgt daher der undurchsichtige Bruchteil b der Schicht

$$b = 2\,z\,r \cdot r^2\,\pi = 2\,z\,r^3\,\pi\,,$$

während der durchsichtige Anteil a ist:

$$a = 1 - b = 1 - 2\,z\,r^3\,\pi\,.$$

Nach bekannten Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung nimmt bei *zwei* Schichten a den Wert an:

$$a = (1 - 2\,z\,r^3\,\pi)^2\,,$$

entsprechend dem Satz, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten ist. Diese Formel ist der mathematische Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß das fragliche Photon die beiden Schichten durchläuft, ohne absorbiert zu werden. Bei s Schichten wird also

$$a = (1 - 2\,zr^3\,\pi)^s\,.$$

Nun mögen aber s Schichten die Dicke d $2rs$ haben, dann ist

$$s = d\ 2r \text{ und}$$

$$a = (1 - 2\,z\,r^3\,\pi)^{d/2r}\,. \qquad (1)$$

Bisher haben wir die Annahme gemacht, daß das fragliche Photon schon vom ersten absorptionsfähigen Molekül absorbiert wird. Ist das nun nicht der Fall, sondern tritt der Absorptionsakt erst beim Auftreffen des Photons auf das p-te Molekül des gelösten Stoffes ein (so daß also die Absorptionswahrscheinlichkeit bei einem Molekül gleich $1/p$ zu setzen ist), so sind statt z Moleküle in Wirklichkeit nur z/p Moleküle „undurchsichtig", und wir haben:

$$a = \left(1 - \frac{2\,z\,r^3\,\pi}{p}\right)^s.$$

Ersetzen wir wieder:

$$s = d/2\,r\,,$$

so wird

$$a = \left(1 - \frac{2\,z\,r^3\,\pi}{p}\right)^{d/2r}. \qquad (2)$$

Sind mehrere absorbierende Stoffe mit verschiedenen Werten r und p vorhanden, so ist eine exakte Rechnung nicht ohne weiteres durchführbar.

Sofern $1 \gg 2\,z\,r^3\pi$ (dies ist bei sehr verdünnten Lösungen der Fall), so ist

$$\ln a = \frac{d}{2r}\ln\left(1 - \frac{2\,z\,r^3\,\pi}{p}\right) \approx -\frac{dr^2\,\pi\,z}{p}\,.$$

Daher ist:

$$a \approx e^{-d r^2\,\pi\,z/p} = \frac{1}{e^{d r^2\,\pi\,z\,p}}\,. \qquad (3)$$

Wir haben offenbar auf diese Weise das Lambert-Beersche Gesetz abgeleitet.

Wir können nämlich a durch J/J_0 ersetzen, wobei J die Lichtintensität nach Durchlaufen der Flüssigkeitsschicht und J_0 die ursprüngliche Intensität bedeutet.

Im allgemeinen werden für jede Wellenlänge des Lichts p und r verschiedene Werte annehmen; auf jeden Fall wird r mit abnehmender Wellenlänge auch abnehmen, jedoch für benachbarte Wellenlängen nur sehr wenig. Man kann sich u. U. durch eine geometrische Konstruktion aus den Radien der einzelnen Atome einen mittleren „Wirkungsquerschnitt" für das ganze Molekül berechnen und dann mittels der Gl. (2) den Wert p ermitteln.

Die Nachprüfung der allgemeinen Gleichung:

$$J = J_0\left(1 - \frac{2\,z\,r^3\,\pi}{p}\right)^{d/2r}, \qquad (4)$$

die aus Gl. (2) hervorgeht, wird mit Schwierigkeiten verbunden sein, da man Beispiele finden müßte, bei denen keine Verschiebung der Wellenlänge des absorbierten Lichtes durch Einwirkung gleichartiger Nachbarmoleküle stattfindet und auch der Brechungsindex nicht durch geänderte Zusammensetzung der Lösung geändert wird, da ja auf Grund der Dispersionstheorie nicht der Ex-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
r	p	z	c	Volum-%	$-\ln J$ nach Lambert-Beer	$-\ln J$ nach neuer Formel	% Unterschied	$\log \varepsilon$
$2 \cdot 10^{-8}$	1	10^{18}	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	0,006	$1{,}256 \cdot 10^{3}$	$1{,}256 \cdot 10^{3}$	0	5,52
„	„	10^{19}	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	0,06	$1{,}256 \cdot 10^{4}$	$1{,}2563 \cdot 10^{4}$	0,023	
„	„	10^{20}	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	0,6	$1{,}256 \cdot 10^{5}$	$1{,}2592 \cdot 10^{5}$	0,25	
„	„	10^{21}	1,66	6	$1{,}256 \cdot 10^{6}$	$1{,}29 \cdot 10^{6}$	2,7	
„	„	10^{22}	$1{,}66 \cdot 10$	60	$1{,}256 \cdot 10^{7}$	$1{,}73 \cdot 10^{7}$	38	
$2 \cdot 10^{-8}$	10	10^{19}	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	0,06	$1{,}256 \cdot 10^{3}$	$1{,}25606 \cdot 10^{3}$	0	4,52
„	„	10^{20}	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	0,6	$1{,}256 \cdot 10^{4}$	$1{,}25663 \cdot 10^{4}$	0,023	
„	„	10^{21}	1,66	6	$1{,}256 \cdot 10^{5}$	$1{,}262 \cdot 10^{5}$	0,25	
„	„	10^{22}	$1{,}66 \cdot 10$	60	$1{,}256 \cdot 10^{6}$	$1{,}32 \cdot 10^{6}$	2,7	
$5 \cdot 10^{-8}$	1	10^{17}	$1{,}66 \cdot 10^{-4}$	0,01	$7{,}85 \cdot 10^{2}$	$7{,}85 \cdot 10^{2}$	0	6,31
„	„	10^{18}	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	0,1	$7{,}85 \cdot 10^{3}$	$7{,}853 \cdot 10^{3}$	0,04	
„	„	10^{19}	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	1	$7{,}85 \cdot 10^{4}$	$7{,}881 \cdot 10^{4}$	0,4	
„	„	10^{20}	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	10	$7{,}85 \cdot 10^{5}$	$8{,}17 \cdot 10^{5}$	4,1	
„	„	10^{21}	1,66	100	$7{,}85 \cdot 10^{6}$	$15 \cdot 10^{6}$	91	
$5 \cdot 10^{-8}$	10	10^{18}	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	0,1	$7{,}85 \cdot 10^{2}$	$7{,}85 \cdot 10^{2}$	0	5,31
„	„	10^{19}	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	1	$7{,}85 \cdot 10^{3}$	$7{,}853 \cdot 10^{3}$	0,04	
„	„	10^{20}	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	10	$7{,}85 \cdot 10^{4}$	$7{,}881 \cdot 10^{4}$	0,4	
„	„	10^{21}	1,66	100	$7{,}85 \cdot 10^{5}$	$8{,}17 \cdot 10^{5}$	4,1	

Tab. 1. Die Berechnungen wurden, da es sich nur darum handelt, ein Bild von der Auswirkung der neuen Formel zu geben, vorwiegend nur mit dem Rechenstab durchgeführt. Näheres s. Text.

tinktionskoeffizient selbst, sondern nur der Ausdruck $\frac{n\varepsilon}{(n^2+2)^2}$ konstant sein sollte.

Es seien daher nur einige vorstellbare Fälle berechnet, wobei wir jedesmal annehmen, daß

$$d = 1 \quad \text{und} \quad J_0 = 1,$$

während wir für r und p verschiedene Werte einsetzen und z variieren. Tab. 1 enthält die Zusammenstellung der berechneten Werte.

Zu den einzelnen Kolonnen ist folgendes zu erläutern:

Kolonne 1 enthält den Radius r des Moleküls, der dem „Wirkungsquerschnitt" entspricht, der für das Einfangen eines Photons maßgebend ist, in cm.

Kolonne 2 enthält die Anzahl p der „Zusammenstöße", die zwischen Photon und gelöstem Molekül eintreten müssen, bis das Photon absorbiert wird.

Kolonne 3 enthält die Anzahl gelöster Moleküle z pro cm³.

Kolonne 4 enthält die Anzahl Mole c gelösten Stoffes im Liter.

Kolonne 5 enthält die Menge gelösten Stoffes, ausgedrückt in Volum-%, jedoch nur größenordnungsmäßig, da bei der Berechnung die höchstens roh zutreffende Annahme gemacht ist, daß die Moleküle sowohl des Lösungsmittels wie der Lösung abwechselnd die Eckpunkte eines Würfelgitters besetzen.

Kolonne 6 enthält $-\ln J$, berechnet nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, also nach der Formel:

$$-\ln J = \frac{d r^2 \pi z}{p} \qquad (\text{da } J_0 = 1 \text{ ist}).$$

Kolonne 7 enthält ebenfalls $-\ln J$, aber berechnet nach der neuen Formel:

$$-\ln J = -\frac{d}{2r} \ln\left(1 - \frac{2r^3 \pi z}{p}\right)$$

$$= \frac{d}{2r}\left[\frac{2r^3 \pi z}{p} + \frac{1}{2}\left(\frac{2r^3 \pi z}{p}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{2r^3 \pi z}{p}\right)^3 + \ldots\right].$$

Kolonne 8 gibt die Unterschiede in % an, die der in Kol. 7 berechnete Wert gegenüber dem nach Kol. 6 berechneten aufweist.

Kolonne 9 endlich gibt den aus Kol. 6 errechneten Wert für $\log \varepsilon$, wobei für ε die in Landolt-Börnsteins-Tabellen benutzte Formel zugrundegelegt ist:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}.$$

Während also nach dem Lambert-Beerschen Gesetz $\ln J/c$ konstant ist, wächst es nach der neuen Formel zunächst langsam, schließlich aber ungeheuer rasch an. Liegen freilich große Werte

von p vor, so können auch die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz (soweit sie geometrisch-mathematischer Natur sind) nahezu völlig verschwinden. Vergleicht man die berechneten ε-Werte der Tabelle mit den praktisch vorkommenden, so liegt die Annahme nahe, daß in der Mehrzahl der praktisch vorkommenden Fälle p groß und daher die (geometrisch-mathematisch begründeten) Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz gering sein werden.

Was sich nun beim Durchgang eines Lichtstrahls durch eine Lösung ereignet, ereignet sich in grundsätzlich ähnlicher Weise beim Durchgang eines energiereichen Lösungsmittel-Moleküls, das etwa vom Boden eines Siedegefäßes bis zur Oberfläche, wo es verdampfen wird, eine Lösung eines schwer flüchtigen Stoffes durchläuft. Auch in diesem Fall ist daher aus rein geometrischen und mathematischen Gründen zu erwarten, daß die Verdampfungsschwierigkeit, also der Siedepunkt, stärker als proportional der Konzentration des gelösten Stoffes wächst, wie dies ja auch — wenigstens bei höheren Konzentrationen — tatsächlich der Fall ist.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

Dipolmoment und Assoziation

Von Reinhard Mecke, Albert Reuter und Richard L. Schupp

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 182—191 [1949]; eingegangen am 29. November 1948)

Am System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff wird gezeigt, daß bei der Auswertung von DK- und Polarisationsmessungen die Onsagersche Formel gegenüber der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung Vorteile hat.

Bei assoziierenden Stoffen steht der beobachtete Temperatur- und Konzentrationsverlauf des Dipolmoments in Einklang mit den aus spektroskopischen Messungen gewonnenen Modellvorstellungen. Insbesondere läßt sich an Hand dieser Modellvorstellungen die Assoziationswärme des reinen Phenols und das Bindungsmoment der OH-Brückenbindung abschätzen. Für jene ergibt sich $4{,}3 \pm 0{,}2$ Kcal/Mol in Übereinstimmung mit den spektroskopisch an Lösungen gewonnenen Werten. Das OH-Bindungsmoment ($\sim 1{,}3$ D) wird durch die Brückenbindung wesentlich geschwächt und hier zu $\sim 0{,}68 \pm 0{,}03$ D gefunden.

Der Sammelbegriff „Assoziation" wird allgemein zur Bezeichnung einer reversiblen, von Konzentration und Temperatur abhängigen Zusammenlagerung von Molekülen verwendet, welche sich durch Anomalien zahlreicher physikalischer Eigenschaften äußert. Jede Untersuchung derartiger Assoziationserscheinungen liefert neben ihrer chemischen Bedeutung gleichzeitig auch einen Beitrag zur Klärung des flüssigen Aggregatzustandes, den man als den der Teilordnung zwischen dem Zustand einer vollkommenen Ordnung des (idealen) Kristalls und demjenigen völliger Regellosigkeit des (idealen) Gases auffassen kann.

Die bisher zur Deutung dieser Vorgänge herangezogenen Modellvorstellungen bewegen sich daher auch in verschiedenen Abwandlungen zwischen der Auffassung einer langfristigen Zusammenballung stöchiometrischer Molekülkomplexe bis zu der einer kurzfristigen, statistischen Schwarmbildung der Moleküle. Ein sicheres Kennzeichen für derartige Anomalien ist bei Lösungen die Nichtanwendbarkeit der additiven Mischungsregeln, wobei neben den thermisch-osmotischen Eigenschaften hier besonders das optische, das dielektrische sowie das elektrolytische Verhalten interessiert.

In der Klasse dieser assoziierenden Stoffe zeichnen sich diejenigen durch besonders anomales Verhalten in ihren physikalischen Eigenschaften aus, bei denen die Wechselwirkung über sogenannte Wasserstoff-Sauerstoffbrücken erfolgt, also Stoffe des Typus ROH, wie Alkohole, Phenole und Carbonsäuren[1]. Bekannt sind ihre thermodynamischen Anomalien (Siedepunkt, Dampfdruck, Lösungs- und Verdampfungswärme u. a.). Aber auch die für die OH-Bindung charakte-

[1] Auch die Amine gehören (allerdings in abgeschwächtem Maße) zu dieser Stoffklasse.

von p vor, so können auch die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz (soweit sie geometrisch-mathematischer Natur sind) nahezu völlig verschwinden. Vergleicht man die berechneten ε-Werte der Tabelle mit den praktisch vorkommenden, so liegt die Annahme nahe, daß in der Mehrzahl der praktisch vorkommenden Fälle p groß und daher die (geometrisch-mathematisch begründeten) Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz gering sein werden.

Was sich nun beim Durchgang eines Lichtstrahls durch eine Lösung ereignet, ereignet sich in grundsätzlich ähnlicher Weise beim Durchgang eines energiereichen Lösungsmittel-Moleküls, das etwa vom Boden eines Siedegefäßes bis zur Oberfläche, wo es verdampfen wird, eine Lösung eines schwer flüchtigen Stoffes durchläuft. Auch in diesem Fall ist daher aus rein geometrischen und mathematischen Gründen zu erwarten, daß die Verdampfungsschwierigkeit, also der Siedepunkt, stärker als proportional der Konzentration des gelösten Stoffes wächst, wie dies ja auch — wenigstens bei höheren Konzentrationen — tatsächlich der Fall ist.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

Dipolmoment und Assoziation

Von Reinhard Mecke, Albert Reuter und Richard L. Schupp

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 182—191 [1949]; eingegangen am 29. November 1948)

Am System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff wird gezeigt, daß bei der Auswertung von DK- und Polarisationsmessungen die Onsagersche Formel gegenüber der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung Vorteile hat.

Bei assoziierenden Stoffen steht der beobachtete Temperatur- und Konzentrationsverlauf des Dipolmoments in Einklang mit den aus spektroskopischen Messungen gewonnenen Modellvorstellungen. Insbesondere läßt sich an Hand dieser Modellvorstellungen die Assoziationswärme des reinen Phenols und das Bindungsmoment der OH-Brückenbindung abschätzen. Für jene ergibt sich $4{,}3 \pm 0{,}2$ Kcal/Mol in Übereinstimmung mit den spektroskopisch an Lösungen gewonnenen Werten. Das OH-Bindungsmoment ($\sim 1{,}3$ D) wird durch die Brückenbindung wesentlich geschwächt und hier zu $\sim 0{,}68 \pm 0{,}03$ D gefunden.

Der Sammelbegriff „Assoziation" wird allgemein zur Bezeichnung einer reversiblen, von Konzentration und Temperatur abhängigen Zusammenlagerung von Molekülen verwendet, welche sich durch Anomalien zahlreicher physikalischer Eigenschaften äußert. Jede Untersuchung derartiger Assoziationserscheinungen liefert neben ihrer chemischen Bedeutung gleichzeitig auch einen Beitrag zur Klärung des flüssigen Aggregatzustandes, den man als den der Teilordnung zwischen dem Zustand einer vollkommenen Ordnung des (idealen) Kristalls und demjenigen völliger Regellosigkeit des (idealen) Gases auffassen kann.

Die bisher zur Deutung dieser Vorgänge herangezogenen Modellvorstellungen bewegen sich daher auch in verschiedenen Abwandlungen zwischen der Auffassung einer langfristigen Zusammenballung stöchiometrischer Molekülkomplexe bis zu der einer kurzfristigen, statistischen Schwarmbildung der Moleküle. Ein sicheres Kennzeichen für derartige Anomalien ist bei Lösungen die Nichtanwendbarkeit der additiven Mischungsregeln, wobei neben den thermisch-osmotischen Eigenschaften hier besonders das optische, das dielektrische sowie das elektrolytische Verhalten interessiert.

In der Klasse dieser assoziierenden Stoffe zeichnen sich diejenigen durch besonders anomales Verhalten in ihren physikalischen Eigenschaften aus, bei denen die Wechselwirkung über sogenannte Wasserstoff-Sauerstoffbrücken erfolgt, also Stoffe des Typus ROH, wie Alkohole, Phenole und Carbonsäuren[1]. Bekannt sind ihre thermodynamischen Anomalien (Siedepunkt, Dampfdruck, Lösungs- und Verdampfungswärme u. a.). Aber auch die für die OH-Bindung charakte-

[1] Auch die Amine gehören (allerdings in abgeschwächtem Maße) zu dieser Stoffklasse.

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager
0	0	2,2553		$(1,45_0)$	$(1,40_7)$
0,0304	0,3204	2,3503	5,677	$1,43_1$	$1,40_3$
0,0381	0,4016	2,3746	5,681	$1,42_9$	$1,40_2$
0,0817	0,8633	2,525	5,862	$1,44_4$	$1,42_4$
0,1273	1,3508	2,730	6,310	$1,49_8$	$1,49_4$
0,1363	1,4474	2,783	6,458	$1,51_9$	$1,51_9$
0,1903	2,0314	3,124	7,190	$1,59^5$	$1,62_2$
0,2249	2,408	3,386	7,672	$1,63_2$	$1,68_2$
0,2987	3,220	4,069	8,752	$1,68_7$	$1,80_4$
0,3763	4,086	4,955	9,876	$1,70_8$	$1,91_5$
0,4649	5,085	6,181	11,16	$1,70_2$	$2,02_8$

Tab. 1.* Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (10 ° C).

$V_A = 86{,}71$, $V_B = 95{,}35$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{UR} = 2{,}2\ \mathrm{cm}^3$, $n_A^2 = 2{,}509$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}255$.

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager	$1-\sqrt{\alpha}$
0	0	2,2363		$(1,45_0)$	$(1,40_7)$	0
0,0035	0,036	2,2464	5,446	$1,44_9$	$1,40_5$	0,037
0,0082	0,085	2,2605	5,468	$1,44_8$	$1,40_8$	0,089
0,0169	0,175	2,2864	5,502	$1,44_1$	$1,40_8$	0,177
0,0277	0,288	2,3187	5,508	$1,43_8$	$1,40_9$	0,282
0,0396	0,412	2,3546	5,524	$1,43_2$	$1,40_8$	0,358
0,0817	0,853	2,500	5,772	$1,46_4$	$1,44_8$	0,498
0,1273	1,335	2,697	6,184	$1,51_8$	1,51	0,569
0,1363	1,431	2,743	6,285	$1,53_1$	1,53	0,583
0,1903	2,008	3,051	6,873	$1,59_2$	1,61	0,630
0,2080	2,198	3,164	7,066	$1,60_7$	1,64	0,641
0,2249	2,381	3,285	7,272	$1,62_4$	1,67	0,652
0,2357	2,498	3,367	7,417	$1,63_5$	$1,68_5$	0,658
0,2987	3,185	3,884	8,156	$1,67_1$	1,77	(0,692)
0,3763	4,043	4,654	9,077	$1,69_0$	1,87	(0,720)
0,4649	5,037	5,708	10,12	$1,68_3$	1,97	(0,744)
0,5814	6,373	7,33	11,38	$1,64_8$	2,07	(0,765)
1	11,44	13,4	13,4	$1,40_1$	2,23	(0,817)

Tab. 2. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (20 ° C).

$V_A = 87{,}42$, $V_B = 96{,}51$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{UR} = 2{,}2\ \mathrm{cm}^3$, $n_A^2 = 2{,}489$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}236$,

$kN_0 = 24{,}3$, $f_1 = 5{,}45$.

ristischen Absorptionsbanden im Ultraroten zeigen starke Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die eine wesentlich tiefer greifende Veränderung dieser Bindung aufdecken, als sonst zwischenmolekulare Kräfte hervorzurufen imstande sind. Sie gestatten dadurch den Assoziationsgrad (Zähligkeit) der Komplexe direkt experimentell zu er-

* Wegen der Bezeichnungen der Tab. 1—7 vgl. Tab. 8.

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager	$1-\sqrt{\alpha}$
0	0	2,2175		$(1,45_0)$	$(1,40_7)$	0
0,0241	0,248	2,2855	5,332	$1,43_5$	$1,40_6$	0,204
0,0341	0,350	2,3158	5,419	$1,44_8$	$1,42_4$	0,275
0,0450	0,462	2,3498	5,463	$1,45_8$	$1,43_1$	0,330
0,0603	0,620	2,3981	5,519	$1,46_2$	$1,43_8$	0,389
0,0676	0,697	2,4236	5,574	$1,47_0$	$1,44_8$	0,413
0,0884	0,912	2,500	5,730	$1,49_8$	$1,47_5$	0,465
0,1223	1,267	2,639	5,992	$1,52_7$	$1,51_7$	0,522
0,1365	1,416	2,703	6,108	$1,54_1$	$1,53_5$	0,540
0,2071	2,164	3,079	6,735	$1,60_1$	$1,62_5$	0,602
0,2405	2,521	3,293	7,058	$1,62_6$	$1,67_0$	0,642
0,3580	3,797	4,226	8,219	$1,67_1$	$1,80_0$	(0,68)
0,4201	4,484	4,816	8,792	$1,67_2$	$1,86_7$	(0,70)
0,4976	5,354	5,702	9,602	$1,66_8$	$1,94_6$	(0,72)
0,6029	6,558	7,028	10,54	$1,63_2$	$2,03_5$	(0,74)
0,6171	6,723	7,225	10,67	$1,62_7$	$2,04_3$	(0,74)
0,7802	8,646	9,504	11,78	$1,54_4$	$2,13_7$	(0,76)
0,8353	9,311	10,31	12,08	$1,51_4$	$2,15_9$	(0,77)
1	11,346	12,31	12,31	$1,41_2$	$2,16_6$	(0,78)

Tab. 3. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (30 ° C).

$V_A = 88{,}14$, $V_B = 97{,}70$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{UR} = 2{,}2\ \mathrm{cm}^3$, $n_A^2 = 2{,}471$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}217_5$,

$kN_0 = 19{,}1$, $f_1 = 4{,}89$.

mitteln[2]. Eine starke, aber ebenfalls deutbare Abweichung besteht ferner bei der Leitfähigkeit dieser Körperklasse[3] und schließlich bei ihrer Molpolarisation, d. h. beim Verlauf des Dipolmomentes mit Konzentration und Temperatur.

In diesem Zusammenhang betrachten wir nun beim System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff das Verhalten des oft zu Konstitutionsbestimmungen mit Erfolg verwandten Dipolmomentes, um an diesem Beispiel eines assoziierenden Stoffes in einem unpolaren Lösungsmittel grundsätzliche Fragen des Assoziationsmechanismus zu klären. Über die Meßtechnik und das Verhalten dieses Systems bei extremer Verdünnung des Phenols wurde an anderer Stelle bereits ausführlich berichtet[4]. Unsere

[2] Über spektroskopische Untersuchungen von Assoziationsgleichgewichten berichten: H. Kempter u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 229 [1940]; J. Kreuzer u. R. Mecke, ebenda **49**, 309 [1941]; E. G. Hoffmann, ebenda **53**, 179 [1943]; J. Kreuzer, ebenda **53**, 213 [1943]; R. Mecke u. H. Nückel, Naturwiss. **31**, 248 [1943]; R. Mecke, „Kräfte in Flüssigkeiten" (Tagungsber. d. Bunsen-Ges. 1948 Stuttgart). Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1948].

[3] R. Mecke u. H. Zeininger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 49 [1948].

[4] R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 40, 54 [1948]; **53**, 12 [1949].

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager	$1-1/a$
0	0	2,1990		$(1{,}45_0)$	$(1{,}40_7)$	0
0,0064	0,065	2,2163	5,178	$1{,}45_8$	$1{,}41_6$	0,044
0,0158	0,161	2,2413	5,165	$1{,}43_8$	$1{,}41_0$	0,113
0,0272	0,276	2,2727	5,206	$1{,}44_3$	$1{,}41_5$	0,191
0,0376	0,382	2,3042	5,297	$1{,}46_1$	$1{,}43_5$	0,250
0,0481	0,497	2,3380	5,398	$1{,}46_8$	$1{,}45_5$	0,302
0,0603	0,613	2,3753	5,432	$1{,}48_3$	$1{,}46_3$	0,344
0,0676	0,688	2,3982	5,453	$1{,}48_4$	$1{,}46_2$	0,368
0,0884	0,901	2,4719	5,607	$1{,}50_7$	$1{,}49_0$	0,419
0,1223	1,252	2,604	5,840	$1{,}53_8$	$1{,}52_8$	0,481
0,1365	1,399	2,663	5,928	$1{,}54_7$	$1{,}54_2$	0,497
0,2071	2,139	3,008	6,453	$1{,}59_8$	$1{,}62_0$	0,565
0,2405	2,492	3,199	6,714	$1{,}61_7$	$1{,}65_6$	0,587
0,3580	3,755	4,028	7,676	$1{,}65_7$	$1{,}77_5$	(0,65)
0,4201	4,436	4,554	8,168	$1{,}65_9$	$1{,}82_8$	(0,67)
0,4976	5,298	5,323	8,826	$1{,}65_4$	$1{,}89_7$	(0,70)
0,6029	6,493	6,497	9,645	$1{,}62_5$	$1{,}97_8$	(0,71)
0,6171	6,656	6,677	9,767	$1{,}62_1$	$1{,}99_0$	(0,72)
0,7802	8,566	8,712	10,76	$1{,}54_8$	$2{,}07_9$	(0,75)
1	11,251	11,43	11,43	$1{,}42_5$	$2{,}12_6$	$(0{,}76_8)$

Tab. 4. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (40 °C).

$V_A = 88{,}88$, $V_B = 98{,}92$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{1,R} = 2{,}2\ \mathrm{cm}_3$, $n_A^2 = 2{,}453$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}199$,

$k N_0 = 14{,}4$, $f_1 = 4{,}32$.

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager	$1-1/a$
0	0	2,1802		$(1{,}45_0)$	$(1{,}40_7)$	0
0,0100	0,100	2,2055	5,015	$1{,}43_7$	$1{,}41_1$	0,056
0,0192	0,192	2,2294	5,012	$1{,}44_1$	$1{,}40_7$	0,110
0,0301	0,301	2,2596	5,120	$1{,}45_9$	$1{,}43_1$	0,172
0,0452	0,453	2,3011	5,155	$1{,}46_2$	$1{,}43_6$	0,246
0,0542	0,544	2,3296	5,244	$1{,}47_8$	$1{,}44_2$	0,283
0,0664	0,668	2,3683	5,324	$1{,}49_2$	$1{,}47_1$	0,323
0,0726	0,730	2,3886	5,366	$1{,}50_0$	$1{,}48_0$	0,340
0,0770	0,775	2,4019	5,372	$1{,}49_9$	$1{,}48_0$	0,351
0,1282	1,297	2,585	5,662	$1{,}53_7$	$1{,}53_0$	0,444
0,1587	1,611	2,709	5,840	$1{,}55_7$	$1{,}55_8$	0,482
0,2236	2,286	3,017	6,265	$1{,}59_6$	$1{,}62_2$	0,539
0,2994	3,086	3,452	6,779	$1{,}62_7$	$1{,}69_3$	0,589
0,3973	4,139	4,136	7,453	$1{,}64_2$	$1{,}77_4$	(0,632)
0,5373	5,686	5,360	8,421	$1{,}63_2$	$1{,}88_1$	(0,68)
0,5981	6,373	5,966	8,808	$1{,}61_5$	$1{,}92_2$	(0,69)
0,7543	8,181	7,70	9,708	$1{,}55_5$	$2{,}00_8$	(0,72)
0,8771	9,647	9,13	10,22	$1{,}49_6$	$2{,}05_4$	(0,72)
1	11,158	10,56	10,56	$1{,}43_3$	$2{,}07_0$	(0,74)

Tab. 5. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (50 °C).

$V_A = 89{,}62$, $V_B = 100{,}17$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{1,R} = 2{,}2\ \mathrm{cm}^3$. $n_A^2 = 2{,}435$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}180$,

$k N_0 = 11{,}4$, $f_1 = 3.91$.

Molenbruch Phenol x_A	Mol/Liter c_A	ε_{AB}	ε_A	μ nach Debye	μ nach Onsager
0	0	2,1615		$(1{,}45_0)$	$(1{,}40_7)$
0,0301	0,298	2,2381	5,008	$1{,}46_9$	$1{,}43_8$
0,0542	0,538	2,3059	5,133	$1{,}49_1$	$1{,}46_3$
0,0664	0,659	2,3435	5,214	$1{,}50_6$	$1{,}48_0$
0,0736	0,728	2,3659	5,250	$1{,}51_2$	$1{,}48_7$
0,1282	1,291	2,551	5,520	$1{,}54_7$	$1{,}53_1$
0,1587	1,592	2,667	5,671	$1{,}56_3$	$1{,}55_0$
0,2236	2,259	2,949	6,019	$1{,}59_3$	$1{,}61_2$
0,2994	3,051	3,344	6,449	$1{,}61_9$	$1{,}67_2$
0,3973	4,093	3,960	7,020	$1{,}63_3$	$1{,}74_5$
0,5373	5,626	5,048	7,837	$1{,}62_2$	$1{,}84_0$
0,5981	6,308	5,590	8,176	$1{,}69_7$	$1{,}87_7$
0,7543	8,102	7,15	8,97	$1{,}55_4$	$1{,}96_0$
1	11,064	9,79	9,79	$1{,}44_0$	$2{,}03_5$

Tab. 6. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff (60 °C).

$V_A = 90{,}38$, $V_B = 101{,}45$, $(R_A)_{\lambda=\infty} = 26{,}8$,

$P_{1,R} = 2{,}2\ \mathrm{cm}^3$, $n_A^2 = 2{,}418$, $n_B^2 = \varepsilon_B = 2{,}161_5$.

Temperatur °C	DK Flüssiges Phenol	DK Krist. Phenol
20	13,4 (extrapoliert)	2,946
30	12,38 (unterkühlt)	3,066
40	11,43 (unterkühlt)	
50	10,55	
60	9,80	
70	9,16	
80	8,61	
90	8,13	
100	(7,70)	

Tab. 7. Dielektrizitätskonstante von Phenol.

Messungen wurden bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 10° und 60 °C vorgenommen (Tab. 1 bis 7). Im Wellenlängenbereich zwischen 13,5 und 250 m konnte weder bei den Phenollösungen, noch im reinen flüssigen Phenol (teilweise unterkühlt) in diesem Temperaturbereich eine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (DK) beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit der DK des reinen wasserfreien, flüssigen und kristallisierten Phenols zwischen 20° und 100 °C zeigt Abb. 1. Die DK fällt bei sinkender Temperatur nach Erreichen des Schmelzpunktes des Phenols (41 °C) sprunghaft von $\varepsilon = 11.4$ auf $\varepsilon = 3.2$ ab, also auf einen Wert, der nicht weit entfernt vom Grenzwert $\varepsilon_\infty = n^2 \sim 2.5$ der reinen Verschiebungspolarisation liegt. Dieser Effekt läßt sich durch weitgehende Festlegung der Dipole im Kristallgitter erklären. Hysteresis-Er-

scheinungen wurden — abgesehen von der leichten, durch die Assoziation verständlichen Unterkühlbarkeit der Flüssigkeit — nicht beobachtet, so daß hier im Gegensatz zu den Alkoholen die kristalline Phase ohne Beimischung amorpher Bestandteile vorzuliegen scheint. Offen bleibt aber noch die Frage nach der modellmäßigen Erfassung der DK bzw. des Dipolverlaufs in Lösungen. Sie soll im folgenden behandelt werden.

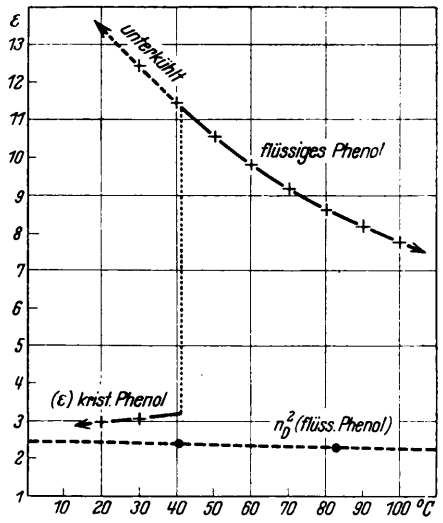


Abb. 1. Dielektrizitätskonstante (ε) von reinem Phenol in Abhängigkeit von der Temperatur (20—100° C).

Bisher wurden Polarisationskurven bekanntlich nach der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung (DCM) berechnet, und zwar nicht nur aus Messungen an stark verdünnten Lösungen, sondern auch bei mittleren und hohen Konzentrationen, obwohl diese Erweiterung unzulässig ist. Wir wählen zwecks besseren Anschlusses an die bisher üblichen Darstellungen zunächst ebenfalls dieses Auswertungsverfahren, um später auf die Onsagersche Theorie einzugehen. Die folgenden Mischungsregeln[5] (s. Tab. 8) geben den Ausgangspunkt:

$$\begin{aligned} &\text{Polarisation:} && P_{AB} = P_A x_A + P_B x_B \\ &\text{Molgewicht:} && M_{AB} = M_A x_A + M_B x_B \\ &\text{Molvolumen:} && V_{AB} = V_A x_A + V_B x_B \end{aligned} \qquad (1)$$

[5] Unsere pyknometrischen Dichtemessungen[4] zeigten keine deutliche Konzentrationsabhängigkeit des Partial-Molvolumens des Phenols. Deshalb konnten (ohne große Fehler einzubringen) die zur Polarisationsberechnung an Phenol benötigten $(V_A - V_B)/V_B$-Werte aus den Molvolumina der reinen Substanzen ermittelt werden.

A	= gelöster polarer Stoff
B	= unpolares Lösungsmittel
AB	= Lösung
x_A	$= 1 - x_B$ = Molenbruch des assoziierenden Stoffes
y_A	$= 1 - y_B = x_A V_A / V_{AB}$ = sein Volumenbruch
ε_{AB}	= die gemessene Misch-Dielektrizitätskonstante (DK)
$(R_A)_{\lambda=\infty}$	= Molrefraktion, extrapoliert auf $\lambda = \infty$
P_{UR}	= Atompolarisation (sog. „Ultrarotglied“)
n_A	= Brechungsexponent[6], ermittelt aus

$$(R_A)_{\lambda=\infty} + P_{UR} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} V_A .$$

Tab. 8.

Ferner ist in bekannter Bezeichnungsweise nach DCM:

$$P_{AB} = \frac{\varepsilon_{AB} - 1}{\varepsilon_{AB} + 2} V_{AB},$$

$$P_A = \left(\frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2}\right) V_A + \frac{4\pi N_L}{9kT} \mu_A^2, \qquad (2)$$

$$\mu_A = 0{,}01273 \sqrt{T} \cdot \sqrt{P_A - (R_A)_{\lambda=\infty} - P_{UR}} .$$

Die auf diese Art erhaltenen Dipolmomentkurven des Systems Phenol-Tetrachlorkohlenstoff für die sechs vermessenen Temperaturen zeigt Abb. 2 für kleine Konzentrationen, Abb. 3 für den gesamten Konzentrationsbereich. Sämtliche Kurven beginnen erwartungsgemäß bei allen 6 Meßtemperaturen innerhalb der Fehlergrenzen gemeinsam bei $\mu = 1{,}45$ D und schneiden sich beim Molenbruch $x = 0{,}18$. Der genaue Verlauf bei kleinen Konzentrationen konnte allerdings erst nach Häufung von Meßpunkten festgelegt werden (Schwerpunktsbildung).

Bei den reinen Stoffen mit hohen DK-Werten bestimmt also nach der DCM-Beziehung schließlich nur noch das Molvolumen den Polarisationszustand des Stoffes. Am deutlichsten zeigt wohl das Beispiel des Wassers ($P = 17.3$ cm³ für reines Wasser gegen 73.9 cm³ in stark verdünnter benzolischer Lösung), daß eine willkürliche Erweiterung des Gültigkeitsbereichs dieser Beziehung

[6] Über die Unabhängigkeit der Molrefraktion von der Konzentration berichteten Schupp u. Mecke[4]. Dort wurde auch auf die Abschätzung des Ultrarotglieds (P_{UR}) eingegangen.

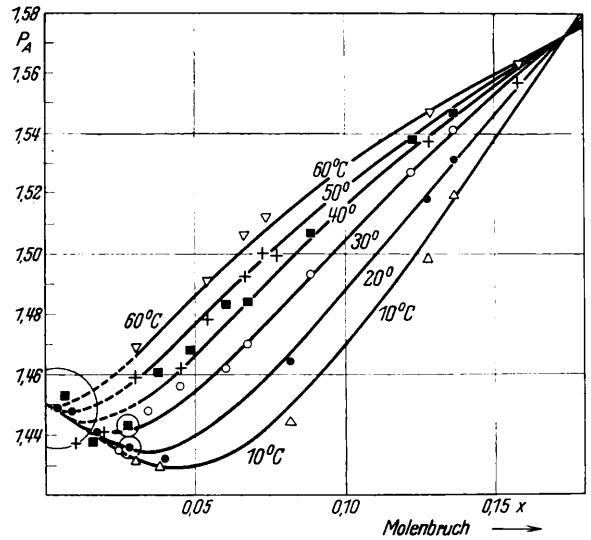


Abb. 2. Dipolmoment von Phenol-Tetrachlorkohlenstoff nach DCM ($\times 10^{-18}$ e. s. E.). Umrandung: Streugrenze der Einzelwerte. Bei Kleinstkonzentrationen wurden jeweils mehrere Meßpunkte zusammengefaßt.

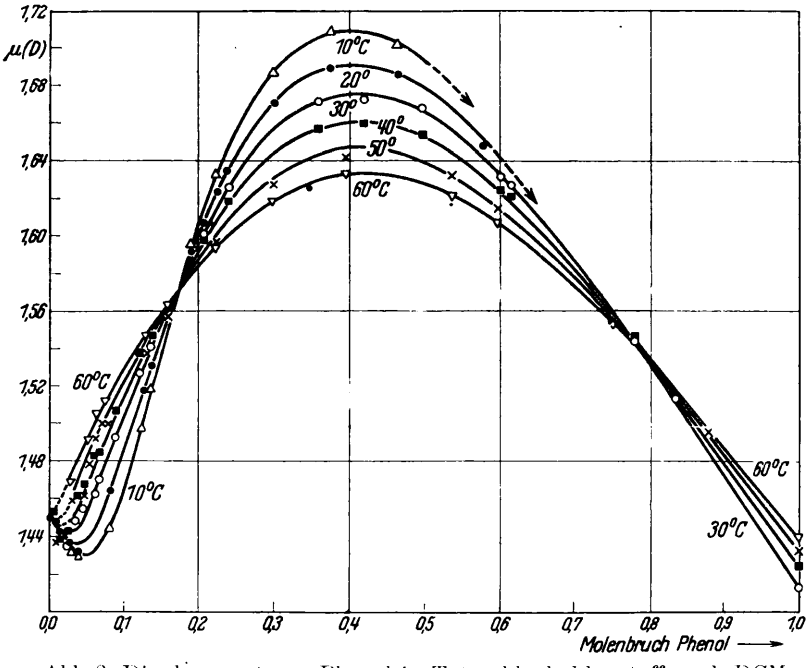


Abb. 3. Dipolmoment von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff nach DCM ($\times 10^{-18}$ e. s. E.).

ohne Anbringung von Korrekturgliedern nicht statthaft ist, und daß Modellvorstellungen des Assoziationsmechanismus, die diese Kurven zur Grundlage haben, nicht zutreffend sein können. Ebenso macht sich bei der Berechnung des monomeren Momentes in extremer Verdünnung des Stoffes ein scheinbarer Lösungsmittel-Einfluß störend bemerkbar[7]. Gegen die Anwendbarkeit sind daher wiederholt Bedenken erhoben worden, auch schon von Debye selbst, der betonte, daß die Beziehung nur auf Gase oder polare Stoffe in verdünnter Lösung unpolarer Lösungsmittel angewandt werden dürfte. Die Schwierigkeiten liegen bekanntlich bei der modellmäßigen Erfassung des g-Faktors des inneren Feldes $\mathfrak{F}$ für die Polarisierbarkeit:

$$\mathfrak{F} = \gamma \mathfrak{E} = [1 + g\,(\varepsilon_{AB} - 1)]\,\mathfrak{E}\,. \qquad (3)$$

Hier hatten sich nun Onsager[8], später auch Kirkwood[9] u. a. diesem Problem der Wechselwirkung wieder zugewandt und bei der Berechnung des Reaktionsfeldes der Orientierungspolarisation die Polarisierbarkeit des Moleküls berücksichtigt. Eine systematische Untersuchung ihrer Formeln an Lösungen *assoziierender* Stoffe in Verbindung mit spektroskopischen Messungen erfolgte jedoch noch nicht[10]. Auch wir behalten uns eine ausführliche Diskussion seiner Theorie an Hand der von uns durchgeführten Messungen mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln noch vor und beschränken uns an dieser Stelle auf das System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff.

[7] Bei Anwendung der Onsagerschen Formeln[8] ist eine weitaus geringere Lösungsmittelabhängigkeit der monomeren Momente festzustellen. Hierüber wird in einer späteren Arbeit noch berichtet werden.

[8] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

[9] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1939].

[10] Es sei hier auf folgende Arbeiten hingewiesen: W. H. Rodebush, J. chem. Physics **8**, 424 [1940], 8, 889 [1940] und **9**, 284 [1941], mißt und diskutiert die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Alkoholen, Phenol und Halogenkohlenwasserstoffen nach Onsager. — R. H. Cole, J. chem. Physics **9**, 251 [1941], prüft die Theorie durch Messung der Temperaturabhängigkeit der DK von acht reinen Ketonen. — C. F. Böttcher, Physica **5**, 635 [1938] und **6**, 59 [1939], berechnet aus der DK reiner polarer Stoffe die Momente nach Onsager, die mit den „Gaswerten" gut übereinstimmen. — Kirkwoods Theorie wird von G. Oster, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 [1946], an einem größeren Material diskutiert.

Um einen guten Vergleich beider Vorstellungen zu bekommen, fassen wir zunächst die Lösung als eine Art von Emulsion in sich homogener Raumteile y_A und y_B auf, d. h. wir wenden bereits auf die gemessene Misch-DK die Mischungsregel an:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A y_A + \varepsilon_B y_B = \varepsilon_B + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) y_A, \quad (4)$$

ordnen also formal dem Stoff A eine (konzentrations- und temperaturabhängige) eigene DK ε_A zu. Die Theorie der Orientierungspolarisation liefert nun für die Mischung von Dipolen die allgemein gültige Beziehung

$$x_A \gamma_A^2 \mu_A^2 + x_B \gamma_B^2 \mu_B^2 \quad (5)$$
$$= \frac{9kT}{4\pi N_L}\left[x_A \gamma_A V_A \frac{\varepsilon_{AB} - n_A^2}{n_A^2 + 2} + x_B \gamma_B V_B \frac{\varepsilon_{AB} - n_B^2}{n_B^2 + 2}\right],$$

in der die verschiedenen Anschauungen nur durch die verschiedene Ableitung des Faktors γ des inneren Feldes zum Ausdruck kommen, und zwar ist nach Debye unabhängig vom Stoff

$$\gamma_A = \gamma_B = 1 + g(\varepsilon_{AB} - 1) = 1 + \frac{1}{3}(\varepsilon_{AB} - 1), \quad (6)$$

während die Onsagersche Theorie die stoffspezifischen Beziehungen

$$\gamma_A = 1 + \frac{n_A^2}{2\varepsilon_{AB} + n_A^2}(\varepsilon_{AB} - 1),$$
$$\gamma_B = 1 + \frac{n_B^2}{2\varepsilon_{AB} + n_B^2}(\varepsilon_{AB} - 1), \quad (7)$$

also $g < 1/3$ liefert. Beschränken wir uns im folgenden auf unpolare Lösungsmittel ($\mu_B = 0$, $\varepsilon_B = n_B^2$), bei denen wir die DK des Lösungsmittels ε_B unbedenklich als konstant voraussetzen können[6], ordnen ferner der Verschiebungspolarisation einschließlich der Atompolarisation einen Brechungsexponenten n_A^2 zu und vernachlässigen schließlich Glieder des Betrages $\left(\frac{n_A^2 - n_B^2}{3 n_B^2}\right)^2$, deren Einfluß auf das Resultat unter 1% liegt, so erhält man nach einigen Umformungen aus den Gln. (4)—(7)

nach Onsager

$$\frac{\varepsilon_{AB}(n_A^2 + 2)}{2\varepsilon_{AB} + n_A^2}\mu_A^2 \quad (8a)$$
$$= (\varepsilon_A - n_A^2)\left[1 + \frac{y_B(n_A^2 - n_B^2)}{2\varepsilon_{AB} + n_B^2}\right]\left[\frac{9kT}{4\pi N_L}\right]\frac{V_A}{n_A^2 + 2},$$

nach Debye

$$\frac{\varepsilon_{AB} + 2}{3}\mu_A^2 \quad (8b)$$
$$= (\varepsilon_A - n_A^2)\left[1 + \frac{y_B(n_A^2 - n_B^2)}{n_B^2 + 2}\right]\left[\frac{9kT}{4\pi N_L}\right]\frac{V_A}{n_A^2 + 2}.$$

Die Formeln unterscheiden sich also im wesentlichen nur durch den γ_A-Faktor, mit dem μ_A^2 multipliziert ist.

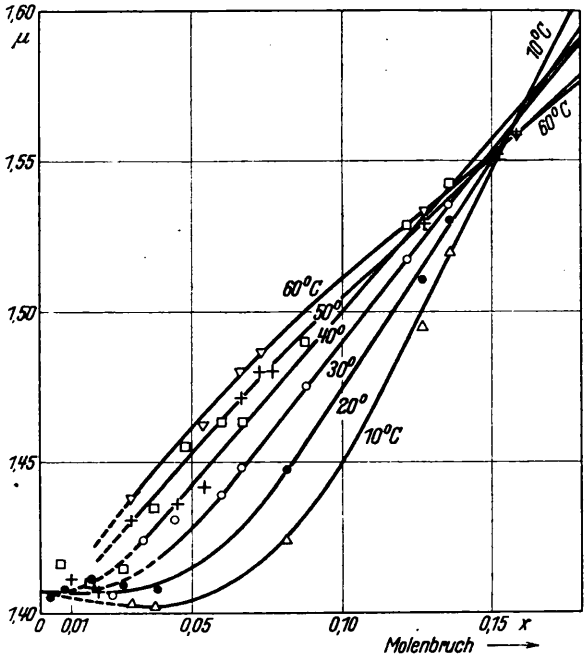


Abb. 4. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff. Dipolmoment nach Onsager ($\times 10^{-18}$ e.s.E.).

Bei unpolaren Lösungsmitteln und in extremer Verdünnung ($y_B = 1$) liefern beide Formeln praktisch übereinstimmende Resultate (Unterschied ~ 5%), so daß hier die bisherige Anwendung der Clausius-Debye-Mosottischen Formel ihre Berechtigung hatte:

$$\left(\frac{\mu_A \text{ Onsager}}{\mu_A \text{ Debye}}\right)_{x=0} = \left(\frac{\gamma_A \text{ Debye}}{\gamma_A \text{ Onsager}}\right) \quad (9)$$
$$= \left[1 + \frac{2(n_B^2 - n_A^2)(n_B^2 - 1)}{3 n_B^2 (n_A^2 + 2)}\right].$$

Bei höheren Konzentrationen, insbesondere beim reinen Stoff A ($y_B = 0$) werden die Unterschiede jedoch beträchtlich und betragen, sobald die DK den Wert 9 überschreitet, mehr als 100%. Für den

reinen Stoff gilt

$$\left(\frac{\mu_A \text{ Onsager}}{\mu_A \text{ Debye}}\right)_{x=1} = \sqrt{\frac{\gamma_A \text{ Debye}}{\gamma_A \text{ Onsager}}} \qquad (10)$$

$$= \sqrt{1 + \frac{2\,(n_B^2 - n_A^2)\,(\varepsilon_A - 1)}{3\,\varepsilon_A\,(n_A^2 + 2)}}.$$

Abb. 4 und 5 bringen nun als Vergleich zu den Abb. 2 und 3 die nach der Onsagerschen Beziehung

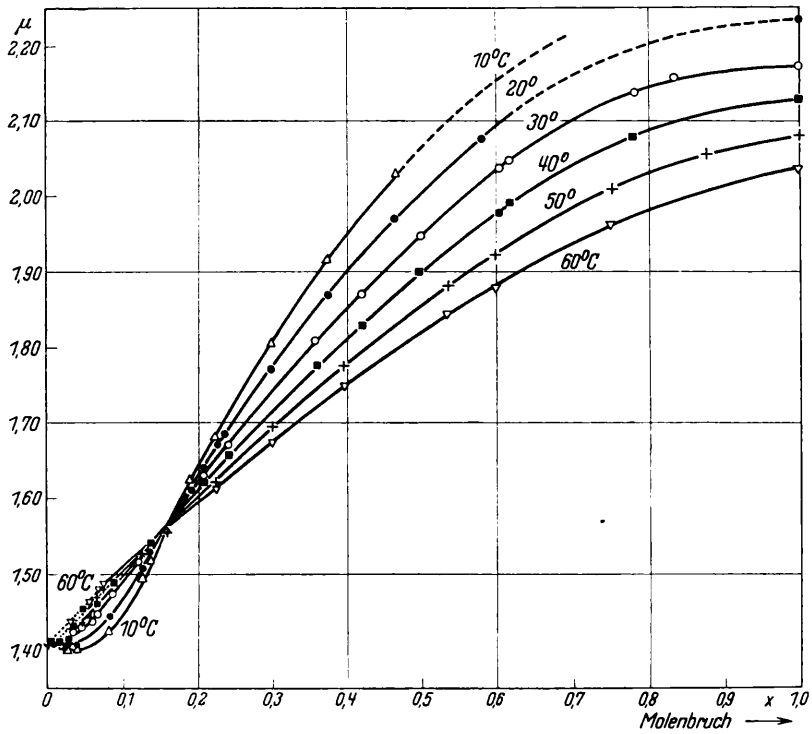


Abb. 5. Phenol-Tetrachlorkohlenstoff. Dipolmoment nach Onsager ($\times 10^{-18}$ e. s. E.).

berechneten Dipolmomente. Das bisherige Charakteristikum eines assoziierenden Stoffes — nämlich ein gut ausgeprägtes Maximum bei mittleren Konzentrationen — wird also nach Onsager durch einen monotonen Anstieg des Dipols in diesem Konzentrationsbereich bis zu einem Endwert von etwa dem 1.6-fachen Moment des monomeren Moleküls ersetzt, während das Minimum zwar bei tiefen Temperaturen noch vorhanden ist, bei höheren Temperaturen ($> 30°$ C) aber verschwindet.

Es gelang nun bisher nicht, den Verlauf dieser Dipolmomentkurven durch einen Assoziationsmechanismus befriedigend zu deuten. Abgesehen davon, daß bei den uns bekannt gewordenen Analysen die Polarisationskurven noch nach der DCM-Beziehung ausgewertet wurden, lagen ihnen auch viel zu spezielle und willkürliche Hypothesen zugrunde. Man bevorzugte ohne ersichtlichen Grund gewisse Zähligkeiten der Übermoleküle und ordnete ihnen willkürlich einen polaren oder unpolaren Charakter zu, ohne diese Annahmen durch zuverlässige Untersuchungen des Assoziationszustandes nach anderen, hiervon unabhängigen Methoden zu prüfen. Da sich diese Annahmen physikalisch aber bisher nicht begründen ließen, können sie nur reine Anpassungsgrößen sein, mit denen sich jeder beliebige Kurvenverlauf herauspräparieren läßt[11].

Wenn wir daher im folgenden die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes zu beschreiben versuchen, so liegen den gemachten Annahmen gerade beim System Phenol — Tetrachlorkohlenstoff Modellvorstellungen zugrunde, die durch zahlreiche spektroskopische Messungen weitgehend bestätigt werden konnten. Auf Grund dieser Ergebnisse und unter Hinweis auf die Bezeichnungen der Tab. 9 machen wir also folgende Annahmen:

1. Die Assoziation erfolge durch Aneinanderkettung der Moleküle über Wasserstoff-Sauerstoffbrücken zu Übermolekülen[12]. Diese Übermoleküle weisen eine von Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur abhängige mittlere Kettenlänge f (Zähligkeit) auf. Handelt es sich bei der Assozia-

[11] Als Beispiel hierfür sei die Arbeit von Dunken, Judenberg u. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 43 [1941], genannt. Hierin wird (auf S. 58) beim System Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff ganz willkürlich mit nur 1- und 10-zähligen polaren Molekülen gerechnet, und beim System Äthanol-Cyclohexan wird angenommen, daß an polaren Molekülen nur 3- und 5-zählige vorhanden sind.

[12] Im Einklang hiermit stehen Röntgenstrukturanalysen, s. G. G. Harvey, J. chem. Physics **7**, 878 [1939]; W. H. Zachariasen, ebenda **3**, 158 [1935], und H. Jagodzinski, Z. Naturforschg. **2a**, 465 [1947].

Gesamtzahl der aus Einwage und Formelgewicht bestimmbaren Teilchen	N_0	$= \Sigma n A_n + B$
Gesamtzahl der für die Polarisation wirksamen Teilchen	N	$= \Sigma A_n + B$
Molenbrüche der Lösung aus Einwage bestimmbar	x_A	$= \Sigma n A_n / N_0$
	x_B	$= B / N_0$
Mittlere Zähligkeit des Assoziatgemisches	f	$= \Sigma n A_n / \Sigma A_n$
Bruchteil der Einermoleküle im Gemisch	a	$= A_1 / x_A N_0$
Dipolmoment des Einermoleküls	μ_0	
Dipolmoment des Einzelgliedes der n-gliedrigen Assoziationskette mit dem Gesamtmoment μ_n	μ_a	
Gemessenes Dipolmoment beim Molenbruch x	μ_x^2	$= \Sigma \mu_n^2 A_n / \Sigma n A_n$
Winkel des Dipolvektors mit der OR-Bindung	ψ	
Valenzwinkel des Moleküls ROH	φ	

Tab. 9.

tion um n beliebig wiederholbare Schritte, so kann beim Massenwirkungsgesetz $A_n = k_n A_1^n$ (A_n = Anzahl der n-fachen Übermoleküle im Gemisch) mit hinreichender Erfüllung der Grenzbeziehung $k_n \quad k^{n-1}$ gerechnet werden, und es gilt dann

$$a f^2 = 1; \quad f(f-1) = k N_0 x_A. \qquad (11)$$

Diese Beziehungen sind wiederholt geprüft worden und beim System Phenol-CCl_4 gut erfüllt[13].

Direkte spektroskopische Messungen von α und f liegen z. B. hier vor für die Temperaturen 20°, 30°, 40° und 50° C, allerdings nur bis zum Molenbruch $x_A \sim 0{,}3$ (~ 3 Mol/l), da oberhalb dieser Konzentration die Messungen unsicher werden ($\alpha < 10\%$). Dieses Zahlenmaterial ($1 - V\alpha = 1 - 1/f$) ist zusammen mit den k-Werten und den (extrapolierten) Zähligkeiten des reinen Phenols in den Tab. 2—5 ebenfalls aufgenommen und zur Auswertung der Kurven herangezogen worden.

2. Das Dipolmoment jedes Übermoleküls setzt sich vektoriell aus denjenigen der Einzelmoleküle zusammen, wobei sowohl eine gewisse Drehbarkeit der Kette um die O-(H)-O-Brücke wie auch eine Veränderung des OH-Bindungsmoments durch die Assoziation zu berücksichtigen ist.

Wir behandeln zwei Grenzfälle:

[13] K. Kempter u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 229 [1940].

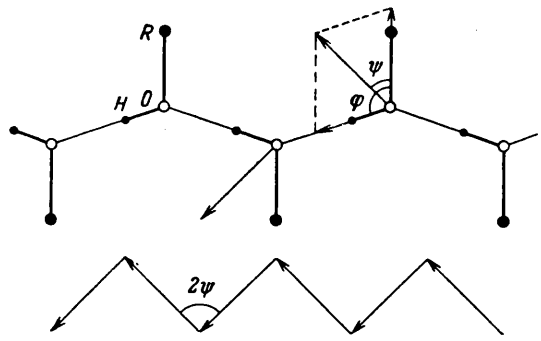


Abb. 6. Assoziationskette.

a) Die starre Kette. Erfolgt die Aneinanderreihung in einer Ebene mit jeweiliger „*trans*"-Lage aufeinanderfolgender R-Gruppen (s. Abb. 6), und ist das Moment des Einzelgliedes μ_a, so ist das Gesamtmoment (-Quadrat) der n-gliedrigen Kette bei einer geraden Gliederzahl

$$\mu_n^2 = n^2 \sin^2\psi\, \mu_a^2, \qquad (12a)$$

($n = 2.4.6\ldots$), bei einer ungeraden Gliederzahl hingegen

$$\mu_n^2 = (n^2 \sin^2\psi + \cos^2\psi)\, \mu_a^2 \qquad (12b)$$

($n = 3.5.7\ldots$); Summation über alle Komplexe unter Benutzung der Assoziationsbeziehungen [Gl. (11)] liefert dann

$$\mu_x^2 = \mu_0^2 + 2\sin^2\psi\,(f-1)\left(1 - \frac{\operatorname{cotg}^2\psi}{2f-1}\right)\mu_a^2 + (1 - 1/f^2)(\mu_0^2 - \mu_a^2) \qquad (13)$$

$$\sim \mu_0^2 + 2\sin^2\psi\,(f-1)\left(\frac{2f - \mu_0^2/\mu_a^2 \sin^2\psi}{2f-1}\right)\mu_a^2.$$

Vernachlässigt wurde ein kleines additives Glied:

$$(\mu_0^2 - \mu_a^2)(f-1)^2/f^2(2f-1) < (\mu_0^2 - \mu_a^2)\ 11.$$

b) Die frei drehbare Kette. Einen oberen Grenzwert des Gesamtmomentes erhalten wir, wenn wir die O-H-O-H-Kette gestreckt, also einen Valenzwinkel von 90° annehmen, was genähert zutreffen dürfte. Für diesen Fall ist bei völlig freier Drehbarkeit, d. h. bei keinerlei Bevorzugung von *cis*- oder *trans*-Stellungen der Kettenglieder R,

$$\mu_n^2 = (n^2 \sin^2\psi + n)\, \mu_a^2; \qquad (14)$$

die Summierung liefert hier ein lineares Anwachsen mit der mittleren Gliedzahl f:

$$\mu_x^2 = \mu_0^2 + 2\sin^2\psi\,(f-1)\,\mu_a^2 . \qquad (15)$$

Eine Faltung der Kette ($\varphi \neq 90°$) ist rechnerisch schwer zu behandeln, sie dürfte den Wert herabsetzen. Jedenfalls stellt aber in Gl. (13) das Glied $\mathrm{cotg}^2\psi/(2f-1)$ den Anteil der behinderten Rotation am Gesamtmoment dar. Trägt man nun die gemessenen Momentwerte als Funktion von $f-1$ auf, so findet man bei *gleichem* $f-1$, also bei gleicher Assoziation, immer noch ein Ansteigen des Momentes mit der Temperatur, leicht deutbar jedoch durch das Anwachsen der freien Drehbarkeit. Wir wollen dieses Verhalten in Gl. (13) dadurch berücksichtigen, daß wir statt $(\mu_0^2/\mu_a^2\sin^2\psi - 1)$ ein temperaturabhängiges Glied a_T einsetzen, welches für $T=\infty$ verschwindet und für $T=0$ die Beziehung der starren Kette $a_0 = (\mu_0^2/\mu_a^2\sin^2\psi - 1)$ ergibt. Wir setzen daher $(\mu_0^2/\mu_a^2\sin^2\psi - 1)_T^2 = a_T^2 = a_0^2[1-\exp(-Q_r/RT)]$ und fassen dabei Q_r als ein Maß für die *cis-trans*-„Umklappenergie" der Kettenglieder auf. Mit der weiteren, zweckmäßigen Abkürzung $\mu_a^2\sin^2\psi = b^2\mu_0^2$ erhält man an Stelle von Gl. (13) eine Beziehung

$$\mu_x^2 = \mu_0^2\left[1 + 2b^2(f-1)\left(1 - \frac{a_T^2}{2f-1}\right)\right], \qquad (16)$$

die μ_x mit μ_0 und f nur durch *zwei*, der direkten Messung nicht zugänglichen Anpassungskonstanten b und a_T verknüpft. Zu ihrer Bestimmung werden am zweckmäßigsten das Minimum der Dipolwerte, ferner der Schnittpunkt der Isothermen und die Werte des reinen Stoffes ($x_A = 1$) verwendet.

Minimum: Für $a_T < 1$ hat Gl. (16) bei $2f-1 = a_T$ bzw. $4kN_0x_A = a_T^2 - 1$ ein physikalisch realisierbares Minimum vom Betrage

$$\mu_x^2 = \mu_0^2[1 - b^2(a_T - 1)^2] . \qquad (17)$$

Im vorliegenden Falle verschwindet dieses Minimum etwa bei der Isotherme zwischen 30° und 40° C (s. Abb. 4), d. h. für diese Temperatur wird $a_T \approx 1$.

Isothermenschnittpunkt: Der Temperaturkoeffizient des gemessenen Dipolmoments $d\mu_x^2/dT$ verschwindet dann, wenn die durch Temperaturanstieg bedingte Moment-*Verringerung* infolge von Entassoziation durch die *Erhöhung* infolge Zunahme der Drehbarkeit der Kette gerade kompensiert wird. Gemäß der Reaktionsisochore für die Assoziation (Q_a = Assoziationswärme)

$$(2 - 1/f)\frac{d\ln(f-1)}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2} \qquad (18)$$

ist der Temperaturkoeffizient des gemessenen Dipolmomentes gegeben durch

$$RT^2(2f - 1 - a_T^2)\frac{d\ln(\mu_x^2 - \mu_0^2)}{dT} = -f\left[1 - \frac{a_T^2}{(2f-1)^2}\right]Q_a + (a_0^2 - a_T^2)\,Q_r . \qquad (19)$$

Assoziationsenergie: Ermittelt man nun aus den Schnittpunktskoordinaten der Isothermen ($\mu_x \sim 1.56$ und $x_A \sim 0{,}16$) den Betrag $f_0 Q_a \sim (a_0^2 - a_T^2)\cdot Q_r \approx 2Q_a$ und wendet dann Gl. (19) auf reines Phenol an, so erhält man für den Temperaturkoeffizienten seines Momentes

$$RT^2\frac{d\ln(\mu_x^2 - \mu_0^2)}{dT} = -\frac{(f_x - f_0)}{2f_x - 1 - a_T^2}\cdot\left[1 + \frac{a_T^2}{4(f_x-1)(f_0-1)}\right]Q_a \sim -0{,}36\,Q_a . \qquad (20)$$

Aus den Beobachtungen ergibt sich so für die Assoziationswärme als Durchschnittswert $Q_a \sim 4{,}3 \pm 0{,}2$ Kcal/Mol, während man bei den spektroskopischen Messungen für Phenol in CCl_4 4,35 Kcal/Mol findet. Die Übereinstimmung dürfte voll befriedigend sein.

OH-Bindungsmoment: a_0 und Q_r lassen sich [ohne Überbeanspruchung der Formel (16)] nicht mit Sicherheit bestimmen, für b^2 findet man jedoch als Mittelwert aus vier Isothermen $\sim 0{,}22$. Nun steht aber μ_a mit dem Valenzwinkel und dem Bindungsmoment μ_{OH} der OH-Brückenbildung in der einfachen Beziehung (s. Abb. 6)

$$b\mu_0 = \mu_a\sin\psi = \mu_{OH}\sin\varphi . \qquad (21)$$

Da aber der Valenzwinkel sicherlich nicht größer als 120° sein dürfte, vermutlich bei etwa 100 bis 110° liegt, so läßt sich das OH-Bindungsmoment im Assoziat zwischen zwei Grenzwerten ($\sin 120°$ und $\sin 90°$) einschließen:

$$0{,}66 < \mu_{OH} < 0{,}76\ \mathrm{D} , \qquad (22)$$

mit dem wahrscheinlichen Wert von $\sim 0{,}68 \pm 0{,}03$ D. Spektroskopische Messungen an der Bande des nichtassoziierten Phenols haben nun ein OH-Bindungsmoment von etwa 1,3 D ergeben [14], während die Assoziationsbande eine mehr als 50% schwächere Totalabsorption aufweist, ganz im Einklang mit obigem Befund, wonach sich das OH-Moment durch die Assoziation nicht unwesentlich erniedrigt hat.

Eine weitere Diskussion der beiden grundlegenden Beziehungen Gl. (8) und (16) soll einer Arbeit vorbehalten bleiben, die die bei Alkoholen und einigen Phenolderivaten gewonnenen Ergebnisse berücksichtigt und auch den Einfluß des Lösungsmittels untersucht.

[14] F. Oswald, Diss. Freiburg i. Br. 1949.

Eine einfache Ableitung einer Formel für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Von Franz Schytil

Aus dem Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 4a, 191—194 [1949]; eingegangen am 16. August 1948)

Aus der zweidimensionalen Debye-Verteilung der Kapillarschwingungen läßt sich bei bekannter Grenzfrequenz die Oberflächenspannung berechnen. Bei der Anwendung der Debyeschen Gedankengänge auf Flüssigkeiten ist aber der vom Festkörper abweichende Ordnungsgrad zu berücksichtigen. Dies kann dadurch erfolgen, daß an Hand eines schematisierten Flüssigkeitsmodells die Streuung der Gitterwellen an den Fehlstellen ermittelt wird.

Bereits vor längerer Zeit wurde von L. Brillouin[1] darauf hingewiesen, daß die thermische Bewegung der Moleküle einer Flüssigkeitsoberfläche durch Schwingungen, welche die Gesetze der Kapillarwellen befolgen, beschrieben werden kann. Brillouin betrachtet den Druck dieser Kapillarwellen, welcher dem von der Molekularattraktion herrührenden und in der Oberfläche liegenden Zug entgegenwirkt. Mit der Annahme, daß die gesamte, auf die molare Oberfläche bezogene Energie von 3 RT auf diesen Schwingungsvorgang verteilt ist, ergibt sich ein linearer Abfall der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient, die Eötvössche Konstante, nimmt dann den experimentell gut bestätigten Wert von 2,2 an.

Es liegt nun auch nahe, die Anzahl der möglichen Kapillarschwingungen entsprechend der Debyeschen Theorie mit den Freiheitsgraden der Oberflächenmoleküle zu verknüpfen. Um das Schwingungsspektrum zu finden, hat man nach Debye den zu betrachtenden Körper durch ein schwingendes Kontinuum zu ersetzen, dessen regelmäßige Knotenanordnung man wohl einem idealen Kristallgitter, nicht aber einer Flüssigkeit, welche ja einen geringen Ordnungsgrad aufweist, mit einiger Berechtigung zuordnen kann. Man kann aber annehmen, daß der flüssige Zustand dadurch zustandekommt, daß aus einem idealen Gitter einzelne Gitterpartikel entfernt und an anderen Stellen wieder angelagert worden sind. Die Berücksichtigung der Streuung an den entstandenen Löchern, welche die Gitterwellen erleiden, wird dann ein Maß für den geringeren Ordnungsgrad geben. Die von den einzelnen Fehlstellen ausgehenden Streuwellen bewirken eine Phasenverschiebung der ursprünglichen Welle und ermöglichen, das gestörte vom idealen Gitter durch einen Brechungsexponenten zu unterscheiden.

1. Ansatz

Die Verteilungsfunktion der Kapillarschwingungen läßt sich nach den bekannten Abzählmethoden leicht ermitteln. Bedeutet o die Größe der betrachteten Fläche und λ_g die Grenzwellenlänge, so ergibt sich die Anzahl der möglichen Schwingungen zu

$$A(\lambda) = \pi o \frac{1}{\lambda_g^2},$$

unabhängig von der speziellen Form der Oberfläche.

[1] L. Brillouin, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 1248 [1925].

mit dem wahrscheinlichen Wert von $\sim 0{,}68 \pm 0{,}03$ D. Spektroskopische Messungen an der Bande des nichtassoziierten Phenols haben nun ein OH-Bindungsmoment von etwa 1,3 D ergeben [14], während die Assoziationsbande eine mehr als 50% schwächere Totalabsorption aufweist, ganz im Einklang mit obigem Befund, wonach sich das OH-Moment durch die Assoziation nicht unwesentlich erniedrigt hat.

Eine weitere Diskussion der beiden grundlegenden Beziehungen Gl. (8) und (16) soll einer Arbeit vorbehalten bleiben, die die bei Alkoholen und einigen Phenolderivaten gewonnenen Ergebnisse berücksichtigt und auch den Einfluß des Lösungsmittels untersucht.

[14] F. Oswald, Diss. Freiburg i. Br. 1949.

Eine einfache Ableitung einer Formel für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Von Franz Schytil

Aus dem Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 4a, 191–194 [1949]; eingegangen am 16. August 1948)

Aus der zweidimensionalen Debye-Verteilung der Kapillarschwingungen läßt sich bei bekannter Grenzfrequenz die Oberflächenspannung berechnen. Bei der Anwendung der Debyeschen Gedankengänge auf Flüssigkeiten ist aber der vom Festkörper abweichende Ordnungsgrad zu berücksichtigen. Dies kann dadurch erfolgen, daß an Hand eines schematisierten Flüssigkeitsmodells die Streuung der Gitterwellen an den Fehlstellen ermittelt wird.

Bereits vor längerer Zeit wurde von L. Brillouin[1] darauf hingewiesen, daß die thermische Bewegung der Moleküle einer Flüssigkeitsoberfläche durch Schwingungen, welche die Gesetze der Kapillarwellen befolgen, beschrieben werden kann. Brillouin betrachtet den Druck dieser Kapillarwellen, welcher dem von der Molekularattraktion herrührenden und in der Oberfläche liegenden Zug entgegenwirkt. Mit der Annahme, daß die gesamte, auf die molare Oberfläche bezogene Energie von 3 RT auf diesen Schwingungsvorgang verteilt ist, ergibt sich ein linearer Abfall der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient, die Eötvössche Konstante, nimmt dann den experimentell gut bestätigten Wert von 2,2 an.

Es liegt nun auch nahe, die Anzahl der möglichen Kapillarschwingungen entsprechend der Debyeschen Theorie mit den Freiheitsgraden der Oberflächenmoleküle zu verknüpfen. Um das Schwingungsspektrum zu finden, hat man nach Debye den zu betrachtenden Körper durch ein schwingendes Kontinuum zu ersetzen, dessen regelmäßige Knotenanordnung man wohl einem idealen Kristallgitter, nicht aber einer Flüssigkeit, welche ja einen geringen Ordnungsgrad aufweist, mit einiger Berechtigung zuordnen kann. Man kann aber annehmen, daß der flüssige Zustand dadurch zustandekommt, daß aus einem idealen Gitter einzelne Gitterpartikel entfernt und an anderen Stellen wieder angelagert worden sind. Die Berücksichtigung der Streuung an den entstandenen Löchern, welche die Gitterwellen erleiden, wird dann ein Maß für den geringeren Ordnungsgrad geben. Die von den einzelnen Fehlstellen ausgehenden Streuwellen bewirken eine Phasenverschiebung der ursprünglichen Welle und ermöglichen, das gestörte vom idealen Gitter durch einen Brechungsexponenten zu unterscheiden.

1. Ansatz

Die Verteilungsfunktion der Kapillarschwingungen läßt sich nach den bekannten Abzählmethoden leicht ermitteln. Bedeutet o die Größe der betrachteten Fläche und λ_g die Grenzwellenlänge, so ergibt sich die Anzahl der möglichen Schwingungen zu

$$A(\lambda) = \pi o \frac{1}{\lambda_g^2},$$

unabhängig von der speziellen Form der Oberfläche.

[1] L. Brillouin, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 1248 [1925].

Die Kapillarschwingungen entstehen aus einer Komponente normal zur Oberfläche und einer solchen, welche in die Oberfläche selbst fällt. Ordnet man demgemäß jeder einzelnen Kapillarschwingung 2 Freiheitsgrade zu, so lautet die Debyesche Bedingung für die Grenzwellenlänge:

$$3 N_L = 2 \pi O \frac{1}{\lambda_g^2}, \qquad (1)$$

wobei O die molare Oberfläche bedeutet. An Stelle der Wellenlänge kann man nun die Geschwindig-

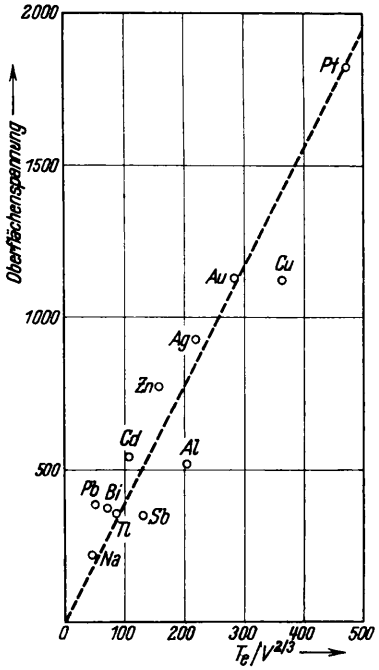


Abb. 1. Prüfung der Beziehung $\sigma \sim T_e/V^{2/3}$ bei einigen Metallen.

keit im ungestörten Kontinuum c, den Brechungsexponenten n und die Frequenz ν einsetzen. Vorausgesetzt, daß man das die Flüssigkeit repräsentierende Kontinuum als nicht kompressibel und reibungsfrei ansehen kann, ergibt sich für die Geschwindigkeit[2]

$$c = \left(\frac{2 \pi \sigma r}{\varrho_{fl} + \varrho_{gas}} \right)^{1/3}.$$

Unter diesen Voraussetzungen verläuft der Schwingungsvorgang auch isotherm, und σ stellt die aus der freien Oberflächenenergie abzuleitende Oberflächenspannung dar. ϱ_{fl} ist die Flüssigkeitsdichte und ϱ_{gas} die Dichte der über der Oberfläche liegenden Atmosphäre. Da sich die folgenden Betrachtungen stets auf niedrige Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes beschränken, wird ϱ_{gas} gegenüber ϱ_{fl} vernachlässigbar.

In (1) eingesetzt ergibt sich dann, wenn man an Stelle von $O^{3/2} N_L^{1/2}$ das Molvolumen V setzt und beachtet, daß $V \varrho_{fl}$ gleich dem Molgewicht M ist

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \pi}{27} \frac{M}{N_L}} \nu_g^2 n^3. \qquad (2)$$

Dieser bemerkenswert einfache Ausdruck ist bereits von W. Wen-Po[3], allerdings ohne den Faktor n^3 und mit einem etwas kleineren Zahlenwert der Konstanten, an Hand eines vereinfachten Gittermodells abgeleitet worden. Wen-Po hat zur Prüfung dieser Beziehung ν_g mit Hilfe der Lindemannschen Schmelzpunktsformel

$$\nu_g = f \sqrt{T_e/M}\, V^{2/3}$$

(f = Dimensionsfaktor, T_e = Schmelztemperatur) berechnet, und man findet:

$$\sigma \sim T_e/V^{2/3}.$$

Diese Beziehung ist, wie das nebenstehende Diagramm (Abb. 1) zeigt, tatsächlich bei den meisten Metallen wenigstens in groben Zügen erfüllt.

2. Berechnung des Störstelleneinflusses

Da sich eine ebene Kapillarwelle von einem Geschwindigkeitspotential

$$\Phi = Z \lambda \nu e^{kz} \cos k (c t + x)$$

($k = 2\pi/\lambda$, $-z$ = Tiefe unter der Oberfläche)

ableitet, klingen die Schwingungen nach dem Inneren der Flüssigkeit rasch ab. Daher kann man für eine angenäherte Berechnung der Störung die Löcher durch Zylinder mit der Achse parallel z senkrecht zur Oberfläche ersetzen.

Die Streuung an einem Zylinder ist für elastische Wellen von Lord Rayleigh[4] behandelt worden. Da die Rechnung für den Fall der Kapillarwellen praktisch identisch ist, braucht hier lediglich auf die Randbedingungen eingegangen zu werden. Nach Lord Rayleigh wird das

[2] Vgl. z. B. A. Gyemant, Hb. Physik, Bd. VII [1927].
[3] W. Wen-Po, Philos. Mag. J. Sci. **23**, 33 [1937].
[4] Lord Rayleigh, Theory of Sound, London 1878, § 343.

resultierende Potential in drei Anteile zerlegt. Diese lauten, unter Weglassung der Zeitabhängigkeit und nach Besselschen bzw. Hankelschen Zylinderfunktionen entwickelt (Zylinderkoordinaten r, φ, z):

$$\Phi = Z\lambda\nu e^{kz}\left[J_0(kr) + 2\sum_{m=1}^{m=\infty} i^m J_m(kr)\cos m\varphi\right],$$

$$\Phi' = Z'\lambda'\nu e^{k'z}\sum_{m=0}^{m=\infty} a_m i^m J_m(k'r)\cos m\varphi$$

$$= Z\lambda\nu e^{k'z}\sum_{m=0}^{m=\infty} a_m' i^m J_m(k'r)\cos m\varphi$$

und

$$\Phi_s = Z\lambda\nu e^{kz}\sum_{m=0}^{m=\infty} b_m H_m^{(2)}(kr)\cos m\varphi .$$

Φ entspricht der einfallenden, Φ' der im Innern des Zylinders verlaufenden Welle, dem also zunächst materielle Eigenschaften zugeschrieben werden. Φ_s ist dann schließlich das Potential der Streuwelle.

Am Umfang des Zylinders mit dem Radius r_0 und der Dichte ϱ' gilt dann für $z = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial r}(\Phi + \Phi_s) = \frac{\partial\Phi'}{\partial r},$$

$$\varrho(\Phi + \Phi_s) = \varrho'\Phi' .$$

Hieraus lassen sich die Koeffizienten der Hankelschen Funktionen von Φ_s durch k, k', ϱ, ϱ' und r_0 ausdrücken. Denkt man sich nun den materiellen Zylinder durch ein Gebilde mit der Dichte Null ersetzt, nimmt also an, daß

$$\varrho' \to 0, \quad k' \to 0,$$

so ergibt sich für die Streuwelle:

$$\Phi_s = -Z\nu e^{kz}\frac{2\pi^2 r_0^2}{\lambda^{1/2}\sqrt{r}}\left(\frac{1}{2} - \cos\varphi\right)\cos\frac{2\pi}{\lambda}\cdot\left(ct - r - \frac{\lambda}{8}\right).$$

Dieses relativ einfache Ergebnis ist aber nur für den Fall, daß $\lambda \gg r_0$, zu erhalten. In unserem Fall wird aber die Grenzwellenlänge bereits mit der Größenordnung der Störstellenradien vergleichbar. Doch wird man das Resultat, da n die Rolle einer Korrekturgröße spielt, noch als angenähert gültig verwenden können.

Für den Brechungsexponenten findet man schließlich, ebenfalls analog einer Rechnung von Lord Rayleigh[5], wenn s die Anzahl der Störstellen pro Flächeneinheit ist, welche einen Querschnitt von $r_0^2\pi = q$ besitzen:

$$n = 1 - 3/2\, s\, q . \tag{3}$$

Über die Anzahl sowie über die Größe der Fehlstellen in Flüssigkeitsoberflächen ist nun allerdings nichts bekannt. Es muß daher eine Annahme getroffen werden, welche gestattet, diese Werte aus der Fehlstellenverteilung im Inneren zu ermitteln, deren Gesamtheit bei dem eingangs skizzierten Modell ja den Volumensprung zwischen Festkörper und Flüssigkeit verursachen soll. Zunächst sei wieder festgelegt, daß alle Löcher einheitliche Größe, und zwar jeweils die einer würfelförmig gedachten Elementarzelle vom Volumen V_e/N_L (der Index e soll auf den Festkörper hinweisen), haben sollen. In der Oberfläche werden dann die Fehlstellen einen Querschnitt von $(V_e/N_L)^{2/3}$ haben. Außerdem wird angenommen, daß sowohl im Innern als auch an der Oberfläche, z. B. auf N_L Gitterpunkte des ursprünglichen idealen Gitters bezogen, gleichviel Gitterplätze durch Löcher ersetzt sind. Bezeichnet man mit s_v die Anzahl derselben in der Volumeneinheit, so ist diese Bedingung unter Berücksichtigung, daß sich s bzw. s_v auf die Einheit der Oberfläche bzw. des Volumens der Flüssigkeit beziehen, folgendermaßen zu formulieren:

$$\left(s\frac{O_e}{O}\right)O_e = \left(s_v\frac{V_e}{V}\right)V_e .$$

Aus dem Volumensprung ergibt sich nun

$$s_v = \frac{1}{V}\frac{V - V_e}{V_e}N_L ,$$

und weiterhin

$$n = 1 - \frac{3}{2}\frac{V - V_e}{V}\left(\frac{V_e}{V}\right)^{1/3}. \tag{4}$$

Infolge des näherungsmäßigen Charakters der Rechnung wird man nun noch einen Schritt weitergehen können, und da V_e/V bei vielen Stoffen einen Wert um 0,9 annimmt, an Stelle von (4)

$$n = 1 - 1{,}45\frac{V - V_e}{V}$$

[5] Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. (5) **47**, 375 [1899].

schreiben können. Angenähert ergibt sich hierfür schließlich

$$n \sim (V_e/V)^{1,45}.$$

Der endgültige Ausdruck für die Oberflächenspannung lautet dann:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\pi}{27}} \frac{M}{N_L} r_g^2 \left(\frac{V_e}{V}\right)^{4,35},$$

oder

$$\sigma V^{4,35} = \text{const}. \qquad (5)$$

Dies ist aber praktisch identisch mit der empirisch gefundenen, sogenannten MacLeodschen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

$$\sigma = \text{const}' (\varrho_{fl}^4 - \varrho_{gas}^4).$$

Bei tiefen Temperaturen, wo der Dampfdruck vernachlässigbar ist, geht dieselbe nämlich in

$$\sigma V^4 = \text{const}$$

über.

Bei bekannter Frequenz der Oberflächenmoleküle wäre dann auch in (5) der Wert der Konstanten berechenbar. Da diese Kenntnis aber noch aussteht, wird man wieder die Lindemannsche Formel anwenden müssen, wobei sich ein universeller Wert des Dimensionsfaktors

$$f = \sqrt[4]{\frac{27}{2\pi}} \sqrt{\sigma \frac{V_e^{2/3} N_L}{T_e}} \left(\frac{V}{V_e}\right)^{4,35}$$

ergeben sollte. Doch ist auch zu erwarten, daß durch die im flüssigen Zustand vielfach auftretende Assoziation die Frequenz gegenüber der nach Lindemann berechneten verkleinert wird. Durchmustert man nun die nicht allzu große Zahl jener Stoffe, deren spezifische Volumina für den festen und flüssigen Zustand genügend genau bekannt sind, so findet man immerhin noch eine Anzahl von Substanzen, bei denen f befriedigend konstant wird, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

	T	σ	V	T_e	V_e	$f \cdot 10^{-12}$
Anilin	292,7	43,4	91,1	267,0	81,2	2,51
Bromoform	293,2	51	87,5	281,2	77,0	2,67
Nitrobenzol	291,2	42,6	102,2	278,9	91,0	2,55
p-Xylol	298,9	29,7	124,2	286,4	102,8	2,53
Natrium	373,2	222	24,0	370,9	23,4	2,62

Bei diesen Stoffen, deren Molekülform nicht allzu stark von der Kugelgestalt abweicht, und die somit auch ungefähr den würfelförmigen Zellen des Flüssigkeitsmodells entsprechen dürften, nimmt f also einen Wert von etwa $2{,}6 \cdot 10^{12}$ an, während für die Schwingungen im Innern $2{,}8 \cdot 10^{12}$ gelten soll. Nun hat Madelung[6] bereits ausgesprochen, daß die Oberflächenfrequenz infolge der geringeren Anzahl nächster Nachbarn kleiner als die Frequenz im Innern sein muß, so daß das gefundene Resultat auch in dieser Hinsicht durchaus plausibel ist.

[6] E. Madelung, Physik. Z. **14**, 729 [1913].

Über Eiselektrizität

Von August Becker und Ilsemarie Schaper †[1]

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4 a**, 194—198 [1949]; eingegangen am 11. August 1948)

Es wird über einen unseres Wissens neuen elektrischen Effekt berichtet, der beim Schmelzen von Eis im elektrischen Feld sich zeigt (Auftau- oder Schmelz-Effekt) und im Auftreten elektrischer Ladungen besteht, die im Gasraum durch Elektrizitätsträger fortführbar sind.

Anläßlich unserer gemeinsamen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft[2] haben wir die auffallende Beobachtung gemacht, daß sich die freie Elektrode eines mit flüssiger Luft gekühlten Kondensators, dessen andere Elektrode auf konstanter Spannung gehalten wird, nach Entfernung der Kühlung bei seiner allmählichen Erwärmung

[1] Meine langjährige treue Mitarbeiterin, die in stets unermüdlicher Einsatzbereitschaft sich an vielen meiner Untersuchungen als zuverlässige und äußerst gewissenhafte Beobachterin beteiligt hat und daneben den zahlreichen Praktikanten des Physikalischen Instituts in vielen Jahren mit bestem pädagogischen Erfolg eine wegweisende Beraterin gewesen ist, verschied am 23. Mai 1948 nach kurzer Krankheit. A. Becker.

[2] A. Becker u. I. Schaper, Z. Physik **79**, 186 [1932]; **91**, 422 [1934].

schreiben können. Angenähert ergibt sich hierfür schließlich

$$n \sim (V_e/V)^{1,45}.$$

Der endgültige Ausdruck für die Oberflächenspannung lautet dann:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\pi}{27}} \frac{M}{N_L} r_g^2 \left(\frac{V_e}{V}\right)^{4,35},$$

oder

$$\sigma V^{4,35} = \text{const}. \qquad (5)$$

Dies ist aber praktisch identisch mit der empirisch gefundenen, sogenannten MacLeodschen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

$$\sigma = \text{const}' (\varrho_{fl}^4 - \varrho_{gas}^4).$$

Bei tiefen Temperaturen, wo der Dampfdruck vernachlässigbar ist, geht dieselbe nämlich in

$$\sigma V^4 = \text{const}$$

über.

Bei bekannter Frequenz der Oberflächenmoleküle wäre dann auch in (5) der Wert der Konstanten berechenbar. Da diese Kenntnis aber noch aussteht, wird man wieder die Lindemannsche Formel anwenden müssen, wobei sich ein universeller Wert des Dimensionsfaktors

$$f = \sqrt[4]{\frac{27}{2\pi}} \sqrt{\sigma \frac{V_e^{2/3} N_L}{T_e}} \left(\frac{V}{V_e}\right)^{4,35}$$

ergeben sollte. Doch ist auch zu erwarten, daß durch die im flüssigen Zustand vielfach auftretende Assoziation die Frequenz gegenüber der nach Lindemann berechneten verkleinert wird. Durchmustert man nun die nicht allzu große Zahl jener Stoffe, deren spezifische Volumina für den festen und flüssigen Zustand genügend genau bekannt sind, so findet man immerhin noch eine Anzahl von Substanzen, bei denen f befriedigend konstant wird, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

	T	σ	V	T_e	V_e	$f \cdot 10^{-12}$
Anilin	292,7	43,4	91,1	267,0	81,2	2,51
Bromoform	293,2	51	87,5	281,2	77,0	2,67
Nitrobenzol	291,2	42,6	102,2	278,9	91,0	2,55
p-Xylol	298,9	29,7	124,2	286,4	102,8	2,53
Natrium	373,2	222	24,0	370,9	23,4	2,62

Bei diesen Stoffen, deren Molekülform nicht allzu stark von der Kugelgestalt abweicht, und die somit auch ungefähr den würfelförmigen Zellen des Flüssigkeitsmodells entsprechen dürften, nimmt f also einen Wert von etwa $2{,}6 \cdot 10^{12}$ an, während für die Schwingungen im Innern $2{,}8 \cdot 10^{12}$ gelten soll. Nun hat Madelung[6] bereits ausgesprochen, daß die Oberflächenfrequenz infolge der geringeren Anzahl nächster Nachbarn kleiner als die Frequenz im Innern sein muß, so daß das gefundene Resultat auch in dieser Hinsicht durchaus plausibel ist.

[6] E. Madelung, Physik. Z. **14**, 729 [1913].

Über Eiselektrizität

Von August Becker und Ilsemarie Schaper †[1]

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4a**, 194—198 [1949]; eingegangen am 11. August 1948)

Es wird über einen unseres Wissens neuen elektrischen Effekt berichtet, der beim Schmelzen von Eis im elektrischen Feld sich zeigt (Auftau- oder Schmelz-Effekt) und im Auftreten elektrischer Ladungen besteht, die im Gasraum durch Elektrizitätsträger fortführbar sind.

Anläßlich unserer gemeinsamen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft[2] haben wir die auffallende Beobachtung gemacht, daß sich die freie Elektrode eines mit flüssiger Luft gekühlten Kondensators, dessen andere Elektrode auf konstanter Spannung gehalten wird, nach Entfernung der Kühlung bei seiner allmählichen Erwärmung

[1] Meine langjährige treue Mitarbeiterin, die in stets unermüdlicher Einsatzbereitschaft sich an vielen meiner Untersuchungen als zuverlässige und äußerst gewissenhafte Beobachterin beteiligt hat und daneben den zahlreichen Praktikanten des Physikalischen Instituts in vielen Jahren mit bestem pädagogischen Erfolg eine wegweisende Beraterin gewesen ist, verschied am 23. Mai 1948 nach kurzer Krankheit. A. Becker.

[2] A. Becker u. I. Schaper, Z. Physik **79**, 186 [1932]; **91**, 422 [1934].

elektrisch auflädt, wenn die in ihm eingeschlossene Luft wasserdampfhaltig war. In seit 1934 durchgeführten größeren Reihen variierter Versuche haben wir feststellen können, daß keine der älteren Deutungen einer „Eiselektrizität“[3,4] in unserem Fall zutrifft, sondern daß es sich offenbar um einen mit dem Schmelzen gebildeten Eises verbundenen elektrischen Effekt handelt. Da unsere Versuche nur mit größeren Unterbrechungen verfolgt und schließlich infolge technischer Behinderung gänzlich abgebrochen werden mußten, haben wir leider nicht bis zu einer voll befriedigenden Klärung des Mechanismus der Erscheinung durchdringen können. Möge die vorliegende Mitteilung daher vor allem eine Anregung für künftige Beobachter des Phänomens sein.

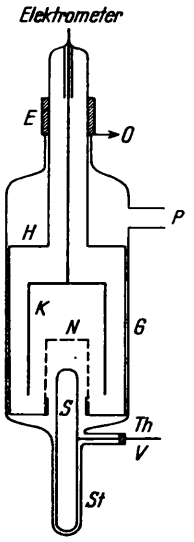


Abb. 1. Versuchsanordnung.

1. Aus der Reihe der verschiedenen Meßanordnungen, die wir im Verlauf unserer Versuche benutzt haben, sei diejenige der Abb. 1 hervorgehoben.

Einem Metallstab S steht in dem Glasgefäß G als Gegenelektrode der mit einem Quadrantenelektrometer verbundene, isoliert eingebaute Käfig K gegenüber. Derselbe ist durch die metallische Hülle H, die an einem ins Glas eingeschmolzenen Metallring E hängt und mit diesem geerdet ist, elektrostatisch geschützt. Auf H kann nach Wunsch eine Netzkappe N aufgesetzt werden. Die Glasröhre enthält im allgemeinen feuchte Luft und kann auch durch den Ansatz P hindurch bis auf die Dampfspannung des Wassers ausgepumpt, andererseits zu Vergleichszwecken auch mit völlig trockener Luft beschickt werden. Es ist hervorzuheben, daß infolge der durch den Erdungsring bewirkten Abtrennung von K von den übrigen Teilen der Anordnung keinesfalls ein Übergang von Ladungen auf K durch die festen Teile des Systems oder durch infolge Bereifung oder Wasserbeschlag etwa auftretende leitende Brücken von der spannungsführenden Elektrode her erfolgen kann. Wir haben auch streng darauf geachtet, daß diese Abtrennung nicht etwa durch einen Beschlag von E und des oberen isolierenden Teils der Anordnung gefährdet wird.

2. Enthält der Versuchsraum wasserdampfhaltige Luft, und wird der Metallstab S auf konstante Spannung V gebracht und durch Eintauchen von St in flüssige Luft oder in ein anderes Kältemittel tiefgekühlt, während der Käfig K mit dem Elektrometer enterdet ist und die Netzkappe N fehlt, so findet vornehmlich an der Kuppe von S je nach dem Wasserdampfgehalt in G mehr oder weniger kräftige Reifbildung statt, ohne daß irgendein elektrischer Effekt beobachtbar wird. Ebensowenig findet sich eine Elektrometeranzeige bei geerdetem Stab S. *Die Reifbildung hat also in keinem Fall eine beobachtbare elektrische Wirkung im Gefolge.*

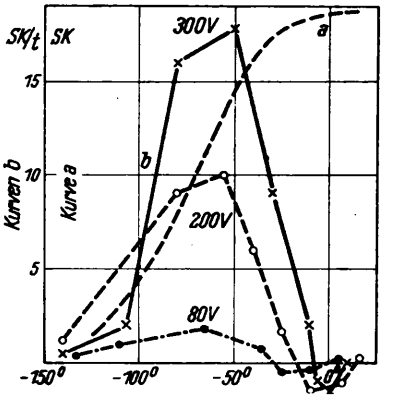


Abb. 2. Messungen ohne Netz N. Abszisse: T am Stab S.

Wird die Kühlung von St entfernt, so daß eine allmähliche Erwärmung und damit ein Verschwinden des gebildeten Reifs erfolgen kann, so findet jetzt bei an S angelegter Spannung — es sei wieder zunächst der Fall ohne Netz N betrachtet — eine mit der Zeit anwachsende und schließlich einen Endwert erreichende Aufladung des Elektrometers statt, wie dies durch die gestrichelte Kurve a der Abb. 2 veranschaulicht wird. Wird diese Aufladung nur in kurzen Intervallen mit Zwischenerdung des Elektrometers verfolgt, so erhält man entsprechend Differentialkurven nach Art der Kurven b der Abb. 2. *Die Wirkung wächst mit der Spannung*; sie fehlt völlig im feldfreien Raum. Sie ist unabhängig davon, ob der Stab während der Reifbildung geerdet war oder auf Spannung lag. Sie ist auch *unabhängig vom Vorzeichen* der für die Messung gewählten Spannung; wird während einer Versuchsreihe das Spannungsvor-

[3] Z.B. M. Faraday, Exp. Res. Electricity **2**, 2083; H. Ebert u. B. A. Hoffmann, Ann. Physik **2**, 706 [1900]; A. Stäger, Ann. Physik **76**, 49 [1925]; **77**, 225 [1925]; B. Vodar, J. Physique Radium (8) **2**, 73 [1941].

[4] Z.B. P. Gschwend, Jb. Radioaktiv. **17**, 62 [1920]; A. Gockel, Meteorol. Z. **40**, 277 [1923], u.a.m.

zeichen wiederholt gewechselt, so erhält man einen einheitlichen Kurvenzug. Die Erscheinung bleibt *qualitativ unverändert*, wenn der Versuchsraum bis zur Dampfspannung des Wassers *ausgepumpt* wird. Aussagen über die quantitative Abhängigkeit vom Luftdruck begegnen der Schwierigkeit, den Grad der ursprünglichen Bereifung, der die Erscheinung überwiegend beherrscht, genügend exakt zu reproduzieren. *Im völlig trockenen Versuchsraum*, in dem keine Reifbildung erfolgen kann, *fehlt die Erscheinung*.

Als Abszisse unserer Darstellung findet sich die Temperatur von S, wie sie durch das mit der Spannungszuführung verbundene Thermoelement Th angezeigt wird; sie bezieht sich jeweils auf die mittlere Zeit der betr. Beobachtung. Die Aufladung wächst mit der Erwärmung und verschwindet in der Gegend des Nullpunkts. Da das Maximum der Wirkung im betrachteten Fall bei erheblich unter 0° liegenden Temperaturen auftritt, so mag es gewagt erscheinen, sie überhaupt mit dem Verschwinden des Reifs bei der Erwärmung von S in Zusammenhang bringen zu wollen. Es bedarf daher besonderer Prüfung aller sonstigen Faktoren, welche vermutungsweise für die beobachtete Erscheinung verantwortlich sein könnten.

3. Da die Bildung und das nachfolgende Verschwinden des Reifs mehr oder weniger eine Veränderung des elektrischen Kraftfeldes im Versuchsraum verursacht, läßt sich vor allem an die Beteiligung einer *Influenzwirkung* auf K denken. Diese würde sich in der Weise äußern müssen, daß zunächst beim Anwachsen der Reifbildung eine Influenzierung von K im Sinne der an S angelegten Spannung erfolgt, und daß dann mit dem Abschmelzen der Eisnadeln das Zurücktreten der influenzierenden Ladung eine Umkehr der Wirkung auf K bewirkt. Demgegenüber haben wir bei der Reifbildung, wie oben bemerkt, keinen nennenswerten Influenzierungseinfluß beobachtet. Auch haben wir mit dem gleichen negativen Ergebnis die Reifbildung am Stab dadurch nachgeahmt, daß wir diesen aus Eisen wählten, welches ein Teil des Kerns eines Elektromagneten war, und an ihm Eisenfeilicht durch Einschalten des Magnetstroms sich in Kraftlinienrichtung aufrichten ließen, während S auf Spannung lag und das Elektrometer mit K isoliert war. Daß aber immerhin bei offenbar besonders kräftiger Bereifung von S die Influenzierung sich geringfügig bemerkbar machen kann, ist wohl aus der Andeutung der Ladungsumkehr der mitgeteilten Kurven b beim Erwärmungsversuch zu entnehmen. Es wird aber auch hier ersichtlich, daß diese erst nach Abklingen des Hauptvorgangs kenntlich werdende Erscheinung keine wesentliche Rolle spielt. Ihre praktisch völlige Ausschaltung zeigt die veränderte Gestalt der mit der eingefügten Netzkappe N aufgenommenen Kurven der Abb. 3, die keinerlei Zeichenwechsel mehr aufweisen. Die Gesamtwirkung ist in diesem Fall dem Kraftliniendurchgriff durch N zuzuschreiben, auf den die Art der Bereifung naturgemäß

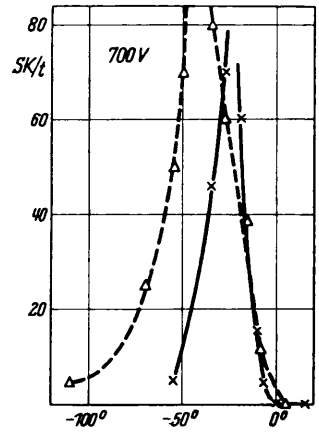


Abb. 3. Messungen mit Netz N. △ Kühlung in flüssiger Luft, × Kühlung in fester Kohlensäure.

erheblich weniger Einfluß haben kann als auf das ursprüngliche Feld.

Aus dem Vergleich der Kurven der Abb. 2 und 3 werden nun auch weitere Schlüsse über den für das beobachtete Phänomen maßgebenden Temperaturbereich ermöglicht. Die Tatsache, daß die Kurven der Abb. 3 auf ein engeres Gebiet der Thermoelement-Anzeige begrenzt sind, und daß das Maximum im Falle der Vorkühlung durch feste Kohlensäure bei erheblich höherer (dem Eis-Schmelzpunkt gut benachbarter) Temperatur liegt als bei Vorkühlung durch flüssige Luft, nötigt zu der Annahme, daß der elektrische Effekt offenbar wesentlich solchen Raumstellen zugeordnet werden kann, die in der Erwärmung gegenüber den Anzeigen des Thermoelements merklich fortgeschritten sind. Danach dürfte nichts unserer Vorstellung entgegenstehen, daß der Effekt dem Abschmelzen der gebildeten Eisnadeln auf S und, bei benutzter Netzkappe N, vielleicht auch auf N,

ferner wohl auch dem Verschwinden des Eisnebels innerhalb des Versuchsraums zuzuschreiben ist. Die Frage nach dem Mechanismus des Vorgangs bleibt dabei zunächst ungelöst. Es ist insbesondere nicht entschieden, ob die offenbar für die Überführung der Ladungen auf K unentbehrlichen Spannungsdifferenzen zugleich notwendige Vorbedingung für die Entstehung der freien Ladungen selbst sind. Man möchte diese Frage bejahen, nachdem die stets im elektrischen Feld beobachtete Auftauwirkung eine starke Zunahme mit der Stärke des Feldes und eine Unabhängigkeit vom Vorzeichen gezeigt hat.

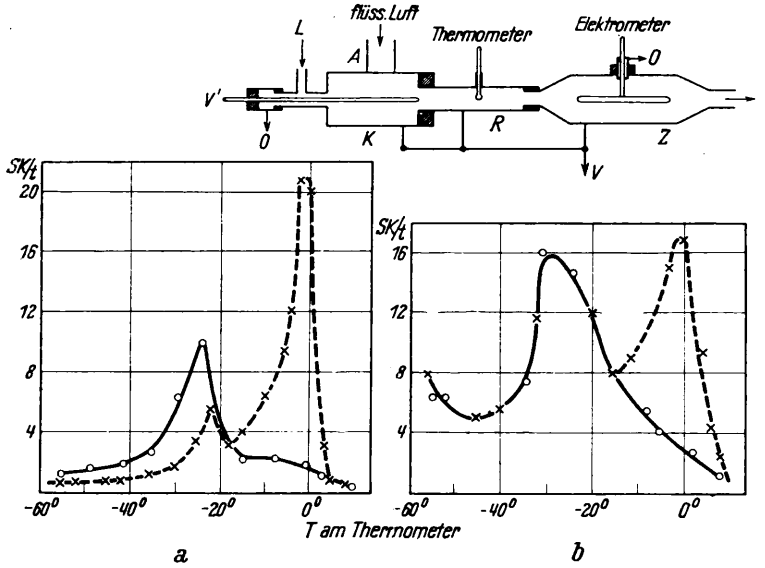


Abb. 4. Strömungsversuche. O Vorfeld V'K = 0, × Vorfeld V'K = 20 V.

4. Wir haben versucht, dem Problem dadurch näher zu kommen, daß wir ein *Strömungsverfahren* anwandten, um die Ladungsträger aus ihrem Entstehungsort zu entnehmen und danach erst zum Zweck ihrer Messung einem elektrischen Feld auszusetzen. Gleichzeitig war es dadurch möglich, nach Belieben auch den Einfluß eines Feldes im Entstehungsraum selbst zu prüfen.

Die benutzte Anordnung zeigt Abb. 4. Der Kondensatorraum K wird mit etwas Wasser beschickt und dann durch Eingießen von flüssiger Luft in den Aufsatz A tiefgekühlt. Ein bei L eingeführter, durch Quarzwolle filtrierter Luftstrom durchströmt K, eine angesetzte Metallröhre R und den zur Trägermessung dienenden Zylinderkondensator Z, dessen Innenelektrode zum Elektrometer führt. Die Lufttemperatur wird durch das in R befindliche Thermometer gemessen. Um die Kühlung möglichst auf den Raum K zu beschränken, sind die Teile R und Z durch Hartgummi gegen starke Wärmeleitung abgeschirmt. K, R und Z befinden sich ständig auf ± 500 Volt, während die Innenelektrode von K auf beliebige Spannung V' gebracht werden kann.

Unsere Beobachtungen ergaben folgendes: Wird bei gekühltem, innen bereiftem K völlig *trockene* Luft durch den Apparat geleitet, so ist in Z keine elektrische Wirkung zu finden. Ein „Zerreißeffekt", wie er in der Literatur mitgeteilt und auf ein Zerreißen von Eisnadeln durch einen Luftstrom zurückgeführt worden ist, beeinflußt also das Ergebnis unserer Versuche bei den absichtlich klein gehaltenen Strömungsgeschwindigkeiten nicht merklich. Wird dagegen *feuchte* Luft eingeführt, so treten kräftige Aufladungen in Z auf. Man wird in diesem Fall Eisnebelbildung in K mit nachfolgendem Auftauen in R und Z als Ursache der Wirkung ansehen müssen. Wird trokkene Luft eingeleitet und die Kühlung von K entfernt, so erhält man *ohne Vorfeld* in K die in Abb. 4 ausgezogenen Aufladungskurven. *Mit Vorfeld* dagegen ergeben sich die von diesen wesentlich verschiedenen, gestrichelten Kurven. Das in Abb. 4a veranschaulichte Bild gibt das bei zwei voneinander unabhängigen Versuchen beobachtete Verhalten wieder, während im Falle der Abb. 4b eine einheitliche, fortlaufende Versuchsreihe, abwechselnd mit und ohne Vorfeld, unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt worden ist. Bei tiefen Temperaturen, bis in die Gegend von ungefähr — 20°, fehlt jeder wesentliche Einfluß des Vorfelds. Wir schließen daraus, daß die unter diesen Bedingungen nachweisbaren Ladungsträger offenbar nicht im Raum K, in dem das Vorfeld wirkt, entstanden sind, was auch insofern nach unserer allgemeinen Auffassung verständlich ist, als die dort vorhandenen Temperaturen erheblich unter den vom Thermometer angezeigten liegen müssen und daher kein erhebliches Auftauen zulassen. Daß jetzt die Gesamterscheinung, verglichen mit der zunächst betrachteten Versuchsanordnung, den viel näher beim Eisschmelzpunkt liegenden Temperaturen zugeordnet ist, darf ohne Zweifel als eine direkte Stütze unserer Auffassung von einer Auftauwirkung betrachtet werden. Als Entstehungsort der durch die aus-

gezogenen Kurven nachgewiesenen Träger kommt entweder die Röhre R oder auch noch der Raum Z in Betracht, falls ursprünglich die Reifbildung bis dahin fortgeschritten war. Im letzteren Fall wäre allerdings auch durch diese Versuche nicht bewiesen, daß die Entstehung der Ladungsträger im feldfreien Raum möglich ist.

Daß oberhalb $-20°$ ein beträchtlicher Vorfeldeinfluß vorhanden ist, weist darauf hin, daß jetzt offenbar überwiegend oder nahezu ausschließlich Ladungsträger aus K zur Messung kommen. Daß die Kurven in diesem Fall bis zu kleinen positiven Temperaturwerten vorschreiten, ist nicht so auffallend, da diese Werte ja die Verhältnisse in R und nicht in K anzeigen. Es ist auch verständlich, daß der Effekt hierbei auf erhebliche Höhe ansteigen kann, da der Raum K der Ort bevorzugter Eisbildung ist. Man sollte aber erwarten, daß die aus K entweichende Trägerzahl durch das angelegte Vorfeld gegenüber der Feldfreiheit eine Verringerung erfahren müßte, während gerade das Gegenteil offensichtlich ist. Diese Tatsache, daß aus K überhaupt nur dann Träger meßbar werden, wenn sie im elektrischen Feld entstanden sind (vgl. die Ordinaten der gestrichelten und der ausgezogenen Kurven in der Nähe der Abszisse $0°$), ist zweifellos eine erste eindeutige und sichere Andeutung dafür, daß *die Entstehung des* von uns nachgewiesenen *Effekts an die Gegenwart eines elektrischen Felds gebunden ist*[5]. Die Richtung des Feldes an der Oberfläche des schmelzenden Eises scheint aber ohne Bedeutung zu sein.

Wenn uns durch diese Versuche eine Einschränkung der Deutungsmöglichkeiten des Phänomens gelungen ist, so bedarf es weiterer variierter Untersuchung, um zu vollem Verständnis des Mechanismus desselben vorzuschreiten, zumal anzunehmen ist, daß es sich um einen Vorgang handelt, der nicht ausschließlich auf Eis bzw. Wasser beschränkt sein wird[6]. Es wäre noch zu prüfen, ob die Erscheinung an einer glatten Eisoberfläche überhaupt auftritt, oder ob die Gestalt der Oberfläche (Eisnadeln, Eisnebel), und dann etwa deren Influenzierung eine Rolle spielt, nachdem wir eine solche bisher nur bezüglich ihres direkten Einflusses auf die Auffangelektrode als unwesentlich festgestellt haben. Dann bliebe immer noch die Bedeutung des Übergangs der influenzierten Teilchen in Tröpfchenform zu klären. Die etwaige Notwendigkeit einer solchen Fragestellung würde allerdings das Interesse an der Erscheinung vielleicht mehr nach der praktischen Seite hin verschieben.

[5] Bei meteorologischen Vorgängen solcher Art würde ein vorhandenes atmosphärisches Spannungsgefälle die Rolle des elektrischen Felds übernehmen.

[6] Unsere nächstliegende Absicht, die Erscheinung okular in einem Eisnebel zu verfolgen, wie er beispielsweise beim Eingießen von flüssiger Luft in einen mit Wasser beschickten Raum erhältlich ist, konnten wir leider nicht mehr verwirklichen.

Zur Elektronenoptik des Betatrons

Von Erich Schwartz*

(Z. Naturforschg. 4a, 198—204 [1949]; eingegangen am 19. August 1948)

Es werden die Bahnkurven im Betatron ermittelt, indem ein divergent in die Entladungsbahn eintretendes Elektronenstrahlbüschel zugrundegelegt wird. Das Magnetfeld wird als konstant angesehen; die Untersuchung bezieht sich auf die Bahnkurvengestalt bei den ersten Umläufen, die für die Elektronenbeladung des Betatrons besonders wichtig sind. Es ergibt sich, daß ein um so längeres Zeitintervall für den Einschuß von Elektronen verfügbar ist, je höher deren Voltgeschwindigkeit ist und je flacher das Magnetfeld innerhalb der Entladungsbahn nach außen hin abklingt. Die Einschußintervalle liegen bei 500-periodigem Erregerstrom ohne Vormagnetisierung in der Größenordnung von 0,01 bis 0,1 Mikrosekunden; sie erreichen die Größenordnung einer Mikrosekunde beim Betrieb mit Gleichkomponente. Die nutzbaren Divergenzwinkel der Elektronenstrahlen schwanken während des Einschußintervalles zwischen Null und einem Maximalwert. Die Maximaldivergenz beträgt etwa $5°$. Sie wird größer, wenn das Feld flacher absinkt, und ist unabhängig von der Einschußenergie, während die verwertbare Stromstärke mit der Einschußenergie wächst.

Über die Stabilität der Bahnkurven beim Betatron liegt eine Reihe älterer Arbeiten vor. Schon Wideröe[1] hat die Bedingung ermittelt, die auf der Entladungsbahn erfüllt sein muß, damit die zeitlich anwachsende Elektronengeschwindigkeit und das zeitlich anwachsende magnetische

[1] R. Wideröe, Arch. Elektrotechn. 21, 387 [1928].

* Z. Zt. (24a) Hamburg-Langenhorn 1, Höpen 21.

gezogenen Kurven nachgewiesenen Träger kommt entweder die Röhre R oder auch noch der Raum Z in Betracht, falls ursprünglich die Reifbildung bis dahin fortgeschritten war. Im letzteren Fall wäre allerdings auch durch diese Versuche nicht bewiesen, daß die Entstehung der Ladungsträger im feldfreien Raum möglich ist.

Daß oberhalb $-20°$ ein beträchtlicher Vorfeldeinfluß vorhanden ist, weist darauf hin, daß jetzt offenbar überwiegend oder nahezu ausschließlich Ladungsträger aus K zur Messung kommen. Daß die Kurven in diesem Fall bis zu kleinen positiven Temperaturwerten vorschreiten, ist nicht so auffallend, da diese Werte ja die Verhältnisse in R und nicht in K anzeigen. Es ist auch verständlich, daß der Effekt hierbei auf erhebliche Höhe ansteigen kann, da der Raum K der Ort bevorzugter Eisbildung ist. Man sollte aber erwarten, daß die aus K entweichende Trägerzahl durch das angelegte Vorfeld gegenüber der Feldfreiheit eine Verringerung erfahren müßte, während gerade das Gegenteil offensichtlich ist. Diese Tatsache, daß aus K überhaupt nur dann Träger meßbar werden, wenn sie im elektrischen Feld entstanden sind (vgl. die Ordinaten der gestrichelten und der ausgezogenen Kurven in der Nähe der Abszisse $0°$), ist zweifellos eine erste eindeutige und sichere Andeutung dafür, daß *die Entstehung des* von uns nachgewiesenen *Effekts an die Gegenwart eines elektrischen Felds gebunden ist*[5]. Die Richtung des Feldes an der Oberfläche des schmelzenden Eises scheint aber ohne Bedeutung zu sein.

Wenn uns durch diese Versuche eine Einschränkung der Deutungsmöglichkeiten des Phänomens gelungen ist, so bedarf es weiterer variierter Untersuchung, um zu vollem Verständnis des Mechanismus desselben vorzuschreiten, zumal anzunehmen ist, daß es sich um einen Vorgang handelt, der nicht ausschließlich auf Eis bzw. Wasser beschränkt sein wird[6]. Es wäre noch zu prüfen, ob die Erscheinung an einer glatten Eisoberfläche überhaupt auftritt, oder ob die Gestalt der Oberfläche (Eisnadeln, Eisnebel), und dann etwa deren Influenzierung eine Rolle spielt, nachdem wir eine solche bisher nur bezüglich ihres direkten Einflusses auf die Auffangelektrode als unwesentlich festgestellt haben. Dann bliebe immer noch die Bedeutung des Übergangs der influenzierten Teilchen in Tröpfchenform zu klären. Die etwaige Notwendigkeit einer solchen Fragestellung würde allerdings das Interesse an der Erscheinung vielleicht mehr nach der praktischen Seite hin verschieben.

[5] Bei meteorologischen Vorgängen solcher Art würde ein vorhandenes atmosphärisches Spannungsgefälle die Rolle des elektrischen Felds übernehmen.

[6] Unsere nächstliegende Absicht, die Erscheinung okular in einem Eisnebel zu verfolgen, wie er beispielsweise beim Eingießen von flüssiger Luft in einen mit Wasser beschickten Raum erhältlich ist, konnten wir leider nicht mehr verwirklichen.

Zur Elektronenoptik des Betatrons

Von ERICH SCHWARTZ*

(Z. Naturforschg. **4 a**, 198—204 [1949]; eingegangen am 19. August 1948)

Es werden die Bahnkurven im Betatron ermittelt, indem ein divergent in die Entladungsbahn eintretendes Elektronenstrahlbüschel zugrundegelegt wird. Das Magnetfeld wird als konstant angesehen; die Untersuchung bezieht sich auf die Bahnkurvengestalt bei den ersten Umläufen, die für die Elektronenbeladung des Betatrons besonders wichtig sind. Es ergibt sich, daß ein um so längeres Zeitintervall für den Einschuß von Elektronen verfügbar ist, je höher deren Voltgeschwindigkeit ist und je flacher das Magnetfeld innerhalb der Entladungsbahn nach außen hin abklingt. Die Einschußintervalle liegen bei 500-periodigem Erregerstrom ohne Vormagnetisierung in der Größenordnung von 0,01 bis 0,1 Mikrosekunden; sie erreichen die Größenordnung einer Mikrosekunde beim Betrieb mit Gleichkomponente. Die nutzbaren Divergenzwinkel der Elektronenstrahlen schwanken während des Einschußintervalles zwischen Null und einem Maximalwert. Die Maximaldivergenz beträgt etwa $5°$. Sie wird größer, wenn das Feld flacher absinkt, und ist unabhängig von der Einschußenergie, während die verwertbare Stromstärke mit der Einschußenergie wächst.

Über die Stabilität der Bahnkurven beim Betatron liegt eine Reihe älterer Arbeiten vor. Schon Wideröe[1] hat die Bedingung ermittelt, die auf der Entladungsbahn erfüllt sein muß, damit die zeitlich anwachsende Elektronengeschwindigkeit und das zeitlich anwachsende magnetische

[1] R. Wideröe, Arch. Elektrotechn. **21**, 387 [1928].

* Z. Zt. (24a) Hamburg-Langenhorn 1, Höpen 21.

Führungsfeld so abgeglichen sind, daß der Radius der Entladungsbahn während des gesamten Beschleunigungsintervalles konstant bleibt. Es handelt sich um die sogenannte Zwei/Eins-Bedingung, die aussagt, daß der Mittelwert der magnetischen Induktionsfeldstärke im Inneren der Bahn zweimal so groß sein muß wie die magnetische Lenkfeldstärke auf der Bahn. Diese Bedingung gilt im allgemeinen nur auf einer Kreisbahn, dem Gleichgewichtskreis; und wenn die Entladungselektronen eine Zone von endlichem Querschnitt in seiner Umgebung ausfüllen, so müssen Kräfte vorhanden sein, um die vom Gleichgewichtskreis abweichenden Elektronen zu ihm hinzudrängen und so die gesamten Elektronenbahnen stabil zu halten. Die Bedingung für eine solche Stabilisierung stammt von Steenbeck[2], in veränderter Form von Kerst und Serber[3] und schließlich noch von Gans[4]. Alle drei Bedingungen sind einander gleichwertig und lassen sich ineinander überführen. Die anschaulichste Formulierung ist die von Kerst und Serber. Schreibt man für das achsiale Magnetfeld

$$H = H_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^n, \qquad (1)$$

wo H die Feldstärke auf einem Kreise in der Entfernung R konzentrisch um die Symmetrieachse des Betatrons darstellt, und H_0 die Feldstärke auf dem Kreise mit dem Radius R_0 ist, so ergeben sich stabilisierende Kräfte, wenn

$$0 < n < 1 .$$

Über die spezielle Form der Bahnkurven sagt die Stabilitätsbedingung nichts aus. Kerst und Serber haben in der erwähnten Arbeit eine Rechnung angestellt, die einen Ausdruck für die Bahnkurve liefert, der in voller Allgemeingültigkeit für das gesamte Beschleunigungsintervall gilt und also auch die langsame Konvergenz der Bahnkurve gegen den Gleichgewichtskreis mitumfaßt. Sie enthält also zwangsläufig die Zeit und ist verhältnismäßig unübersichtlich.

Die vorliegende elektronenoptische Untersuchung beschränkt sich auf die Bahnkurvenform bei den ersten Umläufen zu Beginn der Beschleunigung. Sie sind für das Auffüllen der Entladungsbahn mit Elektronen besonders wichtig, und für sie sollen explizite Ausdrücke angegeben werden. Die Untersuchung verzichtet aber darauf, die weitere Konvergenz der Bahnkurve gegen den Gleichgewichtskreis zu verfolgen.

Bei der Berechnung solcher Anfangsbahnen kann man den zeitlichen Anstieg des Magnetfeldes vernachlässigen. Denn er ist bei jedem einzelnen Umlauf vernachlässigbar klein gegenüber dem Wert des Magnetfeldes selbst. Wenn z. B. Elektronen mit 6000 eV in ein Betatron von 10 cm Radius hineingeschossen werden, so müssen sie eine anfängliche lenkende Feldstärke von etwa 25 Gauß vorfinden. Bei 500-periodiger Erregung und einem Betrieb ohne Gleichkomponente wächst das lenkende Feld dann pro Umlauf um etwa $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ Gauß, d. h. um weniger als 1 ‰.

Um den rechnerischen Aufwand zu beschränken, gehen wir von folgender Überlegung aus. In der Symmetrieebene des Betatrons ist die radiale Feldkomponente gleich Null. Die Kraftlinien stehen senkrecht zur Symmetrieebene, und die Bahnkurve ist eben. Für ihren Krümmungsradius gilt also in Polarkoordinaten und elektromagnetischen Einheiten (Gleichsetzen von Zentrifugalkraft und magnetischer Kraft)

$$\varrho = \frac{(R^2 + R'^2)^{3/2}}{R^2 + 2R'^2 - RR''} = \frac{m v}{e H}, \qquad R' = \frac{dR}{d\varphi} .$$

Setzt man hier den Wert für das Magnetfeld entsprechend (1) ein, so ergibt sich die Gleichung

$$\varrho = \frac{R^n v}{R_0^{n-1} v_0}, \qquad v_0 = \frac{e H_0 R_0}{m} . \qquad (2\,a)$$

Sie vereinfacht sich für den Fall des homogenen Feldes zu

$$\varrho = \frac{v}{v_0} R_0 , \qquad (2\,b)$$

und für den Fall eines Feldes, das umgekehrt proportional zum Radius abklingt, wird sie zu

$$\varrho = \frac{v}{v_0} R . \qquad (2\,c)$$

In den Formeln (2) bedeutet v_0 diejenige Elektronengeschwindigkeit, mit der ein Elektron im Felde H_0 auf dem Kreise $R = R_0$ herumlaufen würde, die also einer Kreisbewegung längs (R_0, H_0) „angepaßt" ist. Der Kreis $R = R_0$, der „Anpassungskreis", auf den wir also die Bahnkurve beziehen, kann außer dem Gleichgewichtskreis jeder beliebige, konzentrisch zu ihm verlaufende sein, wenn er nur innerhalb der Zone liegt, in der das Feld wie $(1/R)^n$ abklingt.

[2] Steenbeck, DRP 698867, angemeldet am 7. 3. 35.
[3] Kerst u. Serber, Physic. Rev. **60**, 53 [1941].
[4] R. Gans, Z. Naturforschg. **1**, 485 [1946].

Wir betrachten zunächst die Gleichung (2c) und lösen sie durch den Ansatz

$$R = R_0 e^{k\varphi} .$$

Durch Einsetzen erhalten wir dann die Lösungsbedingung

$$v = v_0 \sqrt{1+k^2} .$$

Im hyperbolisch abklingenden Feld laufen also Elektronen, die unter einem Divergenzwinkel γ mit $\operatorname{tg}\gamma = k$ gegen die Kreisbahn in das Magnetfeld eintreten, auf logarithmischen Spiralen, wenn ihre Geschwindigkeit die angegebene Abhängigkeit vom Divergenzwinkel hat.

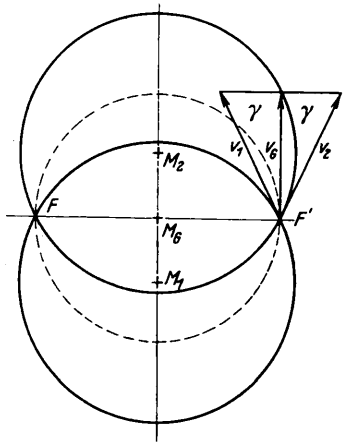


Abb. 1. Bahnkreise des divergenten Strahlenbüschels im homogenen Magnetfeld.

Wir wenden uns jetzt der Gl. (2b) zu, bei der das Magnetfeld um den Gleichgewichtskreis homogen und unabhängig vom Radius ist. Wir betrachten einen Elektronenstrahl, der wieder mit dem Divergenzwinkel γ in die Entladungszone eintritt. Für die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb des divergenten Büschels setzen wir die Lösungsbedingung wie im Falle der Gl. (2c) voraus. Als Bahnkurven ergeben sich dann entsprechend der Abb. 1 ohne weiteres die Kreise, deren Mittelpunkte auf einer Geraden liegen, und die Bahnen haben in den zwei Punkten F und F' einen Fokus. Die Gleichung dieser Kreise in Polarkoordinaten lautet:

$$R = R_0 \left[\sqrt{1 + k^2 \sin^2\varphi} + k \sin\varphi\right]$$

$$\approx R_0 \left[1 + k \sin\varphi + \frac{1}{2} k^2 \sin^2\varphi\right].$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Gl. (2b) erfüllt ist.

Im folgenden wollen wir die Bedingung $v = v_0 \sqrt{1+k^2}$ fallen lassen und uns auf den Fall schlanker Büschel und „achsennaher Strahlen" beschränken. Wir setzen also $k^2 \ll 1$. Dann vereinfacht sich die Bahnkurvengleichung im Falle des homogenen Feldes zu

$$R = R_0 (1 + k \sin\varphi) , \qquad (3\,\mathrm{b})$$

und im Falle eines Feldes, das umgekehrt proportional ist zu R, wird sie zu

$$R = R_0 e^{k\varphi} \approx R_0 (1 + k\varphi) . \qquad (3\,\mathrm{c})$$

Im allgemeinen Falle für beliebiges n, d. h. also für die Gl. (2a), muß die Lösung so beschaffen sein, daß sie beim Übergang zu den Grenzfällen n gleich Null oder Eins in die entsprechenden Lösungen (3b) bzw. (3c) übergeht. Diese Anforderung erfüllt der Näherungssatz

$$R = R_0 \left(1 + f(n)\, k \sin\frac{\varphi}{f(n)}\right).$$

Hier ist $f(n)$ eine zunächst noch unbestimmte Funktion, von der wir verlangen müssen, daß

$$f(0) = 1 , \quad f(1) = \infty .$$

Einsetzen in (2a) ergibt

$$1 + k\left(f(n) - \frac{1}{f(n)}\right) \sin\frac{\varphi}{f(n)} = 1 + k\, n f(n) \sin\frac{\varphi}{f(n)} .$$

Unser Ansatz ist also richtig, wenn

$$f(n) - \frac{1}{f(n)} = n f(n) \quad \text{oder} \quad f(n) = \sqrt{\frac{1}{1-n}} .$$

Unsere Bahnkurven haben also bei beliebigem n zwischen Null und Eins die Gleichung

$$R = R_0 \left(1 + \frac{k}{\sqrt{1-n}} \sin\sqrt{1-n}\,\varphi\right). \qquad (3\,\mathrm{a})$$

Das ergibt speziell für

$$\begin{aligned} n &= 0 && R = R_0 (1 + k \sin\varphi) , \\ n &= {}^3\!/_4 && R = R_0 (1 + 2k \sin\varphi/2) , \\ n &= {}^8\!/_9 && R = R_0 (1 + 3k \sin\varphi/3) , \\ n &= 1 && R = R_0 (1 + k\varphi) . \end{aligned}$$

Zur Veranschaulichung dient die Abb. 2. Die Abb. 2a gilt für den Fall n gleich Null, wobei für k der Wert 0,1 angenommen ist. Im Punkte P (Entfernung $R = R_0$ vom Koordinatenursprung) entspringen die beiden Elektronenstrahlen 1 und 3. Der Strahl 1 beschreibt, da er tangential zu $R = R_0$ in das Betatron eintritt,

und da seine Geschwindigkeit passend gewählt ist, den Kreis 2. Der Strahl 3 beschreibt bei der gleichen Geschwindigkeit den exzentrischen Kreis 4, den man als Sinusschwingung gegen den Kreis 2 auffassen kann. Bei P und P′ schneiden sich beide Kreise, und die Periodendauer der Sinusschwingung ist gleich der Zeit eines Umlaufes um das Betatron. Der Fall eines mit n gleich $^3/_4$ abfallenden Feldes ist in der Abb. 2b dargestellt. Der schräg austretende Strahl 3 beschreibt auch in diesem Falle eine Sinusschwingung um die Kreisbahn, deren Amplitude aber, ebenso wie die Periodendauer, doppelt so groß ist wie im Falle der Abb. 2a. Die Abb. 2c zeigt eine volle Bahnkurve für $n = {}^8/_9$.

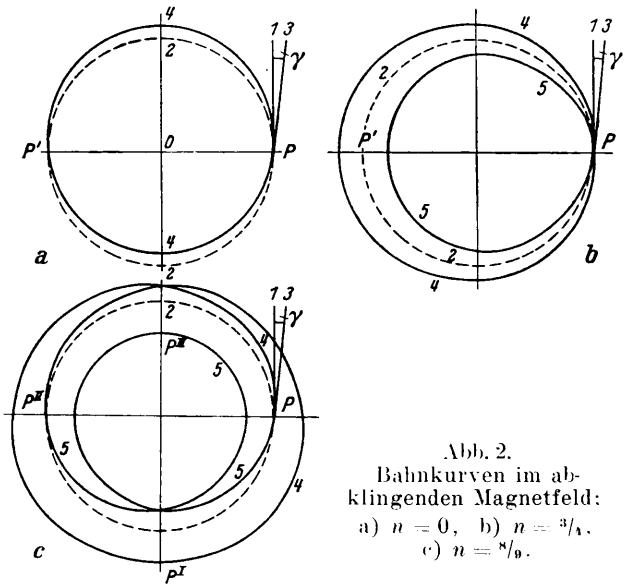


Abb. 2.
Bahnkurven im abklingenden Magnetfeld:
a) $n = 0$, b) $n = {}^3/_4$,
c) $n = {}^8/_9$.

Als wir die Lösung (3a) entwickelten, legten wir ein Elektronenstrahlbündel zugrunde, das auf einem Kreise entspringt, der der Elektronengeschwindigkeit angepaßt ist. Wenn das Büschel außerhalb oder innerhalb von $R = R_0$ startet, so muß die Lösung (3a) erweitert werden zu

$$R = R_0\left[1 + \frac{k^*}{\sqrt{1-n}} \sin \sqrt{1-n}\,(\varphi - \varphi_0)\right].$$

Hier ist die Konstante k^* nicht mehr mit dem Tangens k des Divergenzwinkels identisch. Wir bestimmen sie zusammen mit der weiteren Konstanten φ_0 aus den Anfangsbedingungen für $\varphi = 0$

$$R = R_0(1+\varepsilon),$$
$$R' = k R_0(1+\varepsilon).$$

Wir erhalten dann

$$k^* = \sqrt{k^2(1+\varepsilon)^2 + \varepsilon^2(1-n)}, \qquad (4a)$$

$$\varphi_0 = \frac{-1}{\sqrt{1-n}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\varepsilon\sqrt{1-n}}{k(1+\varepsilon)}. \qquad (4b)$$

Das liefert die allgemeine Lösung für die Bahnkurve in der Symmetrieebene

$$R = R_0\left[1 + k\frac{(1+\varepsilon)}{\sqrt{1-n}} \sin\sqrt{1-n}\,\varphi + \varepsilon\cos\sqrt{1-n}\,\varphi\right]. \qquad (3)$$

Für die Bewegung senkrecht zur Symmetrieebene des Betatrons müssen wir zunächst den Wert für die radiale Feldstärke ableiten. Sie ergibt sich daraus, daß der Rotor des magnetischen Feldes verschwindet, und aus der Rotationssymmetrie des Feldbildes. Man erhält so

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial R} = \frac{\partial \mathfrak{H}_R}{\partial z} = -n\frac{\mathfrak{H}_z}{R}.$$

Nimmt man außerdem an, daß das radiale Magnetfeld in der Nähe des Gleichgewichtskreises angenähert proportional ist zu z, so ergibt sich

$$\mathfrak{H}_R = -\frac{n}{R_0}\mathfrak{H}_{z_0} z.$$

Als Differentialgleichung für die Elektronenbewegung senkrecht zur Symmetrieebene dürfen wir näherungsweise schreiben

$$\varrho = \frac{(1+z'^2)^{3/2}}{z''} = \frac{mc}{e\mathfrak{H}_R} = -\frac{R_0^2}{nz}. \qquad (5)$$

Hier ist

$$z = z(s); \quad z' = \frac{dz}{ds}, \quad z'' = \frac{d^2z}{ds^2}; \quad s = R_0\varphi.$$

Wir lösen (5) durch

$$z = \varkappa \sin\omega s, \quad (\varkappa^2 \ll 1).$$

Das führt insgesamt zu der Näherungslösung

$$z = \frac{k R_0}{\sqrt{n}} \sin\sqrt{n}\,\varphi. \qquad (6a)$$

Wenn man die Lösung wiederum durch Verallgemeinerung der Anfangsbedingungen auf den Fall ausdehnt, daß das Büschel an einer Stelle entspringt, die zwar senkrecht über der Kreisbahn $R = R_0$ liegt, aber um Δz aus der Symmetrieebene verschoben ist, so ergibt sich

$$z = \varkappa \sin\sqrt{n}\,(\varphi - \varphi_0).$$

Für die Konstanten erhalten wir

$$z = \sqrt{\frac{k^2 R_0^2}{n} + \Delta z^2}; \qquad (7\,a)$$

$$\varphi_0 = -\frac{1}{\sqrt{n}} \arcsin \frac{\Delta z}{\sqrt{\frac{k^2 R_0^2}{n} + \Delta z^2}}, \qquad (7\,b)$$

und die Lösung lautet:

$$z = \frac{k R_0}{\sqrt{n}} \sin \sqrt{n}\,\varphi + \Delta z \cos \sqrt{n}\,\varphi\,. \qquad (6)$$

Die Gln. (3) bzw. (6) für die radiale und achsiale Bewegung gelten nicht nur für den Fall, daß n zwischen Null und Eins liegt; für den Fall $n > 1$, d. h. steil abfallendes Feld, ergibt sich für die radiale Bewegung eine wie ein hyperbolischer Sinus divergierende Kurve. Die achsiale Schwingung ist in diesem Falle besonders eng und kurzperiodig an die Symmetrieebene gebunden. Für den Fall, daß n negativ ist, ist die radiale Schwingung eng und kurzperiodig an den Gleichgewichtskreis gebunden, aber dann divergiert die achsiale Bewegung wie ein hyperbolischer Sinus.

Wir untersuchen jetzt mit den hier gewonnenen Bahnkurvengleichungen die Elektronenbeladung des Betatrons am Anfang eines Beschleunigungsintervalles. Der Radius des Gleichgewichtskreises sei 30 cm, die Zone, innerhalb derer das Feld mit dem Exponenten n abklingt, erstrecke sich von 27 bis 33 cm. Die Elektronenquelle befinde sich um 1,5 cm über dem Gleichgewichtskreis, aus der Symmetrieebene herausgehoben. Das Betatron soll sowohl mit, wie ohne Gleichstromkomponente betrieben werden, so daß also die Magnetisierung auf dem Gleichgewichtskreis entweder symmetrisch zur Null-Linie und bis zur halben Eisensättigung pendelt, oder daß sie symmetrisch zu einer konstanten Vormagnetisierung vom Werte der halben Eisensättigung pendelt, wobei dann die Scheitelwerte bei Null und bei der vollen Sättigung liegen (Abb. 3, Kurven a bzw. b).

Wenn das Strahlerzeugungssystem Elektronen fester Voltgeschwindigkeit aussendet, so ist diese der zeitlich anwachsenden Magnetfeldstärke H_G auf dem Gleichgewichtskreise nur zu einer Zeit angepaßt, die sich näherungsweise ergibt zu

$$t_1 = \frac{2}{\omega} \frac{H_G}{H_S}$$

für den Fall des Betriebes ohne Gleichkomponente, bzw. zu

$$t_2 = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{H_G}{H_S}}$$

mit Gleichkomponente. Unter der Voraussetzung, daß das Betatron mit 500 Perioden je Sekunde erregt wird, ist in den Tab. 1 und 2 für vier verschiedene Einschußenergien das Magnetfeld eingetragen, welches auf dem Gleichgewichtskreis der Elektronengeschwindigkeit angepaßt ist (Spalte 2). In den dritten Spalten sind die Zeiten eingetragen.

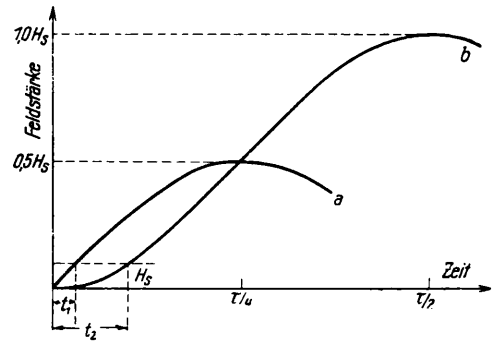


Abb. 3. Lenkfeldstärke beim Betrieb: a) ohne Gleichkomponente, b) mit Gleichkomponente.

die vom Nulldurchgang des Magnetfeldes an verstreichen, bis das jeweils angepaßte Feld erreicht ist. Das Feld bei Eisensättigung ist mit 11 000 Gauß angenommen.

Wenn nun das Magnetfeld umgekehrt proportional zum Radius abfällt, so würde auch jeder zum Gleichgewichtskreis konzentrische Kreis im gleichen Zeitpunkt zur Aufnahme der eingeschosse-

U kV	H Gauß	t 10^{-6} sec	Einschuß — Intervall 10^{-8} sec 1/3	1/2	2/3
20	16,0	0,94	6,15	4,55	3,03
40	22,7	1,31	8,7	6,45	4,3
60	28,0	1,62	10,8	8,1	5,3
80	32,7	1,90	12,7	9,5	6,3

Tab. 1. Betrieb ohne Gleichkomponente.

U kV	H Gauß	t 10^{-6} sec	Einschuß — Intervall 10^{-8} sec 1/3	1/2	2/3
20	16,0	24,5	81,5	62,0	41,0
40	22,7	28,6	100,0	75,7	50,5
60	28,0	31,9	108,0	80,5	53,7
80	32,7	34,0	114,0	87,1	60,0

Tab. 2. Betrieb mit Gleichkomponente.

nen Elektronen fähig sein. Das Zeitintervall, innerhalb dessen man Elektronen einschießen kann, wäre dann gleich Null. Durch den flachen Abfall des Magnetfeldes ergibt sich eine endliche Zeit. Abb. 4 zeigt eine Kurve a, bei der das Magnetfeld H wie $1/R$ abfällt. Mit b_1, b_2 und b_3 ist das flach abklingende, tatsächlich bestehende Feld zu verschiedenen Zeiten wiedergegeben. Man sieht, daß der Kreis $R + \Delta R$ an der Stelle 3′ zu einem früheren Zeitpunkt aufnahmefähig ist als der Gleichgewichtskreis, und entsprechend ist das Magnetfeld auf dem Kreise $R - \Delta R$ im Punkte 3

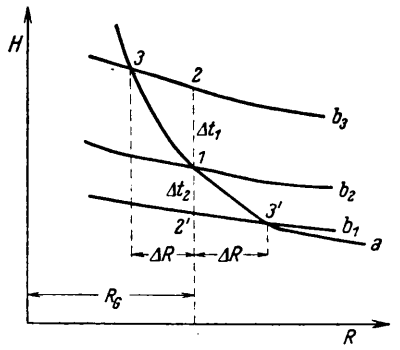


Abb. 4. Zur Bestimmung des Einschuß-Intervalls.

zu einem späteren Zeitpunkt aufnahmefähig. Das gesamte Beladungsintervall hat die Dauer

$$\Delta t = \frac{H_G}{\partial H / \partial t} (n - 1) \frac{\Delta R}{R} .$$

Sie ergibt sich, wenn man den Feldanstieg von 1 nach 3 einmal längs der Kurve a berechnet, zum anderen auf dem Wege von 1 über 2, und dann längs der Kurve b_3. Für den Betrieb ohne Gleichkomponente erhält man dann

$$\Delta t = \frac{2}{\omega} (n - 1) \frac{\Delta R}{R} \frac{H_G}{H_S} ,$$

und für den Fall mit Gleichkomponente

$$\Delta t = \frac{1}{\omega} (n - 1) \frac{\Delta R}{R} \sqrt{\frac{H_G}{H_S}} .$$

In den Tab. 1 und 2 sind in den vierten, fünften und sechsten Spalten die Einschußintervalle angegeben, falls das Magnetfeld mit den für n eingetragenen Werten abfällt. Es ist für lange Zeiten günstig, mit möglichst hoher Anfangsgeschwindigkeit in das Betatron hineinzuschießen, den Feldabfall möglichst flach zu halten und das Betatron mit Gleichkomponente zu betreiben. Bei der Berechnung der Einschußzeiten ist als maximal zulässige Abweichung des Anpassungskreises vom Gleichgewichtskreis nicht der volle Betrag von ± 3 cm zugrunde gelegt, sondern nur der halbe Wert, weil ja die Elektronenquelle ihre Elektronen nicht so an einen beliebigen Anpassungskreis heranbringen kann, daß er selbst

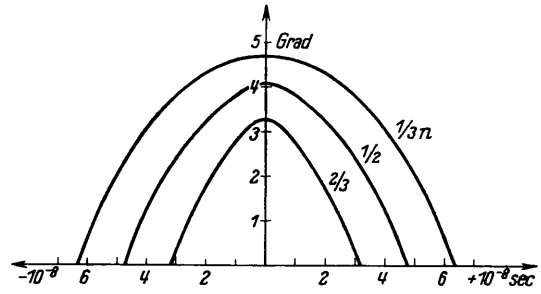


Abb. 5. Nutzbarer Strahlöffnungswinkel über dem Einschuß-Intervall. Parameter: Feldabfall, Einschuß-Energie 80 kV, Betrieb ohne Gleichkomponente.

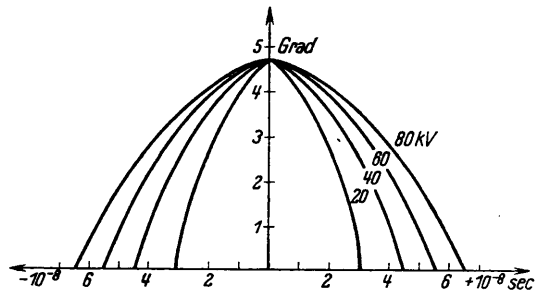


Abb. 6. Nutzbarer Strahlöffnungswinkel über dem Einschuß-Intervall. Parameter: Einschuß-Energie. Feldabfall $n = 1/3$, Betrieb ohne Gleichkomponente.

durchlaufen wird. Vielmehr ergeben sich um den jeweiligen Anpassungskreis pendelnde Bahnen, deren Amplitude mindestens gleich dem Abstand der Elektronenquelle vom jeweiligen Anpassungskreis ist. Um die extremalen Anpassungskreise mit $|\Delta R| = 1{,}5$ cm können nur die achsial aus dem Emissionskegel austretenden Elektronen pendeln, weil die divergenten Büschelelektronen zu Amplituden führen würden, die größer sind als der Abstand des Anpassungskreises vom Rand der abgeflachten Feldzone. Insofern kann zu Anfang und Ende der errechneten Einschußintervalle nur ein unendlich schlanker Strahl in das Betatron eintreten. In den übrigen Zeiten während des Einschußintervalles ist eine endliche Büscheldivergenz verwertbar; sie errechnet sich aus der Formel (4a).

In den Abb. 5 und 6 ist dieses Anwachsen und Wiederabklingen des nutzbaren Emissionskegelwinkels dargestellt. Die Abb. 5 zeigt die Kurven bei 80 kV Einschußenergie und Betrieb ohne Gleichkomponente. Kurvenparameter ist der Exponent n des Feldabfalles. Abszisse ist die Zeit während des Einschusses, wobei als Zeit Null der Moment gewählt ist, in dem die Elektronen dem Gleichgewichtskreis angepaßt sind. Abb. 6 gilt in ähnlicher Weise für den Fall, daß das Feld mit $n = 1/3$ abklingt; Parameter ist die Einschußenergie. Man sieht, daß hohe Voltgeschwindigkeiten und flache Feldabfälle günstig sind. Wenn auch im Fall der Abb. 6 der maximale Kegelwinkel unabhängig von der Einschußgeschwindigkeit ist, so ist doch zu beachten, daß bei hoher Voltgeschwindigkeit die Stromdichte pro Raumwinkeleinheit anwächst, wie aus älteren Untersuchungen über Kathodenstrahlröhren bekannt ist. Dadurch ergibt sich ein weiterer Vorteil der hohen Elektroneneinschußenergie.

Zum Schluß vermerken wir, daß die Entladungselektronen natürlich gleichzeitig achsiale Schwingungen ausführen, da ja die Elektronenquelle aus der Symmetrieebene verschoben ist. Für den Achsenstrahl ist die achsiale Amplitude um die Symmetrieebene gleich 1,5 cm, während sich für das äußerste, nutzbringend verwertbare geneigte Strahlelektron je nach Feldabfall die folgenden achsialen Amplituden ergeben:

n	1/3	1/2	2/3
Amplitude (cm)	4,5	3,35	2,5

Die absolute Energieausbeute von Leuchtstoffen bei Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen

Von Immanuel Broser, Hartmut Kallmann und Ursula Maria Martius

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 4a, 204—217 [1949]; eingegangen am 25. September 1948)

Die absolute Energieausbeute einer Reihe von Leuchtstoffen wird für den Fall der Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen quantitativ ermittelt. Als Meßgerät für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung dient ein empfindlicher Sekundärelektronenvervielfacher, dessen spektrale Empfindlichkeit mit Hilfe eines Thermoelementes ausgemessen wird. Die Energie der in den Leuchtstoffen absorbierten α- und γ-Strahlung wird im wesentlichen mittels neuer, auf der Benutzung von Leuchtstoffen selbst beruhender Methoden bestimmt, während die Eichung der Röntgenstrahlen mit Hilfe einer der üblichen Faß-Ionisationskammern erfolgt. Die Meßergebnisse lassen erkennen, daß die Absolutausbeuten der untersuchten Leucht-stoffe, die bei Anregung mit kurzwelligem Licht nicht sehr unterschiedlich sind, stark von Leuchtstoff zu Leuchtstoff variieren und zudem noch wesentlich von der Art der Anregung abhängen. Bei Anregung mit α-Teilchen weisen die Leuchtstoffe vom Typ ZnS weitaus die größten Ausbeuten auf (etwa 25%), während die untersuchten organischen Stoffe nur einen sehr kleinen Bruchteil der α-Energie in Licht umwandeln. Anders verhalten sich die Stoffe bei Anregung mit γ-Strahlung. Hier sind die auftretenden Unterschiede wesentlich kleiner. Die absoluten Ausbeutewerte liegen fast alle bei etwa 10%. Die Werte für die weichen Röntgenstrahlen liegen zwischen den Ausbeutezahlen bei Anregung mit α-Teilchen und γ-Quanten.

Es wird versucht, die gefundenen Ergebnisse theoretisch zu deuten und die z. Tl. erheblich unterschiedlichen Ausbeuten bei verschiedenen Leuchtstoffen und Anregungsarten durch eine Reihe von Annahmen über den Anregungsmechanismus der Leuchtstoffe zu erklären.

Die Kenntnis der Lichtausbeuten von Leuchtstoffen ist sowohl für die technische Anwendung dieser Substanzen, als auch zur theoretischen Deutung der zur Lichtaussendung führenden Vorgänge unerläßlich. Unter der physikalischen oder absoluten Lichtausbeute versteht man den Bruchteil der von der erregenden Strahlung an den fluoreszierenden Körper abgegebenen Energie, der in Licht umgewandelt wird. Während für den Fall der Anregung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht viele Werte in der Literatur vorliegen, sind Angaben über die Ausbeute von

In den Abb. 5 und 6 ist dieses Anwachsen und Wiederabklingen des nutzbaren Emissionskegelwinkels dargestellt. Die Abb. 5 zeigt die Kurven bei 80 kV Einschußenergie und Betrieb ohne Gleichkomponente. Kurvenparameter ist der Exponent n des Feldabfalles. Abszisse ist die Zeit während des Einschusses, wobei als Zeit Null der Moment gewählt ist, in dem die Elektronen dem Gleichgewichtskreis angepaßt sind. Abb. 6 gilt in ähnlicher Weise für den Fall, daß das Feld mit $n = 1/3$ abklingt; Parameter ist die Einschußenergie. Man sieht, daß hohe Voltgeschwindigkeiten und flache Feldabfälle günstig sind. Wenn auch im Fall der Abb. 6 der maximale Kegelwinkel unabhängig von der Einschußgeschwindigkeit ist, so ist doch zu beachten, daß bei hoher Voltgeschwindigkeit die Stromdichte pro Raumwinkeleinheit anwächst, wie aus älteren Untersuchungen über Kathodenstrahlröhren bekannt ist. Dadurch ergibt sich ein weiterer Vorteil der hohen Elektroneneinschußenergie.

Zum Schluß vermerken wir, daß die Entladungselektronen natürlich gleichzeitig achsiale Schwingungen ausführen, da ja die Elektronenquelle aus der Symmetrieebene verschoben ist. Für den Achsenstrahl ist die achsiale Amplitude um die Symmetrieebene gleich 1,5 cm, während sich für das äußerste, nutzbringend verwertbare geneigte Strahlelektron je nach Feldabfall die folgenden achsialen Amplituden ergeben:

n	1/3	1/2	2/3
Amplitude (cm)	4,5	3,35	2,5

Die absolute Energieausbeute von Leuchtstoffen bei Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen

Von Immanuel Broser, Hartmut Kallmann und Ursula Maria Martius

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 4a, 204—217 [1949]; eingegangen am 25. September 1948)

Die absolute Energieausbeute einer Reihe von Leuchtstoffen wird für den Fall der Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen quantitativ ermittelt. Als Meßgerät für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung dient ein empfindlicher Sekundärelektronenvervielfacher, dessen spektrale Empfindlichkeit mit Hilfe eines Thermoelementes ausgemessen wird. Die Energie der in den Leuchtstoffen absorbierten α- und γ-Strahlung wird im wesentlichen mittels neuer, auf der Benutzung von Leuchtstoffen selbst beruhender Methoden bestimmt, während die Eichung der Röntgenstrahlen mit Hilfe einer der üblichen Faß-Ionisationskammern erfolgt. Die Meßergebnisse lassen erkennen, daß die Absolutausbeuten der untersuchten Leucht-stoffe, die bei Anregung mit kurzwelligem Licht nicht sehr unterschiedlich sind, stark von Leuchtstoff zu Leuchtstoff variieren und zudem noch wesentlich von der Art der Anregung abhängen. Bei Anregung mit α-Teilchen weisen die Leuchtstoffe vom Typ ZnS weitaus die größten Ausbeuten auf (etwa 25%), während die untersuchten organischen Stoffe nur einen sehr kleinen Bruchteil der α-Energie in Licht umwandeln. Anders verhalten sich die Stoffe bei Anregung mit γ-Strahlung. Hier sind die auftretenden Unterschiede wesentlich kleiner. Die absoluten Ausbeutewerte liegen fast alle bei etwa 10%. Die Werte für die weichen Röntgenstrahlen liegen zwischen den Ausbeutezahlen bei Anregung mit α-Teilchen und γ-Quanten.

Es wird versucht, die gefundenen Ergebnisse theoretisch zu deuten und die z. Tl. erheblich unterschiedlichen Ausbeuten bei verschiedenen Leuchtstoffen und Anregungsarten durch eine Reihe von Annahmen über den Anregungsmechanismus der Leuchtstoffe zu erklären.

Die Kenntnis der Lichtausbeuten von Leuchtstoffen ist sowohl für die technische Anwendung dieser Substanzen, als auch zur theoretischen Deutung der zur Lichtaussendung führenden Vorgänge unerläßlich. Unter der physikalischen oder absoluten Lichtausbeute versteht man den Bruchteil der von der erregenden Strahlung an den fluoreszierenden Körper abgegebenen Energie, der in Licht umgewandelt wird. Während für den Fall der Anregung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht viele Werte in der Literatur vorliegen, sind Angaben über die Ausbeute von

Leuchtstoffen bei Anregung mit energiereichen Korpuskular- und Quantenstrahlungen relativ selten. Messungen von Wolf und Riehl[1] hatten ergeben, daß die Ausbeute für α-Teilchen in ZnS-Ag etwa 80% beträgt, also außerordentlich hoch ist. Ergebnisse über Ausbeutezahlen anderer Leuchtstoffe sind nicht vorhanden, jedenfalls uns nicht bekannt. Born, Riehl und Zimmer[2] haben, ebenfalls an ZnS-Ag. Versuche über die Ausbeute bei Einstrahlung von schnellen Elektronen angestellt und gefunden, daß diese hier etwa nur halb so groß ist wie für α-Teilchen, also etwa 40% beträgt. Ebenso groß sollten dann etwa die Ausbeutewerte für γ-Quanten sein, da diese die Leuchtstoffe nur durch von ihnen erzeugte, schnelle Compton-Elektronen zum Leuchten erregen. Ausbeutewerte für Röntgenstrahlen sind gelegentlich in der Literatur veröffentlicht. Der neueste, uns bekannte Wert wird von J. W. Coltman, E. G. Ebbighausen und W. Altar[3] angegeben. Sie fanden für $CaWO_4$ bei Anregung mit Röntgenstrahlen von 80 kV eine Absolutausbeute von 5,0%.

Wir haben versucht, die Lichtausbeute einer großen Anzahl von Leuchtstoffen zu bestimmen, und zwar bei Anregung mit α-Teilchen, γ-Quanten und weichen Röntgenstrahlen. Zu diesem Zweck haben wir als Lichtmeßgerät einen empfindlichen Sekundärelektronenvervielfacher benutzt, der die Fluoreszenzstrahlung verschiedener Leuchtstoffe mit sehr geringem Fehler zu messen gestattete, obwohl die mit den uns zur Verfügung stehenden radioaktiven Präparaten erzielten Lichtintensitäten z. Tl. außerordentlich klein waren. Relativmessungen, die einen Vergleich der Ausbeuten verschiedener Leuchtstoffe gestatten, haben wir bereits in einigen Arbeiten mitgeteilt[4,5]. In diesen haben wir gezeigt, daß die Kenntnis der Streu- und Absorptionseigenschaften der Leuchtstoffe von großer Wichtigkeit ist. Zur Bestimmung der gesamten, im Leuchtstoff erzeugten Lichtintensität muß man nämlich eine Extrapolation auf völlige Durchsichtigkeit vornehmen. Will man die Absolutausbeuten bestimmen, so muß man einmal die absolute Empfindlichkeit des Vervielfachers und zum anderen die in den Stoffen absorbierten Energien der erregenden Strahlen kennen. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen werden im folgenden beschrieben, die gefundenen Ausbeutewerte werden mitgeteilt. Die z. Tl. erheblich verschiedenen Ausbeuten bei verschiedenen Leuchtstoffen und Anregungsarten gestatten eine Reihe von Annahmen über die unterschiedlichen Anregungsmechanismen der verschiedenen Leuchtstoffarten.

I. Eichung des Sekundärelektronenvervielfachers

Bei unseren Messungen verwendeten wir einen Sekundärelektronenvervielfacher nach G. Weiß mit 18 Netzen, der bei 1900 V einen Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^5$ aufwies und eine CsO-Photokathode besaß. Seine spektrale Empfindlichkeit, die bis in das ultrarote Gebiet hineinreichte, wurde für die verschiedenen spektralen Gebiete von uns durchgemessen.

Die Erzeugung einfarbigen Lichtes erfolgte mit Hilfe eines Doppelmonochromators, der die im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegenden Linien einer Quecksilberhochdrucklampe sehr sauber zu trennen vermochte. Die vorhandene Intensität wurde mit einem Thermoelement gemessen und war, wie wir weiter unten zeigen, noch nicht so groß, um Sättigungserscheinungen im Vervielfacher hervorzurufen. Das Thermoelement wurde mit Hilfe einer Hefner-Lampe geeicht und diente dann zur Bestimmung der Energien der Quecksilberlinien. Es ergab sich, daß eine auf das kreisförmige Auffängerscheibchen vom Durchmesser 2 mm des Thermoelementes auffallende Lichtenergie von $5{,}6 \cdot 10^{-2}$ erg/sec eine mit einem niederohmigen Galvanometer als 1 Skt zu messende Thermokraft erzeugte. Mit dem so geeichten Thermoelement wurde die Empfindlichkeit des Vervielfachers verglichen. Das Fenster des Vervielfachers wurde mit einer Blende abgedeckt, die eine der Auffängerscheibe des Thermoelements gleich große Öffnung besaß. Schickte man daher eine gewisse Lichtmenge einmal auf den Vervielfacher und einmal auf das Thermoelement, und wurde dafür Sorge getragen, daß der Auffänger bzw. die Öffnung der Blende völlig vom Licht bedeckt war, so gelangte jedesmal die gleiche Energie zur Wirkung. Durch Vergleich der Ausschläge der Anzeigeninstrumente beider Geräte konnte somit für alle untersuchten Frequenzen die absolute Empfindlichkeit des Vervielfachers berechnet werden.

Die nach dieser Methode errechneten Empfindlichkeiten sind in der Abb. 1 eingetragen und ergeben den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit des Vervielfachers in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Er entspricht, wie zu erwarten war, in

[1] P. Wolf u. N. Riehl, Ann. Physik **11**, 108 [1931].

[2] H. J. Born, N. Riehl u. K. G. Zimmer, Physik. Reichsber. **1**, 153 [1944].

[3] J. W. Coltman, E. G. Ebbighausen u. W. Altar, J. appl. Physics **18**, 530 [1947].

[4] I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. **2a**, 542 [1947].

[5] I. Broser, L. Herforth, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. **3a**, 6 [1948].

der großen Linie dem für CsO bekannten Verlauf der Empfindlichkeit von Photokathoden. Gerade in dem für das Auge günstigsten Gebiet des Spektrums liegt ein Empfindlichkeitsminimum, während im nahen Ultrarot und Ultraviolett eine besonders große Elektronenausbeute auftritt. Im roten Maximum entspricht die absolute Empfindlichkeit 0,9 A/Lumen, oder im Mittel einem Elektronenstrom von 1000 Elektronen am Ausgang des Vervielfachers pro einfallendem Lichtquant.

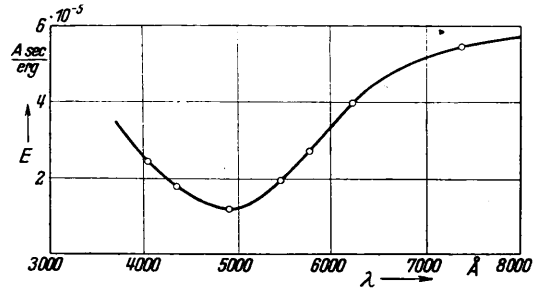


Abb. 1. Spektrale Empfindlichkeit des Vervielfachers.

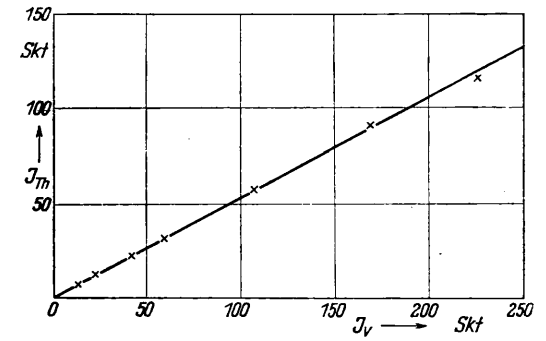


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Ausschlägen der Meßinstrumente des Thermoelements und des Vervielfachers bei verschiedenen Lichtintensitäten.

Wir haben uns auch überzeugt, daß bei den Messungen noch keine Sättigungserscheinungen im Vervielfacher auftreten. Durch Veränderung des Spaltes im Monochromator haben wir die Lichtintensitäten in einem weiten Bereich variiert und die Veränderung der Ausschläge auf den Instrumenten sowohl vom Vervielfacher als auch vom Thermoelement beobachtet. Es zeigte sich, daß der Zusammenhang zwischen diesen Ausschlägen streng linear ist (Abb. 2).

II. Messungen mit α-Teilchen

1. Eichung eines α-Präparates

Für die Messungen mit α-Teilchen stand uns ein Poloniumpräparat der Aktivität von einigen Zehntel mC zur Verfügung, welches von einer Fläche von 1 cm² nahezu energiegleiche Teilchen aussandte. Die bei Anregung mit diesem Präparat erzielbaren Lichtintensitäten lagen bei Leuchtstoffen vom Typ ZnS in derselben Größenordnung wie die Intensitäten der Hg-Linien, die bei der Eichung des Vervielfachers benutzt wurden, sie waren bei organischen Stoffen dagegen wesentlich kleiner. Die Eichung des Präparates, oder genauer gesagt die Bestimmung der im Leuchtstoff absorbierten Energie der α-Strahlung, erfolgte nach einer von uns bereits früher beschriebenen Methode[6]. Das Prinzip ist dabei folgendes: Die von einem schwachen Präparat ausgesandten α-Teilchen erzeugen in einem Leuchtstoff Lichtimpulse, die mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers gemessen und mit einem Zählwerk registriert werden. Aus der durch Einschalten von Folien in den Weg der α-Teilchen bestimmbaren Reichweiteverteilung läßt sich die Energieverteilung der Teilchen und damit die gesamte, in einer bestimmten Zeit auf den Leuchtstoff fallende Energie ermitteln. Ist die Zahl der registrierten Teilchen und damit die gesamte Energie nicht zu klein, so ergeben die summierten Lichtblitze im Vervielfacher einen elektrischen Strom, der noch relativ genau zu messen ist. Da wir nachgewiesen haben[6,7], daß die von α-Teilchen erzeugte Lichtintensität streng proportional mit der Gesamtenergie der Teilchen anwächst, so ist damit das System Leuchtstoff-Vervielfacher geeicht, und ein Präparat, welches ein um einen bestimmten Faktor stärkeres Leuchten erregt, sendet damit auch eine um den gleichen Faktor größere α-Teilchenenergie auf den Leuchtstoff. Der Vergleich der Stromstärken im Vervielfacher gestattet also sofort die Angabe der absorbierten Energie jedes beliebigen Präparates in absoluten Einheiten. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß kein schon vorher bekanntes Vergleichspräparat vorhanden zu sein braucht und daß bei einem derartigen Verfahren direkt die absorbierte Energie und nicht nur die Stärke des Präparates anzugeben ist, womit unangenehme Bestimmungen des sterischen Faktors vermieden werden können. Außerdem ist die Meßgenauigkeit größer als bei den bisher verwendeten Methoden der Energiemessungen von α-Teilchen.

[6] I. Broser u. H. Kallmann, Ann. Physik **4**, 61 [1948].

[7] I. Broser u. H. Kallmann, Ann. Physik **3**, 317 [1948].

Die Durchführung der Messungen erfolgte in einem evakuierbaren Glaszylinder, auf dessen Boden, dicht über dem Fenster des Vervielfachers, ein gut leuchtender, etwa 20 mg/cm² „dicker" CdS-Ag-Kristall angebracht war. Über ihn konnte eine verspiegelte Blende mit einem Lochdurchmesser von 0,54 mm geschoben werden. Die α-Teilchen kamen von einem etwa 4 cm entfernten, stiftförmigen Po-Präparat und trafen, wenn das Gefäß evakuiert war, mit ihrer vollen Energie auf den Leuchtstoff. Herrschte im Kolben ein Druck p, so gaben sie einen Teil ihrer Energie schon im Gas ab. Mit dieser Anordnung konnte, wie wir früher[6,7] bereits gezeigt haben, sowohl die Zahl der Teilchen, die durch die Blende den Leuchtstoff anregten, als auch ihre Energieverteilung gemessen werden. Es ergab sich in unserem Falle, daß 39 Teilchen pro min durch die Öffnung der Blende von 0,228 mm² mit einer Gesamtenergie von 203 MeV/min traten. Nunmehr wurde der CdS-Ag-Kristall durch eine 225 mm² große quadratische Leuchtstoffschicht aus ZnS-Cu ersetzt, die mit einer Dicke von 10 mg/cm² bereits die α-Teilchen völlig absorbierte. Auf diese Fläche trafen um das Flächenverhältnis 225:0,228 = 985 mehr Teilchen als bei den vorherigen Messungen, also 38500 Teilchen/min, mit einer Gesamtenergie von 200000 MeV/min = 3340 MeV/sec. Diese Energie erzeugte in der Leuchtstoffschicht eine bestimmte Lichtintensität, die ihrerseits im Vervielfacher einen Strom von $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ A hervorrief. Sodann wurde, ohne die Anordnung zu verändern, unser starkes Po-Präparat dicht (etwa 2 mm) über die Leuchtstoffschicht gedreht, so daß praktisch alle aus dem Präparat austretenden Teilchen im Leuchtstoff absorbiert wurden. Es ergab sich dann im Vervielfacher ein um den Faktor 5460 größerer Strom, nämlich $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ A. Um denselben Faktor war also auch die auf den Leuchtstoff auftreffende Energie der α-Teilchen angestiegen. Sie betrug demnach $18{,}25 \cdot 10^6$ MeV/sec, oder in absoluten Einheiten 29,2 erg/sec. Befand sich in dem kleinen, zwischen Präparat und Leuchtstoff noch verbleibenden Zwischenraum Luft von Atmosphärendruck, so ergab sich eine Verringerung der Intensität um 4%, so daß die gesamte auffallende Energie nur 28,0 erg/sec betrug.

Die Energie eines schwächeren, punktförmigen α-Präparates wurde, um noch etwa vorhandene Fehlerquellen auszuschließen, noch einmal in etwas abgeänderter Form bestimmt. Und zwar wurde, entsprechend der oben beschriebenen Methode, zunächst die Zahl und die Energie der in einem bestimmten Abstand durch eine Blende tretenden α-Teilchen ermittelt. Daraus ließ sich in einfacher Weise die Zahl und die Energie der in die Halbkugel ausgesandten α-Teilchen und damit die gesamte α-Intensität des punktförmigen Präparates errechnen. In unserem Falle ergab sich eine etwa 10-mal kleinere Stärke als bei dem Flächenpräparat. Der Unterschied gegenüber dem oben beschriebenen Verfahren liegt vor allem darin, daß hier die Voraussetzung über Proportionalität zwischen Lichtintensität und Vervielfacherstrom in einem weiten Bereich nicht notwendig ist. Dafür ist die Genauigkeit, mit der diese Methode die Aktivität des α-Präparates liefert, geringer.

2. Bestimmung der Absolutausbeute von ZnS-Cu

Zur Bestimmung der absoluten Lichtausbeute des Leuchtstoffes ist noch zu ermitteln, welcher Bruchteil des gesamten erzeugten Lichtes in den Vervielfacher gelangt. Um diesen sterischen Faktor zu bestimmen, haben wir folgendes Verfahren angewandt:

Der pulverisierte Leuchtstoff wurde in einer Schicht von etwa 10 mg/cm² auf ein Glasplättchen aufgetragen und besaß, um dieselben Verhältnisse wie bei der Eichung des Präparates zu haben, eine Fläche von 225 mm². Das Po-Präparat wurde dicht vor dem Glasplättchen befestigt, so daß es die oben bestimmte Energie von 28,0 erg/sec auf den Leuchtstoff strahlen konnte. Die ganze Anordnung war gegenüber dem Vervielfacher, dessen Fenster mit einer ebenfalls 225 mm² großen quadratischen Blende abgedeckt war, verschiebbar angeordnet.

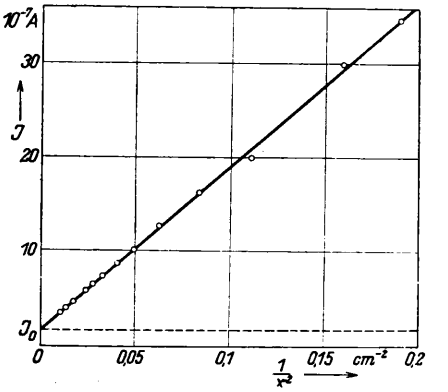


Abb. 3. Einfallende α-Lichtintensität in Abhängigkeit vom Abstand ($1/x^2$).

Es konnte damit der Zusammenhang zwischen der im Vervielfacher durch die einfallende Lichtintensität erzeugten Stromstärke J und dem Abstand x festgestellt werden. Wir haben dies in Abb. 3 dargestellt, indem wir $1/x^2$ statt x auf der Abszisse aufgetragen haben. Man erkennt, daß bereits für $x = 2{,}5$ cm ($1/x^2 = 0{,}16$ cm^{-2}) ein linearer Zusammenhang zwischen J und $1/x^2$ auftritt, so daß von hier ab die leuchtende Fläche als nahezu punktförmig angesehen werden kann. Verlängert man die Gerade für kleiner werdendes $1/x^2$, so erkennt man, daß sie die Ordinate nicht im Nullpunkt, sondern etwas höher schneidet; dies entspricht einem auch ohne Belichtung im Vervielfacher vorhandenen Dunkelstrom, der bei den Messungen abzuziehen ist. Wir entnehmen der Abb. 3, daß bei $x = 10$ cm ($1/x^2 = 0{,}01$ cm^{-2}) im

Leuchtstoff	Maximum des Spektrums Å	Ausschlag des Vervielfachers Skt	Korrig. auf gleiche Empfindlichkeit %	Absolutausbeute unkorrigiert	Korrektionszahl %	Absolutausbeute
ZnS-Ag	4500	109	109	0,240	+ 15	0,280
ZnS-Cu	5200	100	109	0,240	+ 4	0,250
CdS-Ag	7600	283	85	0,230	0	0,230
ZnS/CdS-Cu	5900	97	50	0,110	+ 10	0,120
ZnS/ZnSe-Ag	5700	87	50,2	0,111	+ 10	0,12
Zn_2SiO_4-Mn	5250	13,6	14,7	0,032	+ 10	0,035
ZnO	5500	9,7	7,6	0,017	+ 15	0,020
$Cd_2B_2O_5$	6200	19,1	7,2	0,016	+ 10	0,018
$CaWO_4$	4300	8,5	6,8	0,015	+ 15	0,017
$MgWO_4$	4900	4,7	7,0	0,015	+ 15	0,017
KBr-Tl	3600	17,4	7,6	0,017	0	0,017
Diphenyl	3850	8,6	4,3	0,010	0	0,010
Phenanthren	4500	2,6	2,6	0,006	0	0,006
Naphthalin	3850	2,8	1.4	0,003	0	0,003

Tab. 1. Absolutausbeuten für α-Strahlen.

Vervielfacher durch die Lumineszenz ein Strom von $1{,}70 \cdot 10^{-7}$ A erzeugt wird, was nach Abb. 2 bei 5200 Å, dem Emissionsmaximum des ZnS-Cu, einer durch die Blendenfläche $F = 225\,\mathrm{mm}^2$ einfallenden Energie von $1{,}20 \cdot 10^{-2}$ erg/sec entspricht. Durch die gesamte Kugel tritt daher eine Lichtenergie von 6,70 erg/sec, entsprechend einer Lichtausbeute von 24%. Wie wir noch weiter unten zeigen werden, geht bei dem sehr grobkristallinen und gut durchsichtigen ZnS-Cu nur etwa ein Betrag von 4% durch Absorption und Streuung verloren, so daß die wahre Lichtausbeute etwa 25% der eingestrahlten kinetischen Energie der α-Teilchen beträgt.

3. Die Ausbeute verschiedener Leuchtstoffe

Da wir nunmehr für einen Leuchtstoff die Absolutausbeute kennen, kann die Ausbeute für andere Stoffe durch Relativmessungen ermittelt werden. Man braucht also verschiedene Leuchtstoffe nur immer mit dem gleichen Präparat anzuregen und für konstante räumliche Anordnung zu sorgen, um dann aus dem Verhältnis der Ausschläge des Galvanometers am Vervielfacherausgang auf die Größe der Absolutausbeute schließen zu können. Allerdings sind zwei Eigenschaften der Leuchtstoffe noch zu berücksichtigen: Einmal ist das Spektrum des Fluoreszenzlichtes für verschiedene Leuchtstoffe verschieden, so daß nach Abb. 2 die Frequenzabhängigkeit des Vervielfachers noch zu beachten ist, und außerdem wird in jedem Leuchtstoff ein anderer Bruchteil des erzeugten Lichtes durch Streuung und Absorption für die Messung verlorengehen. Nun werden α-Teilchen schon in sehr dünnen Schichten, bei denen die Streu- und Absorptionseigenschaften der Stoffe für das Fluoreszenzlicht noch eine geringe Rolle spielen, absorbiert. Wir haben daher unsere Messungen meistens an Schichten mit einer Massenbelegung von etwa 6 mg/cm² durchgeführt, jedenfalls soweit es sich um polykristalline Stoffe handelte.

Die Messungen, die immer in der Anordnung: α-Präparat, Leuchtstoff, Vervielfacher durchgeführt wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die in der zweiten Spalte wiedergegebenen Zahlen bedeuten die Wellenlängen des Emissionsmaximums der Leuchtstoffe und sind teilweise der Literatur[8] entnommen, teilweise von uns mit Hilfe von Filtern ausgemessen worden. In der Spalte 3 sind die auf ZnS-Cu = 100 Skt bezogenen relativen Meßwerte, in der Spalte 4 die auf gleiche Empfindlichkeit des Vervielfachers nach Abb. 1 umgerechneten Zahlen eingetragen. Setzt man die Absolutausbeute für ZnS-Cu mit 24% an, so ergeben sich die Ausbeuten für die anderen untersuchten Leuchtstoffe entsprechend den in der 5. Spalte der Tab. 1 angegebenen Ziffern. Allerdings ist dabei nicht berücksichtigt, welcher Bruchteil der im Innern der Leuchtstoffschicht erzeugten Lichtintensität durch wahre Absorption verlorengeht oder durch Rückwärtsstreuung nicht in den Vervielfacher gelangt. Nun wissen wir, daß die in großen einheitlichen Kristallen vorliegenden CdS-Ag- und KBr-Tl-Leuchtstoffe für das von ihnen erzeugte Fluoreszenzlicht völlig durchsich-

[8] Birus, Ergebn. exakt. Naturwiss. **20** [1942].

tig sind, und auch die von L. Herforth[9] genau untersuchten organischen Leuchtstoffe zeigten bei den benutzten Schichtdicken praktisch keine Absorption und Streuung. Die für diese Stoffe angegebenen Ausbeutezahlen bedürfen also keiner weiteren Korrektur und sind in Spalte 5 bereits richtig angegeben.

Anders ist es mit den zwar in dünnen, aber trotzdem relativ undurchsichtigen Schichten vorliegenden polykristallinen übrigen Leuchtstoffen. Hier sind die Werte der Tab. 1 zu klein und müssen entsprechend korrigiert werden. Den Einfluß der Lichtstreuung haben wir relativ einfach bestimmt, indem wir zu allen Messungen das bereits oben beschriebene, gut homogene α-Präparat zur Anregung der Leuchtstoffe benutzten. Ist die Lichtanregung über die ganze Dicke des Stoffes angenähert gleichmäßig verteilt, so wird praktisch der gleiche Bruchteil des Fluoreszenzlichtes nach vorn wie nach hinten gestreut, und es tritt nur eine — durch den Einfluß der Vielfachreflektion allerdings wesentlich erhöhte — wahre Absorption auf. Wird dagegen, wie im Falle der Verwendung eines inhomogenen Präparates, die dem Fenster des Vervielfachers abgewandte Seite des Leuchtstoffes besonders stark angeregt, so wird ein großer Bruchteil dieses Lichtes nach rückwärts, d. h. vom Vervielfacher weg, reflektiert. Für zwei in bezug auf Streu- und Absorptionseigenschaften stark unterschiedliche Leuchtstoffe haben wir den Einfluß der Inhomogenität des Präparates und der Dicke des Leuchtstoffes untersucht. In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Schichtdicke des Leuchtstoffes für ZnS-Ag und ZnS-Cu bei Anregung mit einem inhomogenen Präparat dargestellt. Das sehr viel grobkörnigere und daher durchsichtigere ZnS-Cu scheint hiernach eine wesentlich bessere Ausbeute zu besitzen als das ZnS-Ag. Benutzt man aber ein homogenes Präparat, entsprechend dem bei den Eichmessungen verwendeten, so erkennt man (Abb. 5), daß in Wirklichkeit das silber-aktivierte ZnS die größere Lichtintensität erzeugt. Daß das Maximum der beiden Kurven nicht bei derselben Schichtdicke liegt, ist die Folge der grobkristallinen Struktur des ZnS-Cu: Bei 6 mg/cm², entsprechend etwa der Reichweite der α-Teilchen, ist noch nicht die gesamte Leuchtschicht mit Kristallen bedeckt, so daß ein Teil der α-Teilchen seine Energie nicht vollständig an den Leuchtstoff abgeben kann, sondern auf die Unterlage auftrifft. Die sehr viel größere Durchsichtigkeit des ZnS-Cu erkennt man auch aus dem Abfall der Kurven bei dickeren Schichten. Während ZnS-Ag bereits bei geringen Massenbelegungen praktisch alles Licht absorbiert bzw. zurückstreut, läßt ZnS-Cu auch noch bei großen Schichtdicken einen erheblichen Teil des Fluoreszenzlichtes durch. Wir wissen nun aus einer Reihe von ähnlichen Messungen[4], daß die Streu- und Absorptionseigenschaften von ZnO, $CaWO_4$ und $MgWO_4$ etwa ebenso groß, bei ZnS/CdS-Cu, ZnS/ZnSe, $Cd_2B_2O_5$ und Zn_2SiO_4-Mn etwas kleiner sind als beim ZnS-Ag. Wir können sagen, daß infolge der Ver-

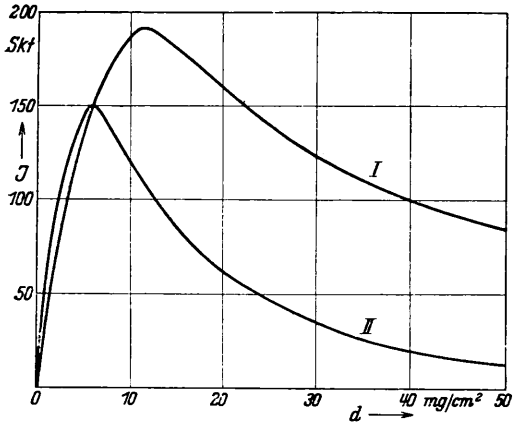


Abb. 4. Lichtintensität von ZnS-Cu(I) und ZnS-Ag(II) in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit inhomogenem α-Präparat (in willkürlichen Einheiten).

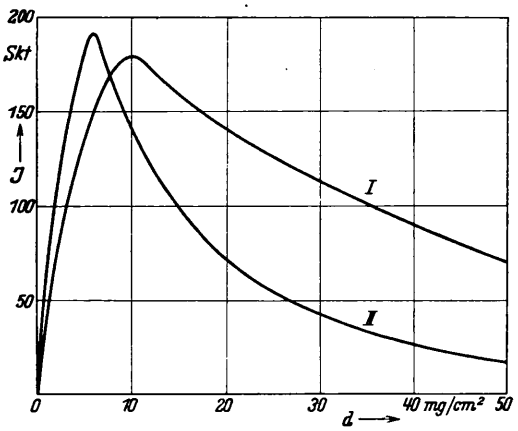


Abb. 5. Lichtintensität von ZnS-Cu(I) und ZnS-Ag(II) in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit homogenem α-Präparat (in willkürlichen Einheiten).

[9] L. Herforth u. H. Kallmann, Ann. Physik **4**, 231 [1949].

wendung des homogenen Präparates bei der ersten Gruppe sicher nicht mehr als 5% und bei den vier anderen Stoffen nicht mehr als 3% durch Streuung verlorengehen, während die Streuung bei ZnS-Cu praktisch zu vernachlässigen ist.

Die wahre Absorption der Stoffe läßt sich leicht aus den an anderer Stelle beschriebenen Messungen mit γ-Strahlen ermitteln. Denn die bei den Intensitäts-Schichtdickenkurven auftretende Abweichung von der Linearität rührt nur von wahrer Absorption her[5], da die γ-Strahlen praktisch den ganzen Leuchtstoff gleichmäßig zum Leuchten erregen und auch in dicken Schichten selber noch nicht merklich absorbiert werden. Wir können also für $d = 6\,\mathrm{mg/cm^2}$ für ZnS-Ag und ZnS-Cu den Wert der Absorption aus den γ-Messungen entnehmen. Man erhält dann für ZnS-Ag und damit auch für ZnO, $CaWO_4$ und $MgWO_4$ etwa 10%, für Zn_2SiO_4-Mn, ZnS/ZnSe, $Cd_2B_2O_5$ und ZnS/CdS-Cu etwa 7% und für ZnS-Cu etwa 4% durch Absorption verlorengehende Lichtintensität. Wir haben in Spalte 6 der Tab. 1 die sich aus den Streu- und Absorptionsverlusten zusammensetzenden Korrektionszahlen eingetragen. Sie geben an, um wieviel Prozent die Absolutausbeuten zu vergrößern sind. Die danach berechneten richtigen Ausbeuteziffern enthält die Spalte 7 der Tab. 1. Berechnet man den aus den Fehlern aller Einzelmessungen zusammengesetzten mittleren Fehler, so dürften diese Zahlen mit einer Ungenauigkeit von etwa ± 10% die Absolutausbeute für die untersuchten Leuchtstoffe bei Anregung mit α-Teilchen wiedergeben.

Eine Kontrolle der Messungen wurde mit dem schon auf S. 207 erwähnten stiftförmigen Präparat an Cadmiumsulfid-Einkristallen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das geeichte Präparat direkt auf einen CdS-Ag-Kristall gesetzt, so daß die α-Teilchen ihre Energie in einem praktisch punktförmigen Gebiet im Leuchtstoff abgaben und in Lumineszenzlicht verwandelten. Ebenso, wie oben beschrieben, wurde dann der Strom im Vervielfacher ermittelt, der erregt wurde, wenn der leuchtende Fleck sich in einer bekannten Entfernung vom Fenster der Photozelle befand, und daraus die absolute Lichtausbeute des CdS-Ag-Kristalles errechnet. In bester Übereinstimmung mit den übrigen Messungen ergab sich in diesem Falle eine Ausbeute von 23%.

[10] W. Ferrant, Z. Physik **115**, 747 [1940].

III. Messungen mit γ-Quanten

1. Bestimmung der im Leuchtstoff absorbierten Energie

Durch Messungen, die den bei Anregung mit α-Teilchen beschriebenen entsprechen, wurden die absoluten Energieausbeuten bei Anregung der Leuchtstoffe mit γ-Strahlen ermittelt. Dazu wurde wieder der Bruchteil der eingestrahlten Energie, der im Leuchtstoff in Energie von Sekundärelektronen umgewandelt und absorbiert wird, bestimmt und das von dieser Energie erzeugte Licht absolut gemessen.

Es wurde die gleiche Anordnung zur Messung des Fluoreszenzlichtes und ein Teil der gleichen Leuchtstoffe benutzt. Die Leuchtstoffe wurden mit einem 10 mg starken Radiumpräparat, dessen Stärke mit einem Standardpräparat nachgeprüft worden war, angeregt. Das Präparat befand sich bei allen Messungen in einer 5 mm dicken Bleikapsel, die die weiche Komponente der Radium-γ-Strahlung um 50%, die harte Komponente um 20% schwächt. Aus diesen Angaben ist es möglich, die Stärke der auf den Leuchtstoff auffallenden γ-Strahlung zu bestimmen. Die Intensität der Strahlung soll in r/sec angegeben werden.

Aus der Literatur sind die r-Äquivalente der verschiedenen Komponenten der Radium-γ-Strahlung bekannt. So ist das Äquivalent a der ungeschwächten harten Komponente von 1 mg Radium in 1 cm Abstand bei 1 Stde. Bestrahlung nach W. Ferrant[10] $a = 5{,}9\,\mathrm{r\,cm^2\,mg^{-1}h^{-1}}$, die ungeschwächte weiche Komponente hat unter gleichen Bedingungen ein Äquivalent $b = 3{,}3\,\mathrm{r\,cm^2\,mg^{-1}h^{-1}}$. Da die hier verwandte γ-Strahlung nach Durchgang durch die Bleihülle des Präparates noch 80% der harten und 50% der weichen Komponenten enthält, hat sie im Abstand von 10 cm in Luft eine Intensität von $1{,}75 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{r\,sec^{-1}}$.

Bei allen Untersuchungen der Anregung von Leuchtstoffen durch γ-Strahlen wurde die gleiche räumliche Anordnung gewählt, wobei der Abstand des 2 cm langen, 5 mm dicken Radiumpräparates von der Oberfläche des 3×4 cm großen Leuchtstoffes 2 cm betrug. Es wurde die Entfernung Strahlenquelle — Leuchtstoff variiert, um den Abstand zu ermitteln, von dem an die Strahlungsquelle als punktförmig angesehen werden kann. Daraus konnte die auf die Leuchtstoffoberfläche fallende γ-Energie bestimmt werden. Für einen Teil dieser Messungen wurde wegen der geringen auftretenden Intensitäten Naphthalin als Leuchtstoff verwandt, weil diese Substanz besonders empfindlich für den Nachweis der γ-Strahlung ist[5]. Außerdem war für diese Messungen die leuchtende Fläche des Leuchtstoffes bis auf 2 cm² abgedeckt, um Randeffekte, die bei den Abstandsmessungen auftreten können, soweit wie möglich auszuschließen.

In Abb. 6 sind die bei diesen Versuchen gemessenen Intensitäten gegen $1/x^2$ aufgetragen. Es sind wieder Mittelwerte für mehrere Messungen.

Es zeigt sich, daß von einem Abstand von 8 cm an die Strahlungsquelle als punktförmig zu betrachten ist. Aus Intensitätsgründen wurden die eigentlichen Messungen jedoch in einer Entfernung von 2 cm zwischen Leuchtstoffoberfläche und Strahlungsquelle durchgeführt. Es mußte also das Verhältnis der Intensitäten in dieser Meßstellung und in einem Abstand des Linearitätsbereiches der Kurve (Abb. 6) experimentell bestimmt werden.

Es wurde das in beiden Stellungen erregte Licht gemessen und verglichen, was unter der Voraussetzung zulässig ist, daß das erzeugte Licht der eingestrahlten Energie proportional ist und in den

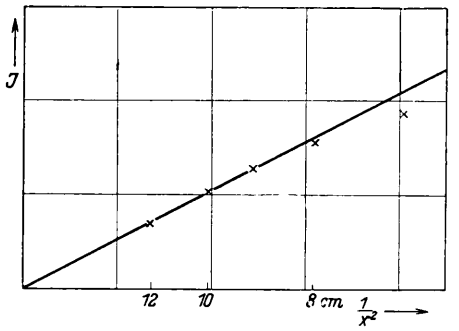


Abb. 6. Auffallende γ-Strahlenergie als Funktion von $1/x^2$; x = Abstand zwischen Leuchtstoff und Strahlungspräparat.

gemessenen Intensitätsbereichen, wie auf S. 206 gezeigt wurde, keine Sättigungserscheinungen auftreten. In allen Fällen blieb der Abstand Leuchtstoff—Vervielfacher konstant.

Die Intensität in der Meßstellung ergab sich als das 13,9-fache der in einem Abstand von 10 cm auftretenden Intensität. Das bedeutet, daß unter diesen räumlichen Verhältnissen die Strahlungsintensität an der Oberfläche des Leuchtstoffes einer γ-Strahlintensität von $2{,}34 \cdot 10^{-3}$ r sec^{-1} entsprach. Diese Angabe bezieht sich auf die Oberfläche der organischen Leuchtstoffe, mit denen die Abstandsmessungen durchgeführt wurden. Diese Leuchtstoffe sind 5—8 mm dick, während die anorganischen Leuchtstoffe 0,5 mm dick sind. Da die Glasträger beider Leuchtstoffarten an der gleichen Stelle über dem Fenster des Vervielfachers liegen, wirkt auf den anorganischen Leuchtstoff im Mittel eine 25% stärkere γ-Strahlenintensität als auf den organischen Leuchtstoff bei gleichem Abstand der Leuchtstoffoberflächen vom Strahlungspräparat.

Die auf den anorganischen Leuchtstoff auffallende Strahlungsintensität beträgt also $3{,}04 \cdot 10^{-3}$ r sec^{-1}.

Es mußte der Anteil dieser Energie ermittelt werden, der im Leuchtstoff absorbiert wird. Durchquert ein γ-Quant der hier angegebenen Härte einen festen Körper mittleren Atomgewichts, so treten alle anderen Absorptionsprozesse gegenüber dem Compton-Effekt ganz zurück. Im Leuchtstoff wirken also die Rückstoßelektronen dieses Prozesses, die eine mittlere Energie von etwa 1 MeV haben. Absorptionsmessungen ergeben immer nur die Schwächung, die der einfallende Strahl erleidet, enthalten also auch den Anteil der nach allen Seiten herausgestreuten Compton-γ-Strahlung.

Um wirklich nur den Betrag, den die Rückstoßelektronen zur Absorption liefern, in Rechnung zu stellen (denn nur dieser Anteil der γ-Energie regt die Fluoreszenz an), muß man entweder direkt aus dem r-Wert, der ausschließlich von der Elektronenkomponente herrührt, den Betrag der absorbierten Energie bestimmen (a), oder man kann aus den von Compton und Ferrant entwickelten Formeln den Anteil der Streuung ermitteln, um ihn von der Gesamtschwächung abziehen zu können (b).

a: Der r-Wert gibt die Zahl der Ionenpaare an, die die Strahlung in 1 cm^3 Luft erzeugt. Da für γ-Strahlen die Absorption praktisch massenproportional ist, ist die im Leuchtstoff absorbierte Energie E gegeben durch

$$E = \frac{\varepsilon r}{e} \cdot \frac{\text{Masse der durchstrahlten Schicht}}{\text{Masse von 1 cm}^3 \text{ Luft}},$$

wobei $\varepsilon = 32{,}2$ eV die zur Erzeugung eines Ionenpaares notwendige Energie ist.

Die Messungen wurden an einem Plättchen ZnS-Cu von 2,25 cm^2 Fläche und 63 mg/cm^2 Massenbelegung durchgeführt. Somit ist die pro sec absorbierte Energie

$$E = \frac{3{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot 32{,}2 \cdot 141{,}5}{4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}2} = 2{,}42 \cdot 10^{10} \text{ eV}$$

$$= 3{,}88 \cdot 10^{-2} \text{ erg}.$$

Berechnet man die im gleichen Plättchen absorbierte Energie nach b, so erhält man $3.56 \cdot 10^{-2}$ erg.

2. Bestimmung der Absolutausbeute von ZnS-Cu

Da bei Anregung der anorganischen Leuchtstoffe mit γ-Strahlen die auftretenden Intensitäten sehr viel kleiner sind als bei Anregung mit α-Teilchen, konnte der sterische Faktor der Anordnung zur Messung des Fluoreszenzlichtes nicht in der auf S. 211 beschriebenen Weise durch eine Abstandsmessung ermittelt werden. Es wurde die gesamte, von einem durch γ-Strahlen angeregten Leuchtstoff entsandte Lichtintensität durch Vergleich mit einer bekannten, durch α-Teilchen erzeugten Lichtenergie bestimmt.

Dazu befanden sich die zu vergleichenden Leuchtstoffe in der gleichen räumlichen Anordnung direkt über dem Fenster des Vervielfachers, das bis auf eine kreisförmige Oberfläche von 1 cm Durchmesser abgedeckt war. Das Verhältnis der Intensitäten bei Anregung mit α- und γ-Strahlen betrug $\alpha : \gamma = 1 : 0{,}96 \cdot 10^{-3}$, wobei die γ-Strahlung eine Leuchtstoffschicht von 63 mg/cm² ZnS-Cu und die α-Strahlen ein 7,9 mg/cm² dickes ZnS-Cu-Plättchen anregten. Beide Leuchtstoffe hatten die gleiche Oberfläche von 2,25 cm².

Die durch α-Strahlen erzeugte Lichtenergie betrug 7,9 erg/sec.

Aus unseren, an anderer Stelle beschriebenen Versuchen[11] der Anregung verschiedener Leuchtstoffe mit γ-Strahlen wissen wir jedoch, daß in einer Schicht von 63 mg/cm² nicht mehr alles erzeugte Licht den Leuchtstoff verlassen kann. Es muß also der in dieser Messung mit γ-Strahlen erhaltene Lichtwert um den Betrag des im Leuchtstoff selbst absorbierten Lichtes korrigiert werden. Die genaue Messung ergab, daß der durch Streuung und Absorption verlorene Anteil des Fluoreszenzlichtes 15% beträgt. Daraus ergibt sich das von dem gemessenen ZnS-Cu-Plättchen (63 mg/cm² Massenbelegung und 2,25 cm² Fläche) nach allen Seiten bei Erregung mit γ-Strahlen ausgesandte Licht $8{,}6 \cdot 10^{-3}$ erg/sec.

In der gleichen Schichtdicke werden auf Grund der vorher durchgeführten Berechnungen $3{,}88 \cdot 10^{-2}$ erg/sec γ-Strahlenergie absorbiert. Daraus folgt die absolute Lichtausbeute

$$\eta = \frac{8{,}6 \cdot 10^{-3}}{3{,}88 \cdot 10^{-2}} = 0{,}22\,;$$

es werden also 22% der im Leuchtstoff absorbierten Elektronenenergie in Licht umgewandelt.

[11] U. M. Martius, Diss. Techn. Univ. Berlin 1948.
[12] R. Warminsky, Diss. Techn. Univ. Berlin 1948.

3. Die Ausbeute verschiedener Leuchtstoffe

Ist die absolute Lichtausbeute eines Leuchtstoffes bekannt, so lassen sich durch Relativmessungen die Lichtausbeuten anderer Leuchtstoffe absolut bestimmen. In einer früheren Arbeit[5] wurden die physikalischen Lichtausbeuten verschiedener anorganischer Leuchtstoffe relativ zum ZnS-Ag angegeben und der Begriff der physikalischen Ausbeute definiert als der Bruchteil der eingestrahlten Energie, der im Leuchtstoff in Licht umgewandelt wird. Aus diesen Relativmessungen sind die absoluten Ausbeuten in Spalte 4 der Tab. 3 berechnet, da sich die physikalischen Ausbeuten bereits auf Stoffe idealer Durchsichtigkeit beziehen.

IV. Messungen mit weichen Röntgenquanten

1. Bestimmung der im Leuchtstoff absorbierten Energie

Schließlich wurde auch noch eine analoge Bestimmung der absoluten Lichtausbeute der gleichen Leuchtstoffe bei Anregung mit weichen Röntgenstrahlen vorgenommen. Die Strahlung wurde einer Röntgenfeinstruktur-Apparatur mit Kupferanodenröhre entnommen, deren Intensität mit einer Faß-Ionisationskammer von R. Warminsky[12] bestimmt wurde. Aus diesen Messungen ergab sich, daß die Röhre, 50 cm vom Brennfleck entfernt, bei Betreiben mit 30 kV und 10 mA und Filterung durch 10 μ ($d = 8{,}9$ mg/cm²) Ni eine Strahlung von 1,16 r sec^{-1} hervorruft. Die gefilterte Strahlung besteht aber bei dieser Röhrenspannung nicht ausschließlich aus der Cu-K-Linie von $\lambda = 1{,}539$ Å, sondern enthält außerdem noch kurzwellige kontinuierliche Strahlung.

Da aus Apparat- und Intensitätsgründen mit einer so kleinen Röhrenspannung, wie sie nötig wäre, um das Auftreten des kurzwelligen Kontinuums zu verhindern, nicht gearbeitet werden konnte, wurden spezielle Absorptionsmessungen durchgeführt, um den Anteil des Kontinuums an der Gesamtstrahlung gesondert zu ermitteln. Dabei wurde das Verhältnis der unter gleichen Bedingungen erzeugten Röntgenstrahlen nach Filterung durch 8,9 mg Nickel und durch 84 mg Aluminium bestimmt. Jedes der beiden Filter schwächt das kurzwellige Kontinuum unterhalb 1,00 Å in völlig gleicher Weise, während die Cu-Linie ganz verschieden geschwächt wird. Aus den

gemessenen Werten der Röntgenintensitäten nach Filterung lassen sich daher direkt in guter Näherung die Anteile des Kontinuums und der charakteristischen Eigenstrahlung in der Gesamtstrahlung bestimmen:

Ist a das gemessene Verhältnis der gesamten Röntgenintensitäten nach Filterung durch Ni bzw. Al, $k^{Cu}_{Ni(Al)}$ die Schwächung der Cu-Strahlung durch das Ni(Al)-Filter, $k^{Kont}_{Ni(Al)}$ die Schwächung der kontinuierlichen Strahlung durch das Ni(Al)-Filter, I^{Cu} die Intensität der Cu-Linie, I^{Kont} die Intensität des Kontinuums, beides in der ungefilterten Strahlung, so wird

$$a = \frac{I^{Cu} \cdot k^{Cu}_{Ni} + I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Ni}}{I^{Cu} \cdot k^{Cu}_{Al} + I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Al}} .$$

Da das Kontinuum, über dessen Zusammensetzung keine speziellen Angaben gemacht werden müssen, durch das Nickel- und durch das Aluminiumfilter in gleicher Weise geschwächt wird, wird also

$$I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Ni} = I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Al} .$$

Damit wird

$$a I^{Cu} \cdot k^{Cu}_{Al} - I^{Cu} \cdot k^{Cu}_{Ni} = (1 - a) I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Ni} .$$

Die Schwächung der Cu-Linie durch das Al-Filter kann aus den bekannten Massenabsorptionskoeffizienten berechnet werden, und der Quotient $\frac{I^{Cu} \cdot k^{Cu}_{Ni}}{I^{Kont} \cdot k^{Kont}_{Ni}}$ ergibt das Verhältnis, in dem die charakteristische Eigenstrahlung und das kurzwellige Kontinuum hinter dem Nickelfilter zu der in r sec^{-1} mit der Ionisationskammer gemessenen Intensität der Röntgenstrahlung beitragen.

Aus den Messungen von a ergab sich, daß 15% des gemessenen r-Wertes vom kurzwelligen Kontinuum herrühren. Aus dieser Zusammensetzung des r-Wertes kann man die intensitätsmäßige Zusammensetzung der Strahlung berechnen. Da wir aber nur die im Leuchtstoff absorbierte Energie berechnen wollen, geht in unsere Messung ausschließlich der r-Wert der Strahlung ein.

Da der r-Wert die Zahl der Ionenpaare, die von der betreffenden Strahlung in 1 cm^3 (= 1,2 mg) Luft unter bestimmten Bedingungen erzeugt werden, angibt, läßt sich direkt aus ihm die im Leuchtstoff absorbierte Energie berechnen. Es ist

$$E = \frac{f r \varepsilon \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Le} m_1}\right)}{e m_2 \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Luft}} ,$$

wenn ε = 32,2 eV, m_1 = die Masse der Leuchtstoffschicht, f = seine Fläche, m_2 = die Masse von 1 cm^3 Luft, e = die Elementarladung, $(\mu/\varrho)_{Le}$ der Massenabsorptionskoeffizient des Leuchtstoffes und $(\mu/\varrho)_{Luft}$ der Massenabsorptionskoeffizient der Luft, beides bei der Wellenlänge λ. Aus diesem Ausdruck ist der Anteil der absorbierten Energie der Cu-Linie zu berechnen.

Für das kurzwellige Kontinuum, das nicht mehr nur eine Wellenlänge umfaßt, müßte man setzen

$$\sum_{\lambda=1}^{n} \frac{\left(1 - e^{-(\mu/\varrho)_{Le} m_1}\right)}{(\mu/\varrho)_{Luft}} .$$

Da aber in dem für uns in Frage kommenden Bereich die e-Funktion noch entwickelbar ist, kann man diesen Ausdruck durch

$$m_1 \frac{1}{n} \sum_{\lambda=1}^{n} \frac{(\mu/\varrho)_{Le}}{(\mu/\varrho)_{Luft}}$$

ersetzen, wobei nun das Verhältnis der Massenabsorptionskoeffizienten von Leuchtstoff und Luft für alle n-Linien des Kontinuums eingeht. Wendet man diese Formeln z. B. auf ZnS an, so zeigt sich folgendes: Das Verhältnis

$$\frac{(\mu/\varrho)_{Le}}{(\mu/\varrho)_{Luft}} ,$$

das entscheidend eingeht, ist für Wellenlängen, die kleiner sind als die Zn-Absorptionskante, wesentlich verschieden von den Werten für Wellenlängen, die größer sind als diese. Dieser Umstand bedingt es, daß trotz des geringen Anteils der kurzwelligen Strahlung am r-Wert der gesamten Röntgenintensität dieser bei der Absorption im Leuchtstoff wesentlich mit zu berücksichtigen ist. Nun ist aber für alle Wellenlängen, die kürzer sind als die Zn-Kante, dieses Verhältnis sehr wenig von der Wellenlänge abhängig, so daß man auch ohne sehr genaue Kenntnis zur Zusammensetzung des kontinuierlichen Spektrums seinen Beitrag zur absorbierten Energie berechnen kann.

Leuchtstoff	Wirksame Schichtdicke m_1	In dieser Schicht absorbierte Röntgenenergie der Cu-Strahlg. in erg/sec	In dieser Schicht absorbierte Röntgenenergie des Kontinuums in erg/sec	Erregt. Licht in erg/sec	Absolutausbeute
ZnS-Ag	7,5	0,75	0,85	0,32	0,20
ZnS-Cu	10,25	0,95	1,16	0,666	0,30
Zn_2SiO_4	10,0	0,66	0,97	0,132	0,08
$CaWO_4$	3,7	0,73	0,66	0,058	0,04
Naphthalin	415	1,59	0,69	0,00175	0,008
Diphenyl	420	1,59	0,69	0,052	0,023

Tab. 2. Absolutausbeuten für Röntgenstrahlen.

2. Bestimmung der Absolutausbeute von ZnS-Cu und anderen Leuchtstoffen

Zur Absolutmessung des Fluoreszenzlichtes wurde der Abstand zwischen Sekundär-Elektronenvervielfacher und Leuchtstoff auf 9,4 cm vergrößert und das Fenster des Vervielfachers bis auf eine Fläche von 1 cm² lichtdicht abgedeckt. Der Röntgenstrahl fiel durch eine Bleiblende von 5 mm Durchmesser unter einem Winkel von 45° auf den Leuchtstoff. Diese Anordnung war notwendig, um eine direkte Beeinflussung des Vervielfachers durch die Röntgenstrahlen auszuschließen. Die wirksame Fläche des Leuchtstoffes betrug 25 mm². Eine solche leuchtende Fläche kann gegenüber dem 9,4 cm entfernten Sekundär-Elektronenvervielfacher als punktförmige Lichtquelle angesehen werden.

In dieser Anordnung wurde das Licht, das in den Vervielfacher einfiel, gemessen, und daraus das nach allen Seiten ausgesandte Licht berechnet. Die benutzten Schichtdicken lagen in Bereichen, in denen praktisch noch alles erzeugte Licht den Leuchtstoff verlassen kann. Von der Anbringung kleiner Korrekturen für den Betrag von Streuung und Absorption in diesen dünnen Schichten, wie sie bei der Berechnung der Absolutausbeuten bei α-Strahlanregung angegeben wurden, wurde abgesehen, da die Unsicherheit der hier geschilderten Messung durch die schlecht definierte Zusammensetzung der Röntgenstrahlen sehr viel größer ist. Durch die Eichung des Vervielfachers und die bekannten räumlichen Verhältnisse konnte die gesamte, durch die weichen Röntgenstrahlen erzeugte Lichtenergie bestimmt werden.

Die Leuchtstoffplättchen befanden sich in 50 cm Entfernung vom Brennfleck der Röhre, an der Stelle also, an der mit der Ionisationskammer eine Röntgenintensität von 1,16 r sec^{-1} gemessen worden war. Aus den im Vorhergehenden durchgeführten Betrachtungen über die Zusammensetzung der benutzten Röntgenstrahlung läßt sich der Betrag der Absorption in unseren Leuchtstoffen und damit die absolute Lichtausbeute berechnen (s. Tab. 2). Im Gegensatz zu den Messungen der absoluten Lichtausbeuten bei Anregung mit γ-Strahlen wurden hier die Ausbeuten aller Leuchtstoffe direkt ohne den Umweg über Relativwerte gemessen. Das Verhältnis dieser absoluten Ausbeuten stimmt vollkommen mit den früher gemessenen Relativwerten überein. Die Genauigkeit der für weiche Röntgenstrahlen ermittelten Werte ist besonders bei den Leuchtstoffen, die Zink enthalten, nicht so groß wie die Werte bei α- und γ-Strahlerregung. Dies liegt daran, daß infolge der Absorption des Zinks der Anteil des kurzwelligen Kontinuums der Röntgenstrahlen bei diesen Leuchtstoffen relativ stark gegenüber der Kupfer-K-Strahlung absorbiert und daher trotz des geringen r-Wertes dieses Strahlungsanteils einen merklichen Anteil für die Lichterregung liefert. Da nun der relative Anteil des Kontinuums nur mit einer mäßigen Genauigkeit bestimmt ist, sind diese Ausbeute-Angaben alle unsicherer als die α- und γ-Werte. Vielleicht erklären sich dadurch die uns etwas hoch erscheinenden Werte für die Zinksulfide. Um zu genaueren Ausbeutewerten zu kommen, müßte man mit am Kristall monochromatisierter Röntgenstrahlung arbeiten.

V. Diskussion

Bei der Diskussion der Energieausbeute-Messungen bei Anregung durch α-, γ- und Röntgenstrahlung muß man zunächst folgendes bedenken: Bei der Anregung mit Licht handelt es sich um die Anregung eines ganz bestimmten Elektronenüberganges in der untersuchten Substanz. Für diesen Übergang findet man dann eine bestimmte Ausbeute, z. B. bei den Zinksulfiden, wenn man Licht in der Nähe der Absorptionskante absorbieren läßt, eine Quantenausbeute von nahezu 1, der wegen der Verschiebung des Fluoreszenzspek-

trums nach Rot je nach Lage desselben eine Energieausbeute von etwa 60 bis 80% entspricht. Bei Anregung mit den genannten Strahlungen (α, β, γ) wird nicht ein bestimmter Elektronenübergang in der Substanz hervorgerufen, sondern alle überhaupt möglichen Übergänge geringer Energie. Dem entspricht es, daß eine ganze Reihe von optisch hervorragend guten Leuchtstoffen bei Anregung mit den hier untersuchten Strahlungen nur eine verschwindende Ausbeute aufweist. So hat man z. B. lange Zeit die Meinung vertreten, daß die organischen Leuchtstoffe und auch die Borate durch Korpuskularstrahlen nur mit sehr geringer Ausbeute angeregt werden. Nun gibt es in der Tat eine Reihe von hervorragenden organischen Leuchtstoffen, die optisch sehr gut angeregt werden, korpuskular aber nicht. Ein solches Verhalten liegt immer dann vor, wenn die Fluoreszenz auf einem bestimmten Elektronenübergang beruht, in dem optisch selektiv stark absorbiert wird, der aber nur mit relativ geringer Häufigkeit in der Substanz vorkommt, und auf den eine Energieübertragung von anderen Elektronen nicht möglich ist, so daß derselbe nur mit geringer Häufigkeit durch Korpuskular-Anregung hervorgerufen wird. Nun zeigen aber unsere Messungen, daß nicht nur die anorganischen Leuchtstoffe die zuerst von Riehl für α-Strahlen entdeckte hohe Lichtausbeute aufweisen, sondern daß auch organische Leuchtstoffe, wenigstens bei Anregung mit energiereichen Elektronen, relativ hohe Ausbeuten besitzen. Dabei ist die Ausbeute für schnelle Elektronen und γ-Strahlen als gleich anzusehen, denn die harte γ-Strahlung wirkt praktisch nur durch ihre energiereichen Compton-Elektronen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unsere Ausbeuteangaben bei γ-Strahlen sich nicht auf die absorbierte γ-Strahlenergie beziehen, sondern nur auf den Teil der absorbierten γ-Strahlenergie, der in Elektronenenergie umgewandelt wird. Sonst würden die Energieausbeuten um etwa einen Faktor 1,8 kleiner werden (der Anteil der absorbierten Energie, der in Compton-γ-Strahlung umgewandelt wird, liefert keinen Beitrag zur Fluoreszenzerregung). Es stellen also die von uns angegebenen γ-Strahl-Ausbeuten direkt auch die Ausbeuten für energiereiche Elektronen dar (einige 100 KeV Energie).

Die untersuchten Leuchtstoffe umfassen eine ganze Reihe prinzipiell voneinander verschiedener Arten von Leuchtstoffen: die Leuchtstoffe von der Klasse des ZnS, die bekanntlich dadurch charakterisiert sind, daß ihre Leuchtreaktion bimolekular verläuft. Dann die Klasse des Willemits, ein Leuchtstoff, der auch durch Fremdzusatz erst aktiviert werden muß, dessen Leuchtreaktion aber ein ganz anderes Verhalten zeigt als die der Zinksulfide. Sodann haben wir noch die Wolframate untersucht, über deren Leuchtmechanismus bisher wenig bekannt ist, bei denen man nicht einmal weiß, ob es sich um ein Reinstoff- oder ein Aktivatorleuchten handelt. Dazu kommen noch die Leuchtstoffe des Kaliumbromids mit Schwermetallzusätzen, die bisher nur optisch untersucht waren und über deren Ausbeuten uns keine quantitativen Angaben bekannt sind, und schließlich noch die Gruppe der organischen Leuchtstoffe, die wir mit einigen Vorbehalten als Reinstoffleuchter ansehen wollen.

Experimentell unterscheiden sich diese Leuchtstoffe folgendermaßen: Während die absolute Lichtausbeute erheblichen Schwankungen unterworfen ist und keine ausgesprochene Regelmäßigkeit aufweist, zeigt das Verhältnis der Lichtausbeute bei α-Teilchen und Elektronen-Erregung ganz charakteristische Unterschiede. Bei den Leuchtstoffen vom Typus der Zinksulfide ergibt die Erregung durch α-Teilchen immer die größere Ausbeute, bei allen übrigen Leuchtstoffen ist die Ausbeute bei α-Erregung schwächer als bei Erregung durch schnelle Elektronen (γ-Strahlung), bei den organischen Leuchtstoffen sogar beinahe um eine Größenordnung schwächer. Ferner unterscheiden sich die Leuchtstoffe experimentell noch durch die Abklingungsdauer des Leuchtens. Diese kann man am besten bei Erregung durch einzelne α-Teilchen messen. Man findet dann bei den Sulfiden eine Leuchtdauer zwischen 10^{-5} und 10^{-7} sec (bei Elektronen-Erregungen ist bei diesen Leuchtstoffen die Leuchtdauer wegen des bimolekularen Charakters des Leuchtens und der geringeren Erregungsdichte sehr viel größer). Bei dem Willemit ist die Leuchtdauer ziemlich groß, bei den Wolframaten und bei den organischen Leuchtstoffen ist die Leuchtdauer außerordentlich kurz.

Einen Wert für die theoretische Höchstgrenze der Ausbeute kann man sich auf folgende Weise verschaffen: Würde die Quantenausbeute bei Lichterregung in der zur Fluoreszenzbande gehörenden Absorptionsbande 1 sein, so würde die Energieausbeute im Verhältnis der mittleren Wellenlänge

Leuchtstoff	Emissionsgebiet Å	Energieausbeute α	γ	Röntgenstr.
ZnS-Ag	4500	0,280	0,135	0,20
ZnS-Cu	5200	0,250	0,22	0,30
CdS-Ag	7600	0,23	0,23*	(0,15)*
ZnS/CdS-Cu	5900	0,120	0,180*	(0,12)*
ZnS/ZnSe-Ag	5700	0,12		
Zn_2SiO_4-Mn	5250	0,035	0,11	0,08
ZnO	5500	0,020	0,10*	0,04*
$Cd_2B_2O_5$	6200	0,018	0,10*	0,04*
$CaWO_4$	4300	0,017	0,08	0,04
$MgWO_4$	4900	0,017		
KBr-Tl	3600	0,017	0,07	
Diphenyl	3850	0,010	0,075	0,025
Phenanthren	4500	0,006	0,11	0,035*
Naphthalin	3850	0,003	0,05	0,008

* Bei der Korrektur hinzugefügt.

Tab. 3. Absolutausbeuten für α-, γ- und Röntgenstrahlen.

der Fluoreszenzbande zur Absorptionsbande kleiner sein, also bei ZnS-Ag etwa 75%, bei ZnS-Cu etwa 60% betragen, wenn man mit einer Wellenlänge an der Kante der Grundgitter-Absorption einstrahlt. Bei Erregung durch α-Teilchen oder Elektronen ist die theoretische Ausbeute noch um den Faktor 2 bis 3 geringer, weil die erregende Strahlung nicht nur die am lockersten gebundenen Elektronen in die unterste Anregungsstufe hebt, sondern weil auch fester gebundene Elektronen erregt und energetisch höhere Zustände erzeugt werden. Rechnet man mit der Annahme, daß „unnötige" Energieübertragungen in Wärmeschwingungen nicht auftreten, daß also alle Energie, wenn energetisch überhaupt möglich, in Anregungsenergie der am lockersten gebundenen Elektronen umgewandelt wird, so kommt man zu diesem Faktor 2 bis 3, um den die Ausbeute bei α- und Elektronenanregungen mindestens kleiner sein muß als bei Lichtanregung. Dies entspricht der bekannten Tatsache, daß zur Schaffung eines Ionenpaares in Luft nicht die Ionisations-Energie, sondern etwa ihr dreifacher Wert gebraucht wird.

Die Betrachtung der Tab. 3 zeigt, daß bei α-Erregung diese theoretischen Höchstwerte bei den Zinksulfiden und Cadmiumsulfiden nahezu erreicht werden.

Zwei Umstände können diese theoretische Ausbeute wesentlich herabsetzen. Es gibt eine Anzahl von Elektronen, deren Anregungsenergie überhaupt nicht auf die Fluoreszenzbande übertragen werden kann. Es kann also die Fluoreszenzbande nur mit einem Teil aller erregungsfähigen Elektronen gekoppelt sein. Der zweite Umstand, der eine Herabsetzung der Ausbeute bewirken kann, besteht in der Möglichkeit, daß die Anregungsenergie, bevor sie als Licht ausgestrahlt wird, durch einen zusätzlichen Mechanismus in thermische Energie umgewandelt wird.

Die hohen Ausbeutewerte bei den Sulfiden zeigen, daß hier offenbar alle Elektronen ihre Energie auf die Fluoreszenzbande übertragen können. Trotzdem treten auch bei diesen Stoffen noch außerordentlich charakteristische Unterschiede auf. Es zeigen z. B. die untersuchten silberaktivierten Zinksulfide und kupferaktivierten Zinksulfide bei γ-Strahlerregung sehr erhebliche Unterschiede, während bei α-Strahlerregung die Unterschiede viel kleiner sind und in der entgegengesetzten Richtung liegen. Wir vermuten, daß die Unterschiede zwischen α- und γ-Strahlerregung im wesentlichen darauf beruhen, daß die Leuchtdauer des Einzelprozesses bei Anregung mit γ-Strahlen erheblich länger ist als bei α-Strahlerregung. Daher können bei Elektronenerregung Prozesse, die eine Umwandlung von Anregungsenergie in thermische Energie bewirken, schon merkbar werden, die während der kurzen Leuchtdauer bei α-Strahlerregung noch nicht wirksam sind. Theoretisch hätte man zu erwarten, daß ZnS-Ag eine etwa 15% größere Ausbeute aufweist als ZnS-Cu. Dies scheint mit den von uns gefundenen α-Werten übereinzustimmen, obwohl die Messungen noch nicht genau genug sind, um dies mit völliger Sicherheit behaupten zu können. Bei γ-Strahlerregung ist aber das Verhältnis ganz anders. ZnS-Cu leuchtet sogar intensiver als ZnS-Ag. Wir vermuten, daß diese schwächere Ausbeute des ZnS-Ag bei γ-Strahlerregung, wie gesagt, auf einem zusätzlichen auslöschenden Prozeß im ZnS zurückzuführen ist (Killer-Wirkung), der in dem untersuchten ZnS-Cu nicht auftrat. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das untersuchte ZnS-Cu als Wurtzit-Gitter vorlag, während das ZnS-Ag in Blendenform untersucht wurde. Auf alle Fälle zeigen die hohen α-Ausbeuten, daß hier nahezu alle Elektronen mit der Fluoreszenzbande gekoppelt sind.

Ein Beispiel für Leuchtstoffe, bei denen eine solche Koppelung nur für einen kleinen Teil der Elektronen besteht, ergeben die vielen organischen Leuchtstoffe, die optisch sehr gut erregt werden können, die aber mit Korpuskularerregung nur eine verschwindend kleine Ausbeute aufweisen.

Ob bei den hier angegebenen Leuchtstoffen eine unvollkommene Koppelung zwischen den Elektronen und dem Fluoreszenzband, oder nur eine zusätzliche auslöschende Wirkung für die kleineren Ausbeuten verantwortlich ist, kann man erst dann entscheiden, wenn durch optische Untersuchungen an den gleichen Leuchtstoffen die Quantenausbeute bestimmt worden ist. Schon jetzt aber kann man mit Sicherheit sagen, daß bei diesen Leuchtstoffen eine sehr erhebliche, zusätzliche auslöschende Wirkung vorhanden ist[9].

Dies geht besonders deutlich daraus hervor, daß bei diesen Leuchtstoffen keine einheitliche Abhängigkeit der Ausbeute von der Struktur des Moleküls vorhanden ist und daß die Ausbeute selbst durch den Aggregatzustand, ja sogar durch den Zustand des Kristalls (ob aus der Schmelze erstarrt oder sublimiert) bedingt ist. Vermutlich wird bei diesen Leuchtstoffen für die unter der theoretischen Ausbeute liegenden Werte sowohl unvollkommene Koppelung zwischen den Elektronen wie auch zusätzlich auslöschende Wirkung verantwortlich sein.

Eine genaue Theorie der auslöschenden Wirkung ist erst dann möglich, wenn man auf den Emissionsakt selber näher eingeht. In diesem Zusammenhang sei nur daran erinnert, daß das Leuchten bei den untersuchten Stoffen auf ganz außerordentlich verschiedene Weise zustande kommt. Bei den Sulfiden und beim Willemit leuchtet der Grundstoff überhaupt nicht; das Leuchten kommt nur durch Energie-Übertragung (Energiewanderung) zum Aktivator-Atom zustande. Bei den organischen Molekülen liegt vermutlich ein Reinstoff-Leuchten vor. Dem entspricht es, daß bei den letzteren die Leuchtdauer außerordentlich kurz ist, während bei den zuerst genannten Stoffen das Leuchten eben wegen der erheblichen Dauer der Energiewanderung sehr viel längere Zeit beansprucht. Die hohen Lichtausbeuten bei den erstgenannten Leuchtstoffen beweisen also, daß bei ihnen eine zusätzliche auslöschende Wirkung nur in sehr geringem Maße auftritt im Vergleich zu den organischen Leuchtstoffen, bei denen die auslöschende Wirkung sich trotz ihrer so außerordentlich kurzen Lebensdauer schon deutlich bemerkbar macht. Die auslöschende Wirkung ist also bei ihnen um Größenordnungen stärker als z. B. bei Zinksulfid.

Die auffallende Erscheinung, daß die α-Strahl-Ausbeute bei den Sulfiden größer, bei den übrigen Leuchtstoffen kleiner ist als bei Elektronen-Erregung, möchten wir auf eine zusätzlich auslöschende Wirkung bei den letzteren zurückführen. Bei α-Strahlerregung ist im ersten Augenblick der Anregung eine sehr große Erregungsdichte vorhanden. Diese ist so groß, daß benachbarte Moleküle gleichzeitig angeregt werden. Diese benachbarten angeregten Moleküle bewirken nun, daß die Anregungsenergie, bevor sie zur Ausstrahlung kommt, in thermische Energie umgewandelt wird, ähnlich wie eine Umwandlung eintritt, wenn 2 Moleküle besonders nahe benachbart sind. Eine ähnliche, wenn auch nicht so starke Wirkung üben bei diesen Leuchtstoffen weiche Röntgenstrahlen aus, die ebenfalls eine stärkere Erregungsdichte hervorrufen als γ-Strahlen. Daher liegen auch die Ausbeutewerte zwischen den entsprechenden Werten von α- und γ-Strahlen. Daß bei den Sulfiden eine solche Wirkung der α-Strahlerregung nicht vorhanden ist, liegt daran, daß bei diesen die Energieübertragung auf das Aktivator-Atom im wesentlichen durch Elektronenwanderung (Elektronen-Diffusion) vor sich geht. Bei diesen Stoffen wandern die Elektronen und die „Löcher", wie man aus ihrer Photoleitfähigkeit sieht, unabhängig voneinander. Dadurch wird das Elektron relativ schnell von den ihm zugehörenden „Löchern" getrennt, und es kann zunächst keine Rekombination stattfinden. Bei den übrigen Leuchtstoffen wandern aber Elektronen und „Löcher" nicht unabhängig voneinander, es wird also die Anregungsenergie von Atom zu Atom als Ganzes übertragen, und es kann an jeder Störstelle Rekombination, d. h. Umwandlung von Anregungsenergie in thermische Energie, stattfinden. Auf Einzelheiten des Leuchtprozesses wollen wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Über Stabilität und Dämpfung von Rohrwellen elektrischen und magnetischen Typs gleicher Grenzfrequenz

Von Rolf Müller

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **4 a**, 218—224 [1949]; eingegangen am 3. Mai 1948)

Die Berechnung der Rohrwellen in einem unendlich langen, ideal leitenden Rohr wird auf ein zweidimensionales Randwertproblem zurückgeführt, dessen Lösungsmannigfaltigkeit die elektrischen (E)- und magnetischen (H)-Wellen umfaßt. E- und H-Wellen mit gleicher Grenzfrequenz gehören von diesem Standpunkt aus zu einem mehrfachen Eigenwert des betrachteten Eigenwertproblems. Die Dämpfung der Rohrwellen durch endliche Leitfähigkeit der Rohrwand wird als Störung dieses Randwertproblems behandelt. Die Störungsrechnung erlaubt es auch, den Fall der Entartung in konsequenter Weise durchzuführen. Es folgt, daß im allgemeinen zu einem solchen entarteten Eigenwert nicht mehr reine E- und H-Wellen als Eigenlösungen gehören, sondern Linearkombinationen aus beiden. Diese Linearkombinationen stellen die im real leitenden Rohr stabilen Wellentypen dar, denen allein eine Dämpfungskonstante zugeordnet werden kann.

Die beiden wichtigsten Beispiele der genannten Entartung: Die E_{1n}- und H_{0n}-Wellen im kreiszylindrischen Rohr und die E_{1m}- und H_{1m}-Wellen im rechteckigen Rohr werden besprochen, und es wird gezeigt, daß die E_{1n}- und H_{0n}-Wellen im kreiszylindrischen Rohr auch bei Berücksichtigung der Dämpfung stabil bleiben, während die E_{1m}- und H_{1m}-Wellen im rechteckigen Rohr instabil werden, solange das Rechteck nicht in ein Quadrat ausartet.

I. Rohrwellen im ideal leitenden Rohr

Die Berechnung der elektromagnetischen Rohrwellen in einem unendlich langen, idealleitenden Zylinder beliebigen Querschnitts läßt sich auf ein zweidimensionales Randwertproblem zurückführen. Der Feldzustand wird durch die Maxwellschen Gleichungen beschrieben, die für zeitlich mit der Kreisfrequenz ω periodische Felder lauten:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -i\,\omega\, \Pi\, \mathfrak{H}\,, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= i\,\omega\, \Delta \mathfrak{E}\,. \end{aligned} \tag{1}$$

Dabei bedeuten Π die Induktionskonstante des Dielektrikums im Rohr, Δ die Verschiebungskonstante des Dielektrikums im Rohr und $i = \sqrt{-1}$ die imagimäre Einheit.

Aus (1) folgt durch Elimination des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ eine Wellengleichung für das elektrische Feld $\mathfrak{E}$:

$$\triangle \mathfrak{E} + k^2 \mathfrak{E} = 0\,. \tag{2}$$

Dabei bedeutet k die Wellenzahl:

$$k = \omega \sqrt{\Pi \Delta}\,. \tag{2a}$$

Zur Gl. (2) kommt als Nebenbedingung die in den Gln. (1) implizit enthaltene Divergenzbedingung:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0\,. \tag{2b}$$

Wegen der in diesem Abschnitt vorausgesetzten idealen Leitfähigkeit der Rohrwand tritt als Randbedingung zu der Wellengleichung (2) das Verschwinden der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes am Mantel des Rohres:

$$\mathfrak{E}_{\text{tang}} = 0\,. \tag{3}$$

Führt man ein beliebiges Zylinderkoordinatensystem u, v, z ein, wobei u, v orthogonale Koordinaten in einer Querschnittsebene $z = \text{const}$ des Rohres sein sollen, so läßt sich bekanntlich die z-Abhängigkeit des Vektorfeldes $\mathfrak{E}$ abseparieren

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{A}\, e^{-ihz}\,. \tag{4}$$

h ist dabei die Fortpflanzungskonstante der Wellen im Rohr. Das Vektorfeld $\mathfrak{A}$ (u, v) genügt, wie aus den Gln. (2) und (4) hervorgeht, der Wellengleichung

$$\triangle \mathfrak{A} + \gamma^2 \mathfrak{A} = 0\,, \tag{5}$$

wobei der Parameter γ durch die Beziehung

$$\gamma^2 = k^2 - h^2 \tag{6}$$

mit der Wellenzahl k und der Ausbreitungskonstanten h verknüpft ist. Weiter folgt aus den Gln. (2b) und (4), wenn $\mathfrak{z}$ den Einheitsvektor in Richtung der Zylinderachse bedeutet:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} = \mp i h (\mathfrak{A}\,\mathfrak{z}) = \mp i h A_z . \tag{7}$$

Da das Vektorfeld $\mathfrak{A}$ nicht von z abhängt, sind wegen Gl. (7) nur die beiden Transversalkomponenten von $\mathfrak{A}$ voneinander unabhängig, während sich die z-Komponente A_z durch Differentiation gewinnen läßt. Schreiben wir:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{B} + A_z \mathfrak{z} , \tag{8}$$

wobei in $\mathfrak{B}$ die Transversalkomponenten des Vektorfeldes $\mathfrak{A}$ zusammengefaßt sind, so folgt aus Gl. (7):

$$A_z = \pm \frac{i}{h} \operatorname{div} \mathfrak{B} , \tag{9}$$

und schließlich aus Gl. (5) als Wellengleichung für $\mathfrak{B}$:

$$\triangle \mathfrak{B} + \gamma^2 \mathfrak{B} = 0 , \tag{10}$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{B} &= 0 , \\ (\mathfrak{B}\,\mathfrak{t}) &= 0 \end{aligned} \tag{10a}$$

auf Γ, wobei Γ die Randkurve der Rohrquerschnittsfläche F und $\mathfrak{t}$ den Tangenteneinheitsvektor an die Randkurve Γ bedeuten.

Aus den Eigenlösungen γ_j, $\mathfrak{B}_j$ des Randwertproblems (10) erhält man nach den Gln. (1), (4), (6), (8) und (9) das elektrische und das magnetische Feld der entsprechenden Rohrwellen zu:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_j &= A \left(\mathfrak{B}_j \pm \frac{i}{h_j} \mathfrak{z} \operatorname{div} \mathfrak{B}_j \right) e^{\pm i h_j z} , \\ \mathfrak{H}_j &= \frac{i A}{\omega \Pi} \left\{ \operatorname{rot} \mathfrak{B}_j \pm \frac{i}{h_j} [\mathfrak{z} \times (k^2 \mathfrak{B}_j - \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{B}_j)] \right\} e^{\pm i h_j z} . \end{aligned} \tag{11}$$

A ist ein beliebiger Amplitudenfaktor. Die Fortpflanzungskonstante h_j ist nach Gl. (6)

$$h_j = \sqrt{k^2 - \gamma_j^2} . \tag{11a}$$

Eine Wellenausbreitung im Rohr findet nur statt, solange h_j reell, also $k > \gamma_j$ ist. Durch den Grenzfall $k = \gamma_j$ wird eine für die betrachtete Welle charakteristische Frequenz

$$\omega_j = \gamma_j / \sqrt{\Pi \Delta} \tag{12}$$

definiert, die Grenzfrequenz der betreffenden Welle.

In den Gln. (11) sind alle im Rohr möglichen Wellentypen enthalten. Diese Gesamtheit läßt sich bekanntlich aufteilen in Wellen vom elektrischen Typus, gekennzeichnet durch das Verschwinden der Longitudinalkomponente des Magnetfeldes ($H_z = 0$), und in Wellen vom magnetischen Typus, entsprechend charakterisiert durch das Verschwinden der Longitudinalkomponente des elektrischen Feldes ($E_z = 0$). Man kann diese Aufteilung durch folgende Betrachtung gewinnen: Ein Vektorfeld, das, wie unser Feld $\mathfrak{B}$, nur Transversalkomponenten besitzt und nicht von der z-Koordinate abhängt, läßt sich immer in folgender Weise aus zwei Gradientenfeldern zusammensetzen:

$$\mathfrak{B} = \operatorname{grad} f + [\operatorname{grad} g \times \mathfrak{z}] . \tag{13}$$

Damit zerfällt unser Randwertproblem Gl. (10) in zwei skalare Eigenwertprobleme, aus deren Eigenlösung sich die E- bzw. H-Wellen ableiten lassen:

$$\begin{aligned} \triangle f + \gamma^2 f &= 0 \qquad \text{in } F , \\ f &= 0 \qquad \text{auf } \Gamma , \end{aligned} \tag{14}$$

mit den Eigenlösungen γ_ν^{E}, f_ν. Und

$$\begin{aligned} \triangle g + \gamma^2 g &= 0 \qquad \text{in } F , \\ \partial g / \partial n &= 0 \qquad \text{auf } \Gamma^1 , \end{aligned} \tag{14a}$$

mit den Eigenlösungen γ_ν^{H}, g_ν. Die Indizes E und H deuten die Zuordnung zu den E- bzw. H-Wellen an. Die zu den Eigenlösungen von Gl. (14) und Gl. (14a) gehörigen Eigenlösungen des Randwertproblems Gl. (10), die wir als normiert annehmen wollen, sind:

$$\gamma_j = \gamma_\nu^{\mathrm{E}} ; \quad \mathfrak{B}_j = \mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}} = N_\nu^{\mathrm{E}} \operatorname{grad} f_\nu \tag{15}$$

[1] $\partial/\partial n$ bedeutet die Differentiation in Richtung der Normalen an Γ; $\partial/\partial n \equiv (\mathfrak{n} \operatorname{grad})$; $\mathfrak{n}$: Normaleneinheitsvektor.

und

$$\gamma_j = \gamma_\mu^{\mathrm{H}}; \quad \mathfrak{B}_j = \mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}} = N_\mu^{\mathrm{H}} [\operatorname{grad} g_\mu \times \mathfrak{z}],$$

mit den Normierungsfaktoren

$$N_\nu^{\mathrm{E}} = \sqrt{\frac{1}{\int_F (\operatorname{grad} f_\nu)^2 \, df}} = \frac{1}{\gamma_\nu^{\mathrm{E}}} \sqrt{\frac{1}{\int_F f_\nu^2 \, df}}$$

und (15a)

$$N_\mu^{\mathrm{H}} = \sqrt{\frac{1}{\int_F (\operatorname{grad} g_\mu)^2 \, df}} = \frac{1}{\gamma_\mu^{\mathrm{H}}} \sqrt{\frac{1}{\int_F g_\mu^2 \, df}}.$$

Daß die $\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}}$ bzw. die $\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}}$ auf Wellen vom elektrischen bzw. magnetischen Typus führen, ist aus den Gln. (11) leicht zu entnehmen, wenn man berücksichtigt, daß $\operatorname{rot} \operatorname{grad} f = 0$ für jede beliebige Funktion f und $\operatorname{div} [\operatorname{grad} g \times \mathfrak{z}] = \operatorname{div} \operatorname{rot} (g \mathfrak{z}) = 0$ für jede beliebige Funktion g ist, also H_z bzw. E_z verschwinden muß.

Ist nun die Grenzfrequenz $\omega_\nu^{\mathrm{E}} = \gamma_\nu^{\mathrm{E}} / \sqrt{\Pi \Delta}$ einer Welle vom elektr. Typus gleich der Grenzfrequenz $\omega_\mu^{\mathrm{H}} = \gamma_\mu^{\mathrm{H}} / \sqrt{\Pi \Delta}$ einer Welle vom magnet. Typ, so gehören die entspr. $\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}}$ und $\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}}$ als Eigenlösungen zu einem mindestens zweifachen Eigenwert $\gamma_j = \gamma_\nu^{\mathrm{E}} = \gamma_\mu^{\mathrm{H}}$ des Randwertproblems (10). (Von einer evtl. Mehrfachheit der γ_ν^{E} bzw. γ_μ^{H} unter sich wollen wir im folgenden der Übersichtlichkeit halber absehen.) Die genannte Entartung würde nicht in Erscheinung treten, wenn man von den Randwertproblemen (14) der E- und H-Wellen allein ausgeht. Ihre Berücksichtigung ist jedoch wesentlich, wenn man den Einfluß einer kleinen Störung, z. B. die endliche Leitfähigkeit der Rohrwand, auf das Verhalten von E- und H-Wellen gleicher Grenzfrequenz untersuchen will. Da jede Linearkombination $\mathfrak{B}_j = \mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}} + c \mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}}$ eine mögliche Eigenlösung des Randwertproblems (10) zu einem Eigenwert $\gamma_j = \gamma_\nu^{\mathrm{E}} = \gamma_\mu^{\mathrm{H}}$ ist, kann erst durch die Störungsrechnung, die vom Randwertproblem (10) auszugehen hat, entschieden werden, an welche Linearkombinationen sich die Störung stetig anschließt. Es ist jedenfalls im allgemeinen nicht zu erwarten, daß die E- bzw. die H-Wellen die Lösung nullter Näherung darstellen.

II. Berücksichtigung der endlichen Leitfähigkeit der Rohrwand

Berücksichtigt man die endliche Leitfähigkeit der Rohrwand, so gilt dort nicht mehr als Randbedingung das Verschwinden der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes, sondern, wie aus der Theorie des Skin-Effektes an ebenen Grenzflächen[2] hervorgeht, in einer für unsere Betrachtungen genügenden Näherung:

$$\mathfrak{E}_{\mathrm{tang}} = (i - 1) \sqrt{\frac{\omega \Pi_{\mathrm{R}}}{2 \sigma}} [\mathfrak{H} \times \mathfrak{n}]. \qquad (16)$$

Dabei bedeuten Π_{R} die Induktionskonstante des Rohrmaterials, σ die Leitfähigkeit des Rohrmaterials und $\mathfrak{n}$ den Normaleinheitsvektor auf der Hülle.

Unter Berücksichtigung der Gln. (11) folgen daraus als neue Randbedingungen für das Vektorfeld $\mathfrak{B}$ am Rande Γ der Querschnittsfläche F des Rohres:

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = C \left\{ h^2 (\mathfrak{B} \mathfrak{n}) - \frac{\partial}{\partial n} \operatorname{div} \mathfrak{B} \right\},$$
$$(\mathfrak{B} \mathfrak{t}) = -C (\mathfrak{z} \operatorname{rot} \mathfrak{B}), \qquad (17)$$

mit

$$C = \frac{1 + i}{\Pi} \sqrt{\frac{\Pi_{\mathrm{R}}}{2 \omega \sigma}}. \qquad (17a)$$

Wir wollen nun die Wellengleichung:

$$\Delta \mathfrak{B} + \gamma^2 \mathfrak{B} = 0 \qquad (18)$$

mit den Randbedingungen (17) auf ein Randwertproblem mit den homogenen Randwerten (10a) zurückführen. Zu diesem Zwecke konstruieren wir ein Hilfsfeld $\mathfrak{b}$, das am Rande Γ den Randbedingungen

$$\operatorname{div} \mathfrak{b} = C \left\{ h^2 (\mathfrak{B} \mathfrak{n}) - \frac{\partial}{\partial n} \operatorname{div} \mathfrak{B} \right\},$$
$$(\mathfrak{b} \mathfrak{t}) = -C (\mathfrak{z} \operatorname{rot} \mathfrak{B}), \qquad (19)$$

und im Innern von F der Gleichung:

$$\Delta \mathfrak{b} = 0 \qquad (20)$$

genügt. Ein Feld mit den gewünschten Eigenschaften ist:

$$\mathfrak{b} = \operatorname{grad} \varphi + [\operatorname{grad} \psi \times \mathfrak{z}], \qquad (21)$$

wenn man die φ und ψ aus folgenden Randwertproblemen der Potentialtheorie bestimmt:

[2] F. Mises, Differentialgleichungen der Physik, 2. Aufl., Bd. 2, S. 876.

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varphi &= p\\ \Delta p &= 0\end{aligned}\right\}\text{ in } F,\quad \left.\begin{aligned}&\varphi = 0\\ &p = C\left\{h^2(\mathfrak{B}\,\mathfrak{n}) - \frac{\partial}{\partial n}\operatorname{div}\mathfrak{B}\right\}\end{aligned}\right\}\text{ auf } \Gamma \tag{22}$$

und

$$\left.\begin{aligned}\Delta\psi &= q\\ \Delta q &= 0\end{aligned}\right\}\text{ in } F,\quad \left.\begin{aligned}&\partial\psi/\partial n = C(\mathfrak{z}\,\operatorname{rot}\mathfrak{B})\\ &\partial q/\partial n = \partial p/\partial s^3\end{aligned}\right\}\text{ auf } \Gamma. \tag{22a}$$

Bildet man nun:

$$\mathfrak{B}' = \mathfrak{B} - \mathfrak{b}\,, \tag{23}$$

so erhält man mit Gl. (18) für das Vektorfeld $\mathfrak{B}'$ eine gestörte Wellengleichung:

$$\Delta\mathfrak{B}' + \gamma^2\mathfrak{B}' = -\gamma^2\mathfrak{b}\,, \tag{24}$$

mit den homogenen Randbedingungen:

$$\begin{aligned}\operatorname{div}\mathfrak{B}' &= 0\,,\\ (\mathfrak{B}'\,\mathfrak{t}) &= 0\,.\end{aligned} \tag{24a}$$

Die Eigenwerte von (24) seien: $\gamma_j = \mathring{\gamma}_j + \delta\gamma_j$, wobei $\mathring{\gamma}_j$ die Eigenwerte des ungestörten Problems (10) bedeuten, und $\delta\gamma_j$ die durch die Störung bedingten Änderungen der Eigenwerte. Man erhält nun unter der Voraussetzung, daß der entsprechende Eigenwert des ungestörten Problems einfach ist, nach bekannten Methoden der Störungsrechnung[4] für die Eigenwertstörung $\delta\gamma_j$ in erster Näherung:

$$\delta\gamma_j = -\frac{\mathring{\gamma}_j}{2}\int_F (\mathring{\mathfrak{b}}_j\,\mathring{\mathfrak{B}}_j)\,df\,. \tag{25}$$

$\mathring{\mathfrak{b}}_j$ ist die erste Näherung des zur j-ten Eigenlösung gehörigen Störfeldes $\mathfrak{b}_j$, die so zu gewinnen ist, daß in die Bestimmungsgleichung (22) die Randwerte des ungestörten Feldes $\mathfrak{B}_j$ eingesetzt werden. Für die Eigenwertstörungen $\delta\gamma_\nu^{\mathrm{E}}$ bzw. $\delta\gamma_{\mu\mu}^{\mathrm{H}}$ erhält man aus (25) und (22), unter Berücksichtigung der Gln. (15) und nach einigen Umformungen mit Hilfe der Gaußschen Integralsätze:

$$\begin{aligned}\delta\gamma_\nu^{\mathrm{E}} &= -C(N_\nu^{\mathrm{E}})^2\frac{k^2}{2\,\mathring{\gamma}_\nu^{\mathrm{E}}}\oint_\Gamma\left(\frac{\partial f_\nu}{\partial n}\right)^2 ds\,,\\ \delta\gamma_{\mu\mu}^{\mathrm{H}} &= -C(N_{\mu\mu}^{\mathrm{H}})^2\left\{\frac{(\mathring{\gamma}_{\mu\mu}^{\mathrm{H}})^3}{2}\oint_\Gamma (g_{\mu\mu})^2\,ds + \frac{k^2-(\mathring{\gamma}_{\mu\mu}^{\mathrm{H}})^2}{2\,\mathring{\gamma}_{\mu\mu}^{\mathrm{H}}}\oint_\Gamma\left(\frac{\partial g_{\mu\mu}}{\partial s}\right)^2 ds\right\}.\end{aligned} \tag{26}$$

Aus den berechneten Eigenwertstörungen ergibt sich die durch die Wandverluste bedingte Änderung δh_j der Fortpflanzungskonstanten:

$$\delta h_j = -\frac{\mathring{\gamma}_j\,\delta\gamma_j}{h_j}\,, \tag{27}$$

wobei $\mathring{h}_j = \sqrt{k^2 - \mathring{\gamma}_j^2}$ die Fortpflanzungskonstante der ungestörten Welle bedeutet. δh_j ist komplex. Der Realteil gibt eine, im nichtentarteten Fall meist belanglose, kleine Änderung der Phasengeschwindigkeit bzw. der Grenzfrequenz der Rohrwelle, und kann im allgemeinen unberücksichtigt bleiben. Der Imaginärteil von δh_j gibt die Dämpfung β_j der Rohrwellen. Man erhält unter Einführung des Verhältnisses Grenzfrequenz der ungestörten Welle zu Frequenz $v = \mathring{\gamma}_j/k$ die bekannten Dämpfungsformeln für E- und H-Wellen[5]

$$\begin{aligned}\beta_\nu^{\mathrm{E}} &= \sqrt{\frac{\omega_\nu^{\mathrm{E}}\,\Pi_{\mathrm{R}}\,\Delta}{8\,\sigma\,\Pi}}\,\frac{\oint_\Gamma (\partial f_\nu/\partial n)^2\,ds}{\int_F (\operatorname{grad} f_\nu)^2\,df}\sqrt{\frac{1}{v\,(1-v^2)}}\,,\\ \beta_{\mu\mu}^{\mathrm{H}} &= \sqrt{\frac{\omega_{\mu\mu}^{\mathrm{H}}\,\Pi_{\mathrm{R}}\,\Delta}{8\,\sigma\,\Pi}}\left\{\frac{\oint_\Gamma g_{\mu\mu}^2\,ds}{\int_F g_{\mu\mu}^2\,df}\sqrt{\frac{v^3}{1-v^2}} + \frac{\oint_\Gamma (\partial g_{\mu\mu}/\partial s)^2\,ds}{\int_F (\operatorname{grad} g_{\mu\mu})^2\,df}\sqrt{\frac{1-v^2}{v}}\right\}.\end{aligned} \tag{28}$$

[3] $\partial/\partial s$ bedeutet eine Differentiation in Richtung der Tangente an Γ; $\partial/\partial s = (\mathfrak{t}\,\operatorname{grad})$.
[4] Courant-Hilbert, Methoden der Mathem. Physik, 2. Aufl., Bd. 1, S. 296.
[5] G. Goubau, Wellenleiter und Hohlräume, ihre Theorie und Meßtechnik. Im Erscheinen.

Mit der hier wiedergegebenen Ableitung der Rohrwellendämpfung als Störung des Randwertproblems (10) läßt sich nun auch der Fall der oben beschriebenen Entartung in konsequenter Weise behandeln.

Für das ungestörte Problem ist jede Linearkombination $\mathfrak{B}_j = \mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}} + c\,\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}}$ der zu einem entarteten Eigenwert $\gamma_j = \gamma_\nu^{\mathrm{E}} = \gamma_\nu^{\mathrm{H}}$ gehörigen Eigenlösungen gleichberechtigt. Aus dieser Mannigfaltigkeit von Lösungen werden durch die Störung zwei linear unabhängige Lösungen ausgezeichnet, an die sich die Störung stetig anschließt. Die ausgezeichneten Linearkombinationen seien:

$$\begin{aligned} &\mathrm{I}\colon\ \mathfrak{B}_j^{\mathrm{I}} = N_j^{\mathrm{I}}\,(\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}} + c_1\,\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}})\,, \\ &\mathrm{II}\colon\ \mathfrak{B}_j^{\mathrm{II}} = N_j^{\mathrm{II}}\,(c_2\,\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}} + \mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}})\,, \end{aligned} \tag{29}$$

mit den Normierungsfaktoren:

$$N^{\mathrm{I}} = \sqrt{\frac{1}{1+c_1^{\,2}}}\,;$$

$$N^{\mathrm{II}} = \sqrt{\frac{1}{1+c_2^{\,2}}}\,.$$

Die Konstanten c_1 und c_2 ergeben sich nach der Methode der Störungsrechnung für entartete Systeme[6] aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} (a_{11} - \delta\gamma) + a_{12}\,x &= 0\,, \\ a_{21} + (a_{22} - \delta\gamma)\,x &= 0\,, \end{aligned} \tag{30}$$

wobei c_1 bzw. $1/c_2$ für x zu setzen ist. Die Koeffizienten a_{ik} sind:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\frac{\mathring{\gamma}_j}{2}\int_F (\mathring{\mathfrak{b}}_\nu^{\mathrm{E}}\,\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}})\,df = -C\,\frac{(N_\nu^{\mathrm{E}})^2\,\mathring{\gamma}_j}{2\,v^2}\oint_\Gamma \left(\frac{\partial f_\nu}{\partial u}\right)^2 ds\,, \\ a_{12} &= -\frac{\mathring{\gamma}_j}{2}\int_F (\mathring{\mathfrak{b}}_\mu^{\mathrm{H}}\,\mathfrak{B}_\nu^{\mathrm{E}})\,df = -C\,N_\nu^{\mathrm{E}}\,N_\mu^{\mathrm{H}}\,\mathring{\gamma}_j\,\frac{1-v^2}{2\,v^2}\oint_\Gamma \frac{\partial g_\mu}{\partial s}\,\frac{\partial f_\nu}{\partial n}\,ds\,, \\ a_{21} &= -\frac{\mathring{\gamma}_j}{2}\int_F (\mathring{\mathfrak{b}}_\nu^{\mathrm{E}}\,\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}})\,df = -C\,N_\nu^{\mathrm{E}}\,N_\mu^{\mathrm{H}}\,\mathring{\gamma}_j\,\frac{1}{2\,v^2}\oint_\Gamma \frac{\partial g_\mu}{\partial s}\,\frac{\partial f_\nu}{\partial n}\,ds\,, \\ a_{22} &= -\frac{\mathring{\gamma}_j}{2}\int_F (\mathring{\mathfrak{b}}_\mu^{\mathrm{H}}\,\mathfrak{B}_\mu^{\mathrm{H}})\,df = -C\,\frac{(N_\mu^{\mathrm{H}})^2\,\mathring{\gamma}_j}{2}\left\{\mathring{\gamma}_j^{\,2}\oint_\Gamma g_\mu^2\,ds + \frac{1-v^2}{v^2}\oint_\Gamma \left(\frac{\partial g_\mu}{\partial s}\right)^2 ds\right\}. \end{aligned} \tag{31}$$

Die beiden Gln. (30) sind nur miteinander verträglich, wenn

$$(a_{11} - \delta\gamma_j)\,(a_{22} - \delta\gamma_j) - a_{12}\,a_{21} = 0 \tag{32}$$

ist. Aus dieser Bedingung erhält man zwei Werte für die Eigenwertstörung $\delta\gamma_j$, mit denen die Gln. (30) die beiden gesuchten Konstanten c_1 und c_2 ergeben. Damit sind die beiden Linearkombinationen (29) und die zugehörigen Eigenwertstörungen bestimmt, und damit nach Gl. (27) auch die Störungen δh_j der Fortpflanzungskonstanten der beiden durch die Linearkombinationen (29) gegebenen Rohrwellen. Man erhält für die beiden Werte der Eigenwertstörung

$$\delta\gamma_j = \frac{1}{2}\left\{a_{11} + a_{22} \pm \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 - 4\,a_{12}\,a_{21}}\right\}, \tag{33}$$

[6] Courant-Hilbert[4], S. 298.

und wenn man das positive Vorzeichen der Wurzel der Kombination I zuordnet:

$$\delta\gamma_j^{\mathrm{I}} = \frac{1}{2}\left\{a_{11} + a_{22} + \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 - 4\,a_{12}\,a_{21}}\right\};$$

$$\delta h_j^{\mathrm{I}} = -\frac{\mathring{\gamma}_j\,\delta\gamma_j^{\mathrm{I}}}{\mathring{h}_j}\,, \tag{34}$$

$$c_1 = \frac{2\,a_{21}}{a_{11} - a_{22} + \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 - 4\,a_{12}\,a_{21}}}\,;$$

entsprechend für die Kombination II:

$$\delta\gamma_j^{\mathrm{II}} = \frac{1}{2}\left\{a_{11} + a_{22} - \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 - 4\,a_{12}\,a_{21}}\right\};$$

$$\delta h_j^{\mathrm{II}} = -\frac{\mathring{\gamma}_j\,\delta\gamma_j^{\mathrm{I}}}{\mathring{h}_j}\,, \tag{34 a}$$

$$c_2 = \frac{2\,a_{12}}{a_{11} - a_{22} + \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 - 4\,a_{12}\,a_{21}}}\,.$$

Aus den Gln. (29) und (34) folgt, daß die E- und H-Wellen nur dann die der Störung angepaßten Lösungen nullter Näherung sind, wenn die Koeffizienten a_{12} und a_{21} verschwinden, wenn also $\oint_\Gamma \frac{\partial g_\mu}{\partial s}\frac{\partial f_\nu}{\partial n}\,ds = 0$ wird. Ist dies nicht der Fall, dann gehören die durch die Störung aufgespaltenen Ausbreitungskonstanten $h_j^{\mathrm{I}} = \mathring{h}_j + \delta h_j^{\mathrm{I}}$ und $h_j^{\mathrm{II}} = \mathring{h}_j + \delta h_j^{\mathrm{II}}$ zu zwei Wellentypen I und II, deren Feldverteilung sich aus den durch die Störung ausgezeichneten Linearkombinationen $\mathfrak{B}_j^{\mathrm{I}}$ und $\mathfrak{B}_j^{\mathrm{II}}$ [Gl. (29)] nach Gl. (11) berechnen läßt. Nur diesen Wellentypen I und II, die gewisse Linearkombinationen aus E- und H-Wellen sind, kommt im real leitenden Rohr eine definierte Phasengeschwindigkeit und Dämpfung zu. Will man trotzdem an der Beschreibung des Feldzustandes durch E- und H-Wellen festhalten, so läßt sich das Ergebnis folgendermaßen deuten: Der Feldzustand einer reinen E-Welle läßt sich nur an einer bestimmten Stelle $z = z_0$ des Rohres durch eine entsprechende Linearkombination der Wellen vom Typ I und II realisieren, da sich diese Wellen mit verschiedener Phasengeschwindigkeit und Dämpfung im Rohr ausbreiten. An jeder Stelle $z \neq z_0$ tritt also ein von Null verschiedener H-Wellenanteil auf. Die E-Welle erfährt so längs ihrer Ausbreitung eine dauernde Umwandlung in die zugehörige H-Welle, ist also instabil. Die räumliche Abnahme dieser instabilen E-Welle läßt sich nicht mehr durch einen einfachen Exponentialfaktor ausdrücken, wie man sich wegen ihrer Entstehung aus den Linearkombinationen der Typen I und II leicht überlegt (s. Beispiel 2). Man kann ihr also auch keine Dämpfungskonstante zuordnen. Das Entsprechende gilt natürlich auch für H-Wellen.

III. Beispiele

1. Die in Frage stehende Entartung tritt z. B. bei allen E_{1n}- und H_{0n}-Typen im kreiszylindrischen Rohr auf. Die zu diesen Rohrwellentypen gehörigen Lösungen der Randwertprobleme (14) und (14a) sind bekanntlich in Polarkoordinaten r, φ geschrieben:

$$f_{1n} = J_1\left(\Lambda_{1n}\frac{r}{a}\right)\cos\varphi\,, \qquad g_{0n} = J_0\left(\Lambda_{1n}\frac{r}{a}\right), \tag{35}$$

mit den Eigenwerten:

$$\gamma_j = \gamma_{1n}^{\mathrm{E}} = \gamma_{0n}^{\mathrm{H}} = \Lambda_{1n}/a\,. \tag{35a}$$

J_0, J_1 sind Bessel-Funktionen nullter bzw. erster Ordnung; Λ_{1n} bedeutet die n-te Nullstelle der Bessel-Funktion erster Ordnung, a den Rohrradius. Wegen der Rotationssymmetrie der Funktion g_{0n} verschwindet $\frac{\partial g_{0n}}{\partial s} = \frac{1}{a}\frac{\partial g_{0n}}{\partial \varphi} = 0$ auf Γ und damit auch $\oint \frac{\partial g_{0n}}{\partial s}\frac{\partial f_{1n}}{\partial n}\,ds$. Die E- und H-Wellen bleiben also in diesem Falle auch bei real leitender Rohrwand stabil.

2. Anders liegen die Verhältnisse im rechteckigen Rohr. Hier zeigen alle E_{1m}- und H_{1m}-Wellen mit $l \neq 0$ $m \neq 0$ die uns interessierende Entartung. Die zugehörigen Lösungen der Randwertprobleme (14) und (14a) sind, wenn a und b die Rechteckseiten in der x- bzw. y-Richtung bedeuten:

$$f_{lm} = \sin\left(\frac{l\pi}{a}x\right)\sin\left(\frac{m\pi}{b}y\right), \qquad g_{lm} = \cos\left(\frac{l\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{m\pi}{b}y\right), \tag{36}$$

mit den gleichen Eigenwerten

$$\mathring{\gamma}_{lm} = \mathring{\gamma}_{lm}^{\mathrm{E}} = \mathring{\gamma}_{lm}^{\mathrm{H}} = \sqrt{\frac{\pi^2 l^2}{a^2} + \frac{\pi^2 m^2}{b^2}} = \frac{\pi}{a}\sqrt{l^2 + \alpha^2 m^2}\,, \tag{36a}$$

mit $\alpha = a/b$.

Die Koeffizienten a_{ik} von Gl. (30) sind nach den Gln. (31) und (36), wenn:

$$\frac{C\pi^2 a}{8 a^3 \mathring{\gamma}_{lm} v^2} = M \quad \text{gesetzt wird,}$$

$$\begin{aligned} a_{11} &= -M\frac{1}{a}(\alpha^3 m^2 + l^2)\,,\\ a_{12} &= -M(1-\alpha)(1-v^2)\,l\,m\,,\\ a_{21} &= -M(1-\alpha)\,l\,m\,,\\ a_{22} &= -M\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha}v^2(\alpha^2 m^2 + l^2) + (1-v^2)(\alpha^2 m^2 + l^2)\right\}. \end{aligned} \tag{37}$$

Die Koeffizienten a_{12} und a_{21} verschwinden also für $l \neq 0$ $m \neq 0$ nur, wenn das rechteckige Rohr

in ein quadratisches entartet, da dann $\varkappa = 1$ wird. Nur in diesem Fall sind die E- und H-Wellen die der Störung angepaßten Lösungen, sind also stabil und besitzen eine eindeutig definierte Dämpfung. Im allgemeinen treten an ihre Stelle Wellen vom Typus I und II, deren elektrische und magnetische Felder sich nach den Gln. (11) aus den oben definierten $\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}$ und $\mathfrak{B}^{\mathrm{II}}$ und zugehörigen Ausbreitungskonstanten $h^{\mathrm{I}} = h + \delta h^{\mathrm{I}}$ und $h^{\mathrm{II}} = h + \delta h^{\mathrm{II}}$ bestimmen.

Wird durch ein geeignet gewähltes Anregungsorgan in der Nähe der Anregungsstelle ($z = 0$) ein Feldzustand hergestellt, der kein longitudinales Magnetfeld besitzt, dort also als eine reine E-Welle anzusprechen ist, so läßt sich der Feldzustand im ganzen Rohr durch eine Überlagerung der Wellen vom Typus I und II beschreiben, deren longitudinales Magnetfeld bei $z = 0$ verschwindet. Man erhält dann für die elektrische Longitudinalkomponente, die den E-Wellenanteil des Feldes charakterisiert:

$$(E_{lm})_z = A f_{lm} (e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - c_1 c_2 e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z}) e^{i \mathring{h}_{lm} z}. \tag{38}$$

Die Änderung der Amplitude der E-Welle in Abhängigkeit von z läßt sich, wie aus Gl. (38) hervorgeht, nicht mehr durch einen einfachen Exponentialfaktor darstellen, sondern ist durch

$$\frac{E_z}{E_z|_{z=0}} = \frac{1}{1 - c_1 c_2} e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - c_1 c_2 e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z} \tag{39}$$

gegeben. In Gl. (39) dürfen die Realteile von $\delta h^{\mathrm{I}}_{lm}$ und $\delta h^{\mathrm{II}}_{lm}$ nicht vernachlässigt werden, sondern tragen im gleichen Maß wie die Imaginärteile zur räumlichen Änderung der Amplitude bei. Die Longitudinalkomponente des Magnetfeldes, durch die sich der H-Wellenanteil charakterisieren läßt, bleibt nicht im ganzen Rohr Null, sondern ist durch:

$$(H_{lm})_z = -A \sqrt{1 - v^2} \sqrt{\frac{A}{\Pi}} c_1 g_{lm} (e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z}) e^{i \mathring{h}_{lm} z} \tag{40}$$

gegeben, d. h. die E-Welle ist instabil, sie erfährt eine teilweise Umwandlung in die zugehörige H-Welle.

Das Entsprechende gilt natürlich für eine Welle, die an der Stelle $z = 0$ als reine H-Welle anzusprechen ist.

NOTIZEN

Über eine Näherungsformel für den Wirkungsradius gravitierender Massen

Von Hans Joachim Rodewald

Physikalisches Institut der Techn. Universität Berlin

Herrn Prof. Carl Ramsauer zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. **4a**, 224—226 [1949]; eingeg. am 14. Dez. 1948)

Auf der Verbindungslinie R zwischen zwei Massenpunkten M und m gibt es im Abstand a von m (wir nennen a den Wirkungsradius von m) einen Punkt P, in dem sich die Gravitationsanziehungen von M und m aufheben. Es ist

$$a = R \sqrt{m/M} / (1 + \sqrt{m/M}).$$

In den wichtigsten der untersuchten Fälle ist $m \ll M$, und die Formel geht dann über in

$$a = R \sqrt{m/M}.$$

Die reale Bedeutung des Punktes P ist folgende: Wenn sich ein dritter Körper, z. B. ein Weltraumschiff, zwischen M und m bewegt, so tritt er in diesem Punkte aus der Wirkungssphäre des einen Körpers in die des anderen über, seine Beschleunigung wechselt über Null das Vorzeichen.

Die Anwendung der Formel auf die Massensysteme in dem heute überschaubaren Teil der Welt ($M = 2{,}2 \cdot 10^{55}$ g; $R = 1{,}6 \cdot 10^{27}$ cm) ergibt eine bemerkenswerte, größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen den berechneten Wirkungsradien und den gemessenen linearen Maximalerstreckungen, wie Tab. 1 zeigt.

Die Systeme Sonne — Planet — äußerster Mond stellen das zweite Anwendungsgebiet für die obige Formel dar. Tab. 2 zeigt die Zahlen. Die v. Weizsäckerschen Werte sind mit Hilfe eines empirischen Faktors berechnet worden, treffen zudem nur in 50% der Fälle zu und können hier außerhalb der Betrachtung bleiben. Wie die Zahlen zeigen, stellen die Wirkungs-

in ein quadratisches entartet, da dann $\varkappa = -1$ wird. Nur in diesem Fall sind die E- und H-Wellen die der Störung angepaßten Lösungen, sind also stabil und besitzen eine eindeutig definierte Dämpfung. Im allgemeinen treten an ihre Stelle Wellen vom Typus I und II, deren elektrische und magnetische Felder sich nach den Gln. (11) aus den oben definierten $\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}$ und $\mathfrak{B}^{\mathrm{II}}$ und zugehörigen Ausbreitungskonstanten $h^{\mathrm{I}} = h + \delta h^{\mathrm{I}}$ und $h^{\mathrm{II}} = h + \delta h^{\mathrm{II}}$ bestimmen.

Wird durch ein geeignet gewähltes Anregungsorgan in der Nähe der Anregungsstelle ($z = 0$) ein Feldzustand hergestellt, der kein longitudinales Magnetfeld besitzt, dort also als eine reine E-Welle anzusprechen ist, so läßt sich der Feldzustand im ganzen Rohr durch eine Überlagerung der Wellen vom Typus I und II beschreiben, deren longitudinales Magnetfeld bei $z = 0$ verschwindet. Man erhält dann für die elektrische Longitudinalkomponente, die den E-Wellenanteil des Feldes charakterisiert:

$$(E_{lm})_z = A f_{lm} (e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - c_1 c_2 e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z}) e^{i \mathring{h}_{lm} z}. \tag{38}$$

Die Änderung der Amplitude der E-Welle in Abhängigkeit von z läßt sich, wie aus Gl. (38) hervorgeht, nicht mehr durch einen einfachen Exponentialfaktor darstellen, sondern ist durch

$$\frac{E_z}{E_z|_{z=0}} = \frac{1}{1 - c_1 c_2} e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - c_1 c_2 e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z} \tag{39}$$

gegeben. In Gl. (39) dürfen die Realteile von $\delta h^{\mathrm{I}}_{lm}$ und $\delta h^{\mathrm{II}}_{lm}$ nicht vernachlässigt werden, sondern tragen im gleichen Maß wie die Imaginärteile zur räumlichen Änderung der Amplitude bei. Die Longitudinalkomponente des Magnetfeldes, durch die sich der H-Wellenanteil charakterisieren läßt, bleibt nicht im ganzen Rohr Null, sondern ist durch:

$$(H_{lm})_z = -A \sqrt{1 - v^2} \sqrt{\frac{A}{\Pi}} c_1 g_{lm} (e^{i \delta h^{\mathrm{I}}_{lm} z} - e^{i \delta h^{\mathrm{II}}_{lm} z}) e^{i \mathring{h}_{lm} z} \tag{40}$$

gegeben, d. h. die E-Welle ist instabil, sie erfährt eine teilweise Umwandlung in die zugehörige H-Welle.

Das Entsprechende gilt natürlich für eine Welle, die an der Stelle $z = 0$ als reine H-Welle anzusprechen ist.

NOTIZEN

Über eine Näherungsformel für den Wirkungsradius gravitierender Massen

Von Hans Joachim Rodewald

Physikalisches Institut der Techn. Universität Berlin

Herrn Prof. Carl Ramsauer zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. **4a**, 224—226 [1949]; eingeg. am 14. Dez. 1948)

Auf der Verbindungslinie R zwischen zwei Massenpunkten M und m gibt es im Abstand a von m (wir nennen a den Wirkungsradius von m) einen Punkt P, in dem sich die Gravitationsanziehungen von M und m aufheben. Es ist

$$a = R \sqrt{m/M} / (1 + \sqrt{m/M}).$$

In den wichtigsten der untersuchten Fälle ist $m \ll M$, und die Formel geht dann über in

$$a = R \sqrt{m/M}.$$

Die reale Bedeutung des Punktes P ist folgende: Wenn sich ein dritter Körper, z. B. ein Weltraumschiff, zwischen M und m bewegt, so tritt er in diesem Punkte aus der Wirkungssphäre des einen Körpers in die des anderen über, seine Beschleunigung wechselt über Null das Vorzeichen.

Die Anwendung der Formel auf die Massensysteme in dem heute überschaubaren Teil der Welt ($M = 2{,}2 \cdot 10^{55}$ g; $R = 1{,}6 \cdot 10^{27}$ cm) ergibt eine bemerkenswerte, größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen den berechneten Wirkungsradien und den gemessenen linearen Maximalerstreckungen, wie Tab. 1 zeigt.

Die Systeme Sonne — Planet — äußerster Mond stellen das zweite Anwendungsgebiet für die obige Formel dar. Tab. 2 zeigt die Zahlen. Die v. Weizsäckerschen Werte sind mit Hilfe eines empirischen Faktors berechnet worden, treffen zudem nur in 50% der Fälle zu und können hier außerhalb der Betrachtung bleiben. Wie die Zahlen zeigen, stellen die Wirkungs-

System	Masse m	Wirkungsradius a	Vergleichsmaß
Welt	$10^{22}\,m_\odot$	—	Radius 500 000 kpc
Galaxienhaufen	$10^{14}\,m_\odot$	50 kpc	Radius 1200 — 50 kpc
Spiralgalaxie . . .	$10^{11}\,m_\odot$	1,6 kpc	Radius 12,5 — 2,5 kpc
Elliptische und irr. Galaxie	$10^{10}\,m_\odot$	0,5 kpc	Radius 1 — 0,1 kpc
Kugelförmiger Sternhaufen[1] . . .	$10^{5}\,m_\odot$	0,0014 kpc	Radius 0,03 kpc
Galaktischer Sternhaufen[2] . . .	$10^{2}\,m_\odot$	0,00005 kpc	Radius 0,007 — 0,0005 kpc
Stern	$10^{-1} - 10^{2}\,m_\odot$	$10^{15} - 10^{17}$ cm	Radius der größten Übergiganten $2 \cdot 10^{14}$ cm Sonne-Pluto-Abstand $6 \cdot 10^{14}$ cm Durchschn. halber Abstand von Stern zu Stern $3 \cdot 10^{18}$ cm
Planet	$10^{-6} - 10^{-3}\,m_\odot$	$10^{13} - 10^{11}$ cm	Größter Abstand Planet-Mond $2{,}4 \cdot 10^{12}$ cm Kleinster halber Abstand Planet-Planet $2{,}7 \cdot 10^{12}$ cm
Mond	$10^{-11} - 10^{-7}\,m_\odot$	$4 \cdot 10^{9} - 4 \cdot 10^{11}$ cm	Kleinster halber Abstand Mond-Mond $7 \cdot 10^{8}$ cm Größter halber Abstand Mond-Nachbarmond $6 \cdot 10^{11}$ cm
Proton[3]	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm	Radius und Compton-Wellenlänge[4] $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm
Elektron	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g	$1 \cdot 10^{-11}$ cm	Klass. Radius $2{,}82 \cdot 10^{-13}$ cm, oder dessen halber Wert

Tab. 1. Die Wirkungsradien und linearen Maximalerstreckungen der Weltsysteme.

	Abstand des äußersten Mondes	Wirkungsradius a	Vergleichswerte von			
			Roche	Hill	Laplace	v. Weizsäcker
Erde	3,8	2,6	22	15	8,1	0,9
Mars	0,23	1,3	16	11	5,0	0,1
Jupiter . .	240	240	770	530	420	300
Saturn . . .	130	240	940	650	470	90
Uranus . .	5,9	190	1000	700	450	15
Neptun . .	3,5	320	1700	1200	760	15

Tab. 2. Abstände der äußersten Monde, Wirkungsradien und Vergleichswerte in 10^{10} cm.

radien eine bessere Annäherung an die gemessenen Abstände der äußersten Monde als die übrigen Vergleichswerte dar. Als einziger fällt der Erdmond heraus, der sich aber auch in vielen anderen Beziehungen anomal verhält und eine Sonderstellung unter den Monden einnimmt[5]. Nach Darwins Theorie hat er sich auf Grund der Gezeitenreibung weit von seinem ursprünglichen Standort entfernt.

Interessant ist ferner, daß die äußersten Jupitermonde VIII und IX, die wahrscheinlich als Planetoiden

[1] Wie erst nach Abschluß der Arbeit bekannt wurde, beträgt die Masse eines kugelförmigen Sternhaufens nach neueren Forschungen $4 \cdot 10^{8}\,m_\odot$ (E. Finlay-Freundlich, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **105**, 937 [1945]; W. Fricke, Himmelswelt **55**, 34 [1947]). Daraus errechnet sich ein Wirkungsradius von 0,1 kpc, der in besserer Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Haufenradius steht.

[2] Trümpler, Lick Obs. Bull. **14**, 154 [1930], hat empirisch die Feststellung gemacht, daß die linearen Dimensionen eines offenen Sternhaufens von der Anzahl der Sterne (scil. und damit deren Massen) abhängen, aus denen er besteht.

[3] Eddington, Haas und besonders P. Jordan haben diese Rechnung schon auf Grund von Dimensionsbetrachtungen durchgeführt und daraus auf die Existenz einer Naturkonstanten von universeller Bedeutung geschlossen. P. Jordan, Naturwiss. **25**, 513 bis 517 [1937] u. **26**, 419 [1938].

[4] Finkelnburg, Naturwiss. **34**, 53 [1947].

[5] F. Nölke, Der Entwicklungsgang unseres Planetensystems, F. Dümmlers Verlag, Berlin und Bonn 1930, 3. Aufl., S. 74—77; H. Quiring, Forsch. u. Fortschr. **24**, 211 [1948].

erst in jüngster Zeit vom Jupiter eingefangen worden sind, gerade noch innerhalb seines Wirkungsradius liegen, während die Charliersche Bedingung für die geschlossene Hillsche Geschwindigkeits-Nullfläche rechtläufiger Monde bei ihnen nicht erfüllt ist[6].

Theoretische Betrachtungen, die sich an die Entwicklung und den Anwendungsbereich der Formel knüpfen, sollen hier noch unterbleiben. Doch es könnte behauptet werden, daß es sich um ein universelles Dichtegesetz handle. Dieses müßte aber der Kubikwurzel und nicht, wie hier, der Quadratwurzel aus dem Massenverhältnis folgen. Wenn auch die Ableitung der Näherungsformel im statischen System ohne Heranziehung des Dreikörperproblems erfolgt ist, so geben doch die Übereinstimmungen zu denken, zumal von keiner der in Tab. 2 zum Vergleich herangezogenen Formeln Ähnliches geleistet werden kann.

[6] F. Nölke[5], S. 307.

Über elektrische Ausgleichung von Isotopenmassen und Kernreaktionsenergien

Von Ludwig Waldmann
Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 4a, 226—227 [1949]; eingeg. am 2. April 1949)

Im Rahmen einer von Prof. Mattauch unternommenen kritischen Sichtung aller vorhandenen Kernreaktionsdaten entstand die Aufgabe, diese nach der Methode der kleinsten Quadrate auszugleichen. Einige hierfür nützliche Bemerkungen seien mitgeteilt.

1. Wir bezeichnen mit M_i^* die ausgeglichenen Isotopenmassen (im Energiemaß), unterscheiden die Reaktionen, z. B. $(\alpha\,p)$, $(\gamma\,n)$, (β^-) usw., durch den Index ϱ und haben dann als ausgeglichene Energietönung der Reaktion bzw. des Zerfalls $M_i\,(\varrho)\,M_k$

$$Q^*_{ik,\,\varrho} = M_i^* - M_k^* + \delta M_\varrho \,. \tag{1}$$

Dabei ist δM_ϱ die als exakt bekannt angenommene Massendifferenz der leichten Teilchen, z. B. $^4\mathrm{He} - {}^1\mathrm{H}$, $-\,\mathrm{n}$, O. Die Meßwerte und ihr mittlerer Fehler seien $Q_{ik,\varrho} \pm q_{ik,\varrho}$. Die Methode der kleinsten Quadrate[1] verlangt nun

$$\sum_{i,k,\varrho} \left[(Q^*_{ik,\varrho} - Q_{ik,\varrho})/q_{ik,\varrho}\right]^2 = \mathrm{Min}\,, \tag{2}$$

woraus man, unter Benutzung von (1), als Minimumsbedingung sofort erhält

$$\sum_k \frac{1}{q_{ik}^2}(M_i^* - M_k^*) = \Lambda_i \,, \tag{3}$$

[1] Vgl. F. R. Helmert, Ausgleichsrechnung, 3. Aufl., Leipzig 1924.

mit

$$1/q_{ik}^{\,2} = \sum_\varrho 1/q_{ik,\varrho}^{\,2}\,, \qquad \Lambda_i = \sum_{k,\varrho} (Q_{ik,\varrho} - \delta M_\varrho)/q_{ik,\varrho}^{\,2}\,. \tag{4}$$

Dieses lineare Gleichungssystem ist nach den M_i^* aufzulösen. Die Auflösung ist bei vielen Massen zeitraubend; sie kann, wie folgt, durch eine elektrische Messung ersetzt werden.

2. Die Spannungen in den Knoten eines Ohmschen Stromnetzes seien mit V_i bezeichnet, der dem i-ten Knoten von außen zugeführte Strom mit I_i, der die beiden Knoten i und k verbindende Widerstand mit R_{ik} und der von i nach k fließende Strom mit I_{ik} $(= -I_{ki})$. Nach Kirchhoff ist dann $\sum_k I_{ik} = I_i$, oder, mit $I_{ik} = (V_i - V_k)/R_{ik}$, auch

$$\sum_k \frac{1}{R_{ik}}(V_i - V_k) = I_i \qquad (i, k = 0, \ldots, n)\,. \tag{5}$$

Die Gln. (3) und (5) sind in der Tat völlig analog. Man hat nur $R_{ik} = q_{ik}^2$, $I_i = \Lambda_i$ zu wählen, um durch eine Spannungsmessung die M_i^* zu erhalten. Diese Messung erfordert keine große Genauigkeit, da man die M_i^* ungefähr kennt und aus (3) nur deren Verbesserungen zu bestimmen hat.

Die Auflösung von (5) nach den V_i ist übrigens nicht ganz eindeutig. Man kann z. B. $V_0 = 0$ setzen und erhält dann an Stelle von (5) das eindeutig lösbare System

$$\sum_k \left(\delta_{ik} \sum_{l=0}^{n} \frac{1}{R_{il}} - \frac{1}{R_{ik}}\right) V_k = I_i \quad (i, k = 1, \ldots, n)\,. \tag{6}$$

Analog kann auch $M_0^* = 0$ gesetzt werden (^{16}O!).

3. Wenn die in δM_Q, vgl. (1), enthaltenen leichten Massen ebenfalls ausgeglichen werden sollen, so ist (1) zu speziell. Wir numerieren dann die Q-Werte fortlaufend (Index $I = 1, \ldots, N$) und können jedenfalls ansetzen

$$Q_I^* = \sum_i \varkappa_{Ii} M_i^* \,.$$

Die Forderung (2) führt zu dem eindeutig lösbaren Normalgleichungssystem

$$\sum_k a_{ik} M_k^* = \Lambda_i \quad \text{oder} \quad M_i^* = \sum_k a_{ik}^{-1} \Lambda_k \,, \tag{7}$$

mit

$$a_{ik} = \sum_I \varkappa_{Ii} \varkappa_{Ik} q_I^{-2}\,, \quad \Lambda_i = \sum_I \varkappa_{Ii} Q_I q_I^{-2}\,. \tag{8}$$

Der Vergleich mit (6) zeigt, daß man

$$R_{ik} = -1/a_{ik}\,, \quad R_{0k} = 1\Big/\sum_{l=1}^{n} a_{lk} \tag{9}$$

zu wählen hat, um durch Spannungsmessungen die Elemente der inversen Matrix (a_{ik}^{-1}) zu finden. Man erhält, indem man $I_l = \delta_{lk}$ macht und die i-te Span-

erst in jüngster Zeit vom Jupiter eingefangen worden sind, gerade noch innerhalb seines Wirkungsradius liegen, während die Charliersche Bedingung für die geschlossene Hillsche Geschwindigkeits-Nullfläche rechtläufiger Monde bei ihnen nicht erfüllt ist[6].

Theoretische Betrachtungen, die sich an die Entwicklung und den Anwendungsbereich der Formel knüpfen, sollen hier noch unterbleiben. Doch es könnte behauptet werden, daß es sich um ein universelles Dichtegesetz handle. Dieses müßte aber der Kubikwurzel und nicht, wie hier, der Quadratwurzel aus dem Massenverhältnis folgen. Wenn auch die Ableitung der Näherungsformel im statischen System ohne Heranziehung des Dreikörperproblems erfolgt ist, so geben doch die Übereinstimmungen zu denken, zumal von keiner der in Tab. 2 zum Vergleich herangezogenen Formeln Ähnliches geleistet werden kann.

[6] F. Nölke[5], S. 307.

Über elektrische Ausgleichung von Isotopenmassen und Kernreaktionsenergien

Von Ludwig Waldmann
Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 4a, 226—227 [1949]; eingeg. am 2. April 1949)

Im Rahmen einer von Prof. Mattauch unternommenen kritischen Sichtung aller vorhandenen Kernreaktionsdaten entstand die Aufgabe, diese nach der Methode der kleinsten Quadrate auszugleichen. Einige hierfür nützliche Bemerkungen seien mitgeteilt.

1. Wir bezeichnen mit M_i^* die ausgeglichenen Isotopenmassen (im Energiemaß), unterscheiden die Reaktionen, z. B. $(\alpha\,p)$, $(\gamma\,n)$, (β^-) usw., durch den Index ϱ und haben dann als ausgeglichene Energietönung der Reaktion bzw. des Zerfalls $M_i\,(\varrho)\,M_k$

$$Q^*_{ik,\varrho} = M_i^* - M_k^* + \delta M_\varrho \,. \tag{1}$$

Dabei ist δM_ϱ die als exakt bekannt angenommene Massendifferenz der leichten Teilchen, z. B. $^4\mathrm{He} - {}^1\mathrm{H}$, $-\,\mathrm{n}$, O. Die Meßwerte und ihr mittlerer Fehler seien $Q_{ik,\varrho} \pm q_{ik,\varrho}$. Die Methode der kleinsten Quadrate[1] verlangt nun

$$\sum_{i,k,\varrho} \left[(Q^*_{ik,\varrho} - Q_{ik,\varrho})/q_{ik,\varrho}\right]^2 = \mathrm{Min}\,, \tag{2}$$

woraus man, unter Benutzung von (1), als Minimumsbedingung sofort erhält

$$\sum_k \frac{1}{q_{ik}^2}(M_i^* - M_k^*) = \Lambda_i \,, \tag{3}$$

[1] Vgl. F. R. Helmert, Ausgleichsrechnung, 3. Aufl., Leipzig 1924.

mit

$$1/q_{ik}^2 = \sum_\varrho 1/q_{ik,\varrho}^2 \,, \qquad \Lambda_i = \sum_{k,\varrho} (Q_{ik,\varrho} - \delta M_\varrho)/q_{ik,\varrho}^2 \,. \tag{4}$$

Dieses lineare Gleichungssystem ist nach den M_i^* aufzulösen. Die Auflösung ist bei vielen Massen zeitraubend; sie kann, wie folgt, durch eine elektrische Messung ersetzt werden.

2. Die Spannungen in den Knoten eines Ohmschen Stromnetzes seien mit V_i bezeichnet, der dem i-ten Knoten von außen zugeführte Strom mit I_i, der die beiden Knoten i und k verbindende Widerstand mit R_{ik} und der von i nach k fließende Strom mit I_{ik} $(= -I_{ki})$. Nach Kirchhoff ist dann $\sum_k I_{ik} = I_i$, oder, mit $I_{ik} = (V_i - V_k)/R_{ik}$, auch

$$\sum_k \frac{1}{R_{ik}}(V_i - V_k) = I_i \qquad (i,k = 0,\ldots,n)\,. \tag{5}$$

Die Gln. (3) und (5) sind in der Tat völlig analog. Man hat nur $R_{ik} = q_{ik}^2$, $I_i = \Lambda_i$ zu wählen, um durch eine Spannungsmessung die M_i^* zu erhalten. Diese Messung erfordert keine große Genauigkeit, da man die M_i^* ungefähr kennt und aus (3) nur deren Verbesserungen zu bestimmen hat.

Die Auflösung von (5) nach den V_i ist übrigens nicht ganz eindeutig. Man kann z. B. $V_0 = 0$ setzen und erhält dann an Stelle von (5) das eindeutig lösbare System

$$\sum_k \left(\delta_{ik}\sum_{l=0}^{n}\frac{1}{R_{il}} - \frac{1}{R_{ik}}\right)V_k = I_i \quad (i,k = 1,\ldots,n)\,. \tag{6}$$

Analog kann auch $M_0^* = 0$ gesetzt werden (^{16}O!).

3. Wenn die in δM_Q, vgl. (1), enthaltenen leichten Massen ebenfalls ausgeglichen werden sollen, so ist (1) zu speziell. Wir numerieren dann die Q-Werte fortlaufend (Index $I = 1,\ldots,N$) und können jedenfalls ansetzen

$$Q_I^* = \sum_i \varkappa_{Ii} M_i^* \,.$$

Die Forderung (2) führt zu dem eindeutig lösbaren Normalgleichungssystem

$$\sum_k a_{ik} M_k^* = \Lambda_i \quad \text{oder} \quad M_i^* = \sum_k a_{ik}^{-1}\Lambda_k \,, \tag{7}$$

mit

$$a_{ik} = \sum_I \varkappa_{Ii}\varkappa_{Ik} q_I^{-2} \,, \quad \Lambda_i = \sum_I \varkappa_{Ii} Q_I q_I^{-2} \,. \tag{8}$$

Der Vergleich mit (6) zeigt, daß man

$$R_{ik} = -1/a_{ik} \,, \quad R_{0k} = 1\Big/\sum_{l=1}^{n} a_{lk} \tag{9}$$

zu wählen hat, um durch Spannungsmessungen die Elemente der inversen Matrix (a_{ik}^{-1}) zu finden. Man erhält, indem man $I_l = \delta_{lk}$ macht und die i-te Span-

nung mißt, gerade $V_i = a_{ik}^{-1}$. Die Kenntnis auch der einzelnen Elemente a_{ik}^{-1} ist deshalb wertvoll, weil für den mittleren Fehler einer beliebigen linearen Funktion $Q^* = \sum_i \varkappa_i M_i^*$ gilt

$$q^{*2} = \sum_{i,k} a_{ik}^{-1} \varkappa_i \varkappa_k \,. \qquad (10)$$

Speziell ist also $m_i^{*2} = a_{ii}^{-1}$.

Eine auf diesen Bemerkungen beruhende Rechenmaschine wurde von uns tatsächlich mit Vorteil benutzt bei einer Neuberechnung der Massen bis zum ^{41}K.

4. Damit (9) sinnvoll ist, müssen alle R gleiches (und sodann positiv wählbares) Vorzeichen besitzen. Ist das nicht der Fall, so ist es nötig, ein Wechselstromnetz ($I \sim e^{j\omega t}$) zu benutzen, mit z. B. parallel geschalteten Kapazitäten und Induktivitäten zwischen den einzelnen Knotenpunkten. An Stelle von $1/R_{ik}$ tritt $j(\omega C_{ik} - 1/\omega L_{ik})$, und man ist nicht mehr im Vorzeichen beschränkt. Hiermit läßt sich jedes symmetrische lineare Gleichungssystem mit reellen Koeffizienten in einfacher Weise elektrisch lösen.

Mannigfache weitere Anwendungen einer solchen Rechenmaschine — Baustatik, Säkularprobleme, numerische Näherungslösung linearer Integralgleichungen — ergeben sich von selbst.

Über die Silberionen-Fehlordnung in festem AgCl

Von W. Jost, S. Mennenöh und F. H. Müller

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **4 a**, 227—228 [1949]; eingeg. am 28. März 1949)

Es wird heute allgemein angenommen, daß Ionenleitung und Diffusion in Kristallen auf Fehlordnungserscheinungen der Gitterbausteine beruhen[1—9].

Speziell die Ionenleitung und Kationendiffusion in festem AgCl dürfte nach den Messungen von Wagner und Beyer[10], Koch und Wagner[11] sowie nach den Rechnungen von Jost und Nehlep[12] auf Frenkelscher Fehlordnung der Kationen beruhen. Frenkelsche Fehlordnung bedeutet: gleiche Zahl unbesetzter Kationenplätze n_l und Kationen auf Zwischengitterplätzen n_z, deren Konzentration annähernd gegeben ist durch:

$$x_l = \frac{n_l}{N} = x_z = \frac{n_z}{N} = \exp(-E_0/2RT) \,, \qquad (1)$$

wo N die Zahl der Gitterplätze der Kationen, E_0 die zur Fehlordnung eines Mols aufzuwendende Energie sind. Diffusion und Ionenleitung sind gegeben durch Ausdrücke der Form

$$D = D_0 \exp(-[E_0/2 + U]/RT) = D_0 \exp(-E/RT), \quad (2a)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-[E_0/2 + U]/RT) = \sigma_0 \exp(-E/RT), \quad (2b)$$

wo U eine beim Platzwechsel einer Fehlstelle zu überwindende Energiestelle ist und D_0 und σ_0 angenähert theoretisch berechnet werden können. Streng genommen müßten Summen von zwei Termen angesetzt werden, mit gleichem E_0 im Exponenten, aber individuellen U-Werten für Leerstellen und für Zwischengitterteilchen.

Der Vergleich der auf elementarem Wege berechneten D_0- bzw. σ_0-Werte mit der Erfahrung zeigt gelegentlich Abweichungen in dem Sinne, daß beobachtete Werte 10^3- bis 10^4-fach über den theoretisch berechneten Werten liegen können.

Zur Erklärung dieser Tatsache wurde von Jost[13] die Temperaturabhängigkeit von E in Gl. (2) herangezogen. Ist E von der Form

$$E = E' - \beta T, \qquad (3)$$

so folgt damit aus (2a) bzw. (2b)

$$D = D_0 \exp(\beta/R) \exp(-E'/RT), \qquad (4a)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta/R) \exp(-E'/RT), \qquad (4b)$$

wobei Modellüberlegungen zeigten, daß der Faktor $\exp(\beta/R)$ von der richtigen Größenordnung ist.

Die Temperaturabhängigkeit von E ist auf die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur zurückzuführen und läßt daher eine Abhängigkeit von D bzw. σ vom Druck voraussagen. Jost und Nehlep[12] leiteten dafür die folgende Formel ab:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = -\frac{\ln A^*}{T}\frac{\chi}{\alpha} \,, \qquad (5)$$

worin $A^* \approx 10^4$, die Kompressibilität $\chi = 8 \cdot 10^{-7}$ cm²/kg, der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ sind. (Diese Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur, eine gewisse Unsicherheit ist noch vorhanden.)

Gl. (5) konnte durch Messungen der Druckabhängigkeit der Ionenleitung in AgCl und AgBr innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden[12].

Nun ist es Koch und Wagner[11] gelungen,

[1] J. Frenkel, Z. Physik **35**, 658 [1926].
[2] W. Schottky u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 163 [1930].
[3] W. Jost, J. chem. Physics **1**, 466 [1933].
[4] W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 335 [1935].
[5] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34 I**, 485 [1938].
[6] W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937.
[7] R. M. Barrer, Diffusion in and through solids. Cambridge, University Press 1941.
[8] F. Seitz, Modern Theory of Solids. McGraw Hill, New York and London 1940.
[9] N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals. University Press, Oxford 1940.
[10] C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 113 [1936].
[11] E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 295 [1938].
[12] W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem., Abt. B **34**, 348 [1936].
[13] W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 129 [1934].

nung mißt, gerade $V_i = a_{ik}^{-1}$. Die Kenntnis auch der einzelnen Elemente a_{ik}^{-1} ist deshalb wertvoll, weil für den mittleren Fehler einer beliebigen linearen Funktion $Q^* = \sum_i \varkappa_i M_i^*$ gilt

$$q^{*2} = \sum_{i,k} a_{ik}^{-1} \varkappa_i \varkappa_k \,. \qquad (10)$$

Speziell ist also $m_i^{*2} = a_{ii}^{-1}$.

Eine auf diesen Bemerkungen beruhende Rechenmaschine wurde von uns tatsächlich mit Vorteil benutzt bei einer Neuberechnung der Massen bis zum ^{41}K.

4. Damit (9) sinnvoll ist, müssen alle R gleiches (und sodann positiv wählbares) Vorzeichen besitzen. Ist das nicht der Fall, so ist es nötig, ein Wechselstromnetz ($I \sim e^{j\omega t}$) zu benutzen, mit z. B. parallel geschalteten Kapazitäten und Induktivitäten zwischen den einzelnen Knotenpunkten. An Stelle von $1/R_{ik}$ tritt $j(\omega C_{ik} - 1/\omega L_{ik})$, und man ist nicht mehr im Vorzeichen beschränkt. Hiermit läßt sich jedes symmetrische lineare Gleichungssystem mit reellen Koeffizienten in einfacher Weise elektrisch lösen.

Mannigfache weitere Anwendungen einer solchen Rechenmaschine — Baustatik, Säkularprobleme, numerische Näherungslösung linearer Integralgleichungen — ergeben sich von selbst.

Über die Silberionen-Fehlordnung in festem AgCl

Von W. Jost, S. Mennenöh und F. H. Müller

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **4 a**, 227—228 [1949]; eingeg. am 28. März 1949)

Es wird heute allgemein angenommen, daß Ionenleitung und Diffusion in Kristallen auf Fehlordnungserscheinungen der Gitterbausteine beruhen[1—9].

Speziell die Ionenleitung und Kationendiffusion in festem AgCl dürfte nach den Messungen von Wagner und Beyer[10], Koch und Wagner[11] sowie nach den Rechnungen von Jost und Nehlep[12] auf Frenkelscher Fehlordnung der Kationen beruhen. Frenkelsche Fehlordnung bedeutet: gleiche Zahl unbesetzter Kationenplätze n_l und Kationen auf Zwischengitterplätzen n_z, deren Konzentration annähernd gegeben ist durch:

$$x_l = \frac{n_l}{N} = x_z = \frac{n_z}{N} = \exp(-E_0/2RT) \,, \qquad (1)$$

wo N die Zahl der Gitterplätze der Kationen, E_0 die zur Fehlordnung eines Mols aufzuwendende Energie sind. Diffusion und Ionenleitung sind gegeben durch Ausdrücke der Form

$$D = D_0 \exp(-[E_0/2 + U]/RT) = D_0 \exp(-E/RT), \quad (2a)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-[E_0/2 + U]/RT) = \sigma_0 \exp(-E/RT), \quad (2b)$$

wo U eine beim Platzwechsel einer Fehlstelle zu überwindende Energiestelle ist und D_0 und σ_0 angenähert theoretisch berechnet werden können. Streng genommen müßten Summen von zwei Termen angesetzt werden, mit gleichem E_0 im Exponenten, aber individuellen U-Werten für Leerstellen und für Zwischengitterteilchen.

Der Vergleich der auf elementarem Wege berechneten D_0- bzw. σ_0-Werte mit der Erfahrung zeigt gelegentlich Abweichungen in dem Sinne, daß beobachtete Werte 10^3- bis 10^4-fach über den theoretisch berechneten Werten liegen können.

Zur Erklärung dieser Tatsache wurde von Jost[13] die Temperaturabhängigkeit von E in Gl. (2) herangezogen. Ist E von der Form

$$E = E' - \beta T, \qquad (3)$$

so folgt damit aus (2a) bzw. (2b)

$$D = D_0 \exp(\beta/R) \exp(-E'/RT), \qquad (4a)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta/R) \exp(-E'/RT), \qquad (4b)$$

wobei Modellüberlegungen zeigten, daß der Faktor $\exp(\beta/R)$ von der richtigen Größenordnung ist.

Die Temperaturabhängigkeit von E ist auf die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur zurückzuführen und läßt daher eine Abhängigkeit von D bzw. σ vom Druck voraussagen. Jost und Nehlep[12] leiteten dafür die folgende Formel ab:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = -\frac{\ln A^*}{T}\frac{\chi}{\alpha} \,, \qquad (5)$$

worin $A^* \approx 10^4$, die Kompressibilität $\chi = 8 \cdot 10^{-7}$ cm²/kg, der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ sind. (Diese Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur, eine gewisse Unsicherheit ist noch vorhanden.)

Gl. (5) konnte durch Messungen der Druckabhängigkeit der Ionenleitung in AgCl und AgBr innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden[12].

Nun ist es Koch und Wagner[11] gelungen,

[1] J. Frenkel, Z. Physik **35**, 658 [1926].
[2] W. Schottky u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 163 [1930].
[3] W. Jost, J. chem. Physics **1**, 466 [1933].
[4] W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 335 [1935].
[5] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34 I**, 485 [1938].
[6] W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937.
[7] R. M. Barrer, Diffusion in and through solids. Cambridge, University Press 1941.
[8] F. Seitz, Modern Theory of Solids. McGraw Hill, New York and London 1940.
[9] N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals. University Press, Oxford 1940.
[10] C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 113 [1936].
[11] E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 295 [1938].
[12] W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem., Abt. B **34**, 348 [1936].
[13] W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 129 [1934].

durch Bildung anomaler Mischkristalle der Silberhalogenide mit Blei- und Cadmiumhalogeniden Leerstellen im Kationengitter in bekannter Zahl herzustellen und damit die Größen E_0 und U in (2) getrennt zu ermitteln. Es lag nahe, diese Ergebnisse durch Messungen der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeiten in anomalen Mischkristallen zu prüfen. Wenn die Zahl der Leerstellen durch die Konzentration des Zusatzes fest vorgegeben ist, kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nur noch durch U gegeben sein, wie aus den Messungen von Koch und Wagner zu ersehen ist. Dann muß auch der Druckeffekt durch die Änderung von U allein gegeben sein und entsprechend geringer ausfallen als im reinen Silberhalogenid.

Messungen dieses Effektes, die bereits vor 10 Jahren begonnen worden waren, konnten nun zum Abschluß gebracht werden. Dabei ergab sich beim Silberchlorid, wie zu erwarten, eine kleinere Druckabhängigkeit im Falle anomaler Mischkristalle mit Bleichlorid als mit reinem Silberchlorid.

Im einzelnen wurde gefunden:

$$\text{AgCl: } t = 256\text{—}313\,^\circ\text{C} \qquad -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = 3{,}0\cdot 10^{-4}.$$

$$\text{AgCl} + 0{,}42\ \text{Mol-\% } PbCl_2\text{: } t = 293\,^\circ\text{C} \qquad -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = 1{,}3\cdot 10^{-4}.$$

Jost und Nehlep[12] hatten im Mittel gefunden:

$$\text{AgCl bei } 300\,^\circ\text{C} \qquad -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = 2{,}5\cdot 10^{-4}.$$

Der Druckeffekt der anomalen Mischkristalle beträgt also im Mittel nur etwa 40% desjenigen des reinen Salzes.

Stellt man E bzw. U (vgl. die theoretischen Rechnungen von Jost[3], Schottky[4], Mott-Littleton[5]) mittels einer zweikonstantigen Formel dar:

$$U = \frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}, \tag{5a}$$

$$U = \frac{A}{r} + B\exp(\varrho/r), \tag{5b}$$

wobei n bzw. ϱ aus anderweitigen Beziehungen entnommen sind, so erlaubt die Kombination der Koch-Wagnerschen Resultate mit der Bestimmung von $-\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p}$, welche auf eine Bestimmung von $\partial E/\partial r$ bzw. $\partial U/\partial r$ herauskommt, die Ermittlung der Konstanten A und B und damit eine weitere Kontrolle theoretischer Ansätze. Über weitere Resultate wird bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Beobachtungen an den Raman-Linien binärer und ternärer Gemische von Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff

Von Maria Joerges und Alexander Nikuradse

Institut für Elektronen- und Ionenforschung der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforschg. 4 a, 228 [1949]; eingeg. am 21. April 1949)

1. Die Untersuchung der Raman-Frequenzen binärer Gemische aus Methylalkohol und Aceton sowie ternärer Gemische von Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff zeigt an den Frequenzen der betreffenden Substanzen Verschiebungen, die eine H-Brückenbildung Aceton-Methylalkohol wahrscheinlich machen.

2. Die Untersuchung der Intensitätsverhältnisse einiger Raman-Linien der genannten Gemische lassen den Schluß zu,

a) daß das Assoziat ungefähr im Verhältnis 1 : 4 Moleküle Aceton : Methanol gebildet wird und

b) daß das bei eben diesem Konzentrationsverhältnis ein Minimum erreichende Streuvermögen von Aceton gegenüber Methanol wohl deswegen so verringert wird, weil durch die Umlagerung des Aceton-Moleküls durch mehrere Methanol-Moleküle die für die Intensität maßgebende Größe $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ stärker beeinflußt wird — und zwar verringert — als die durch die Anlagerung einzeln nicht so stark beeinflußten Methanolmoleküle.

BERICHTE

Die Supernovae des Milchstraßensystems

In der modernen astrophysikalischen Forschung der letzten zehn Jahre gibt es kaum ein Problem, das weit über die Grenzen der Astronomie hinaus eine so weitgehende Beachtung gefunden hat wie das Wesen der Supernovae[1]. Es handelt sich dabei um eine besondere Klasse der Neuen Sterne, deren Erscheinung sich anfangs ausschließlich auf ferne Sternsysteme zu beschränken schien, die aber neuerdings auch in der Milchstraßenwelt nachgewiesen werden konnte.

1. Novae und Supernovae

Die gewöhnlichen Novae bilden in der Milchstraße und in benachbarten Welteninseln keine sonderliche Seltenheit. Allein im Andromedanebel leuchten in jedem Jahre etwa 20 Novae auf, während im Milchstraßensystem die Zahl der jährlichen Erscheinungen mit rund 25 anzunehmen ist, wovon aber nur ein geringer Prozentsatz durch die Beobachtung erfaßt wird. Insgesamt sind in den letzten 400 Jahren in der Milchstraße annähernd 100 Novae[2] aufgezeichnet worden, denen in außergalaktischen Nebeln aus den letzter

[1] Vgl. K. Lundmark, Supernovae. Vjschr. Astronom. Ges. **47**, 243 [1939].

[2] Vgl. S. Tuchenhagen, Die Neuen Sterne. Diss. Berlin 1938.

Auch die „Symbolische Physik" ist nicht weniger voll Geist und Schönheit als das „Doppelbild", aber der Schwerpunkt liegt, wie schon der Titel und die 4 Kapitelüberschriften (Was heißt und zu welchem Ende studiert man Physik? — Dank an Ludwig Klages — Mechanik als Symbol — Physik um Christian Morgenstern) ankündigen, wesentlich in Kulturbereichen außerhalb der Physik.

Ernst Back, Tübingen.

Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe. Von Eduard Justi, unter Mitarbeit von E. Krautz, Wilfried Meyer, M. Schön, W. Seidl, M. Straumanis, E. Weiß. Mit einem Geleitwort von M. v. Laue. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1948. 348 S., 220 Abb., Preis kart. DM 15.—, geb. DM 17.50.

Schon als im WS 42/43 E. Justi eine Reihe von Experimentalvorträgen über das Thema des Buches hielt, wurde der allgemeine Wunsch nach der Drucklegung laut. Dem entsprach Justi nun in modernster, auch die neueste Auslandsliteratur berücksichtigender Form, dabei dem dringenden Bedürfnis nach einheitlicher Darstellung dieses in den letzten Jahren so weit entwickelten Wissensgebietes Rechnung tragend.

Es handelt sich nicht um ein Nachschlagewerk, vielmehr verfolgt der Verf. hauptsächlich ein didaktisches Ziel: „Den Ingenieur mit dem Leitungsmechanismus bekannt zu machen, der, obwohl als Grundlage der Elektrotechnik anzusehen, ein bisher nur wenigen Spezialisten bekanntes Forschungsgebiet darstellt."

Das Werk beginnt mit der einfachen Darstellung der grundlegenden Experimente, dabei an die Pohlschen Anordnungen anknüpfend, immer aber sogleich bis zu den neuesten experimentellen Ergebnissen vordringend. Dabei werden weder die neuesten Theorien, noch Ausblicke auf technische Anwendungsmöglichkeiten außer acht gelassen.

Die ersten zwei Kapitel (I. Wesen, Größe und Beeinflußbarkeit der Elektrizitätsleitung in Metallen, II. Der Zusammenhang des elektrischen Leitvermögens mit anderen physikalischen Eigenschaften der Metalle) bringen eine umfassende Darstellung der elektrischen und thermischen Leitung in Metallen, ein Gebiet, das in neueren Arbeiten dadurch gekennzeichnet ist, daß besondere, für die theoretische Deutung wesentliche Versuchsbedingungen hergestellt werden (z. B. Einkristalle, Reinheit, dünne Schichten, hohe Magnetfelder usw.). Der Verf. hat mit eigenen Forschungsarbeiten hierzu wesentliche Beiträge geliefert.

Im III. Kapitel wird eine Übersicht über die thermoelektrischen Effekte gegeben. Den Techniker wird besonders die „Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible Heizung" interessieren.

Im IV. Kapitel wird dem Leser die Theorie der metallischen Leitung dargeboten. Die insbesondere von H. A. Lorentz geförderte Elektronentheorie der Metalle bildet einen Teil der Molekulartheorie der Materie, aber trotz der Bemühungen hervorragender Forscher, wie etwa N. Bohr und W. Wien, wurden hier die entscheidenden Erfolge durch Anwendung der Quantentheorie erst in neuerer Zeit, beginnend mit den Arbeiten von Pauli und Sommerfeld, erreicht. Es ist sicherlich ein großes Verdienst des Buches, durch eine leicht faßliche Darstellung (auf nur 28 S.!) die modernen Konzeptionen einer größeren Zahl von Technikern und Naturwissenschaftlern zugänglich gemacht zu haben.

Im V. Kapitel (Elektrische Kontakte und Kristallgleichrichter) werden die heute technisch sehr interessierenden Probleme der elektrischen Kontakte, Spitzendetektoren und Trockengleichrichter behandelt.

Im VI. Kapitel schließt sich die Halbleitung an. Meines Wissens existiert keine moderne Monographie dieses für die kommende Technik mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden Gebietes, so daß dieses Kapitel eine Lücke in der Literatur ausfüllt.

Im VII. Kapitel wird die Supraleitung behandelt. Die sorgfältige und umfassende Darstellung (83 S.), zu der der Verf. durch bedeutende eigene Arbeiten besonders qualifiziert ist, wird von der Fachwelt sehr begrüßt werden. Die Literaturzusammenstellung dieses Kapitels, die Vollständigkeit auch der neuesten Auslandsliteratur anstrebt und wohl auch erreicht, umfaßt etwa 350 Zitate.

Die beiden letzten Kapitel behandeln die Photoleitung (Kap. VIII) und die Ionenleitung in Festkörpern (Kap. IX). Dabei wird auch der für die Elektrotechnik wichtige elektrische und thermische Durchschlag nicht vergessen. Auf den Beitrag von M. Straumanis über Fehlordnung in Kristallen und Ionenleitung sei besonders verwiesen. Der Text schließt mit einem Abschnitt über Brennstoffelemente, die zwar bisher nur theoretisch von Interesse sind. Immerhin verdient die Möglichkeit, die chemische Energie der Kohle mit etwa 70% Wirkungsgrad direkt in elektrische Energie umzuwandeln, die Aufmerksamkeit der Technik.

Es wäre sehr erwünscht, daß dieses Buch nicht nur von fertigen Physikern und Ingenieuren benutzt wird, sondern daß es zum Allgemeingut der Studierenden der Naturwissenschaften und der Elektrotechnik würde.

Hervorzuheben ist die gute Ausstattung des Buches bei einem erstaunlich geringen Preis.

J. Malsch, Köln, z. Zt. Amöneburg.

BERICHTIGUNG

Berichtigung zu K. Weiß, Über optische Konstanten und elektrischen Widerstand dicker Metallschichten (Z. Naturforschg. **3a**, 143 [1948]).

Auf S. 144, linke Spalte, Z. 26, muß es „Vordampfen" heißen. Auf S. 145 kommt in der Gleichung des letzten Absatzes der linken Spalte das Minus-Zeichen des Potenzausdruckes von e in Wegfall.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Die Abhängigkeit der Absorption thermischer Neutronen von ihrer Geschwindigkeit

Von WOLFGANG RAMM

(Z. Naturforschg. 4a, 245—257 [1949]; eingegangen am 8. Mai 1948)

Die Herabsetzung der Dichte thermischer Neutronen in der Umgebung eines Absorbers wurde bei Zimmertemperatur und bei 200 °C bestimmt. Daraus konnte die Abhängigkeit des Einfangquerschnitts von der Energie im thermischen Gebiet, praktisch unabhängig von der Größe des Streuquerschnitts, gefunden werden. Die Messungen wurden mit Bor, Chlor, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Cadmium, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium und Quecksilber durchgeführt.

1. Die Dispersionsformel von Breit-Wigner

Seitdem Fermi und seine Mitarbb.[1] im Jahre 1934 gefunden hatten, daß durch Streuung in wasserstoffhaltigen Substanzen verlangsamte Neutronen in vielen Stoffen sehr viel stärker absorbiert werden als die ursprünglichen schnellen Neutronen, war es sicher, daß die Neutronenabsorption stark von der Neutronenenergie abhängen muß. Eine Deutung aller hierher gehörigen Erscheinungen brachte das zuerst von Bohr[2] vorgeschlagene Mehrkörpermodell des Atomkerns und im speziellen die Dispersionsformel der Kernreaktionen von Breit und Wigner[3–5], die zum Verständnis aller bisher durchgeführten Versuche ausgereicht hat.

Die vorliegende Arbeit berichtet nach einem Überblick über die bisherigen, mit verschiedenen Anordnungen erzielten Ergebnisse über Messungen, bei denen die reine Absorption der Neutronen unabhängig von der Streuung nach einer neuen Methode bei Zimmertemperatur und etwa 200 °C bestimmt wurde.

Wir legen der Diskussion des Einfangquerschnitts σ_{Abs} eine vereinfachte Form der Breit-Wigner-Formel zugrunde, die nur eine Resonanzstelle berücksichtigt.

Wir schreiben die Dispersionsformel in der Form:

$$\sigma_{\mathrm{Abs}} = \frac{\sigma_0\, \Gamma^2}{4\,(E-E_{\mathrm{r}})^2 + \Gamma^2} \sqrt{\frac{E_{\mathrm{r}}}{E}}\,, \qquad \text{mit} \quad \sigma_0 = \frac{2\,\pi\,\hbar^2\,\Gamma_{\mathrm{N}}}{m\,E_{\mathrm{r}}\,\Gamma}\,. \tag{1}$$

Hierbei ist E die Neutronenenergie, E_{r} die Resonanzenergie, Γ die Breite der Resonanzlinie und Γ_{N} die Neutronenbreite des Resonanzniveaus, die als klein gegen Γ vorausgesetzt ist. Endlich ist m die Masse des Neutrons.

Wir finden aus (1) durch Differentiation nach E

$$\frac{d\sigma_{\mathrm{Abs}}}{dE} = -\frac{\sigma_{\mathrm{Abs}}}{E}\left(\frac{1}{2} + \frac{8\,(E-E_{\mathrm{r}})\,E}{4\,(E-E_{\mathrm{r}})^2+\Gamma^2}\right),$$

$$\text{und für} \quad \frac{\Gamma}{E} = \gamma\,\frac{E_{\mathrm{r}}}{E} = \varepsilon$$

$$\frac{d\sigma_{\mathrm{Abs}}}{dE} = -\frac{\sigma_{\mathrm{Abs}}}{E}\left(\frac{1}{2} + \frac{8\,(1-\varepsilon)}{4\,(1-\varepsilon)^2+\gamma^2}\right) = -\frac{\sigma_{\mathrm{Abs}}}{E}\,\varphi\,(\varepsilon,\gamma)\,. \tag{2}$$

Da alle Messungen, mit denen wir uns zu beschäftigen haben, immer bei gleichen oder ähnlichen Neutronenenergien E in der Umgebung kT, aber an verschiedenen Kernen mit ganz verschiedenen Werten für E_{r} und Γ ausgeführt wurden, interessiert uns die Neigung der Absorptions-Energiekurven, also $d\sigma_{\mathrm{Abs}}/dE$ für eine feste Energie, z. B. kT, aber veränderliches E_{r} und Γ bzw. ε und γ. Nun hat Gl. (2) bei konstantem φ die Lösung

$$\sigma_{\mathrm{Abs}} = \mathrm{const}\; E^{-\varphi}\,. \tag{3}$$

Die Funktion $\varphi\,(\varepsilon,\gamma)$ gibt also an, mit welcher Potenz von E die Absorption an der Stelle E abfällt. In der Abb. 1 ist φ als Funktion von ε für

[1] E. Fermi, E. Amaldi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **5** (2), 7/8 [1934].

[2] N. Bohr, Nature [London] **137**, 344 [1936].

[3] G. Breit u. E. Wigner, Physic. Rev. **49**, 519 [1936].

[4] H. A. Bethe u. G. Placzek, Physic. Rev. **51**, 450 [1937].

[5] H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 69 [1937].

verschiedene Werte des Parameters γ dargestellt; die Größen ε und γ bezeichnen Resonanzenergie und Resonanzbreite, in der Beobachtungsenergie E als Einheit gemessen.

Für große Werte von $|\varepsilon|$ und, wenn $\gamma = \infty$ (sehr breite Resonanzstellen), sogar für alle Werte von ε erhalten wir $\varphi = 1/2$. Dies bedeutet nach (3) einen Abfall mit $E^{-1/2}$, also die Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes. Große Abweichungen vom $1/v$-Gesetz ergeben sich bei sehr scharfen Resonanzstellen ($\gamma \to 0$), aber auch nur dann, wenn diese nahe an E herankommen, denn man erhält selbst für $\gamma = 0$ bei $|\varepsilon| = 40$ erst Änderungen des Exponenten um 10% von 1/2 auf 0,55 oder 0,45. Da $\varepsilon = 40$ bei $E = kT$ ungefähr einer Resonanzenergie von 1 eV

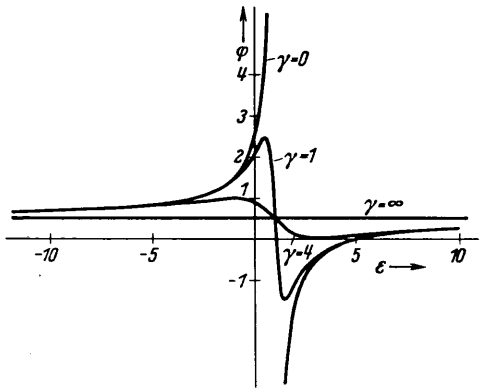


Abb. 1. Erläuterung im Text.

entspricht, würde man also den Einfluß von Resonanzstellen, deren Energie absolut größer ist als 1 eV, auf den Verlauf der Absorption im thermischen Gebiet nur durch recht genaue Messungen feststellen können.

Änderungen des Exponenten φ um 1/2 auf 0 oder 1 findet man auch bei $\gamma = 0$ sogar erst für $|\varepsilon| \leqslant 5$ (Energien E_r unter 0,125 eV). Für endliche Linienbreiten $\gamma > 0$ hat φ Maxima für $E_r = E \pm \Gamma/2$; die Neigung der Absorptionskurve wird allgemein verflacht oder sogar in einen Anstieg verwandelt, wenn die Resonanzenergie oberhalb der thermischen liegt, dagegen wird der Abfall steiler, wenn sich die Resonanzstelle unterhalb der thermischen Energie oder bei negativen Energien befindet. Alle diese Feststellungen leuchten ja auch anschauungsmäßig unmittelbar ein. Wesentlich ist dagegen die quantitative Feststellung, daß die meisten bisher beobachteten Resonanzbreiten Γ größer oder gleich 0,1 eV sind, und daß man für das entsprechende $\gamma = 4$ nur φ-Werte zwischen 0 und 1 zu erwarten hat. Für noch kleinere γ werden diese Grenzen für φ nur bei sehr speziellen Werten von E_r überschritten. Man wird also kaum erwarten können, statt des Abfalls einen stärkeren *Anstieg* der Absorption mit der Energie im thermischen Gebiet zu finden, und anderenteils ist auch ein steilerer Abfall als E^{-1} bzw. $1/v^2$ nicht wahrscheinlich.

Im übrigen lassen sich aus der Abb. 1 aus einem gemessenen Werte für den Exponenten φ schnell gewisse Schlüsse auf die möglichen Werte für die Lage und Breite der nächsten Resonanzstelle ziehen.

2. Methode und frühere Messungen

Um die Abhängigkeit des Einfangquerschnittes von der Geschwindigkeit langsamer Neutronen zu bestimmen, hat man im allgemeinen zwei Aufgaben zu lösen, nämlich einmal die Herstellung von Neutronen bestimmter, aber willkürlich veränderlicher Geschwindigkeit und dann die Messung ihrer Absorption, möglichst unabhängig von der Streuung im Absorbermaterial.

Zur Veränderung der mittleren Geschwindigkeit der langsamen Neutronen hat man seit den ersten, hierher gehörigen Messungen[6] am häufigsten die thermische Methode benutzt, bei der man verschiedene mittlere Energien der thermischen Neutronen durch verschiedene Temperaturen des Verlangsamungsmittels erzeugt.

Alle vor Durchführung der vorliegenden Messungen erschienenen wichtigen Arbeiten über die Absorption langsamer Neutronen verschiedener Gleichgewichtstemperatur sind in der Tab. 1 zusammengestellt. In den ersten Zeilen sind die beiden Temperaturen (in Grad Celsius) des Verlangsamungsmittels (meist Paraffin) angegeben, bei denen die Absorption gemessen wurde; darunter ist für die bearbeiteten Elemente der Quotient der zugehörigen Absorptionswerte angeführt. Die (im allgemeinen größere) Absorption bei der tieferen Temperatur steht oben. Alle Autoren haben die Schwächung eines Strahls langsamer Neutronen durch den Absorber gemessen; sie bestimmten also die Summe von *Einfang* und *Streuquerschnitt*.

Wie man sieht, haben die meisten Autoren mit Abkühlung des Verlangsamungsmittels auf die Temperatur der flüssigen Luft oder sogar die des

[6] J. R. Dunning, G. B. Pegram, D. P. Mitchell u. G. A. Fink, Physic. Rev. **47**, 888 [1935].

Autoren (Anmerkung)	7	8		9	10	11	12	13
Element	Temperaturen 95° 300°	77° 300°	20° 300°	90° 300°	105° 295°	20° 290°	80° 290°	293° 500°
H	1,07			1,26	1,29		1,09 ± 0,05	
D					1,12			
Li	1,34			1,20			1,51 ± 0,10	
B	1,26			1,32	1,63 1,50	1,65 ± 0,20	1,53 ± 0,07	
Al							1,10 ± 0,10	
Cl							1,61 ± 0,06	
Fe					1,00		1,05 ± 0,10	
Cu		1,50 ± 0,14	1,98 ± 0,13					
As							1,34 ± 0,13	
Rh	1,40			1,35				
Ag	1,35	1,22 ± 0,04	1,38 ± 0,04	1,20		2,20	1,53 ± 0,09	
Cd	1,07	1,07 ± 0,04	1,12 ± 0,05	1,07		1,40 ± 0,25	1,00 ± 0,05	
J				1,21				
Sm	1,03			0,96				1,07
Eu								1,52
Gd	1,25			1,41				1,46
Dy								1,22
Ir					1,29			
Au					1,69		1,48 ± 0,15	
Hg	1,36			1,36				

Tab. 1. Absorption langsamer Neutronen verschiedener Gleichgewichtstemperatur. Erläuterung im Text.

flüssigen Wasserstoffs gearbeitet. Da sich durch die Untersuchungen von Fomin und Mitarbb.[11,14], von Frisch, v. Halban und Koch[12,15] und Houtermans, Leipunsky und Rusinow[16] eindeutig ergeben hat, daß bei wesentlich unter der Zimmertemperatur liegenden Temperaturen des Verlangsamungsmittels die Neutronen nicht mehr die zugehörige Maxwell-Verteilung erreichen, können die Quotienten der Tabelle auch bei Substanzen, die in Wahrheit das $1/v$-Gesetz befolgen, nicht gleich dem Quotienten der zugehörigen mittleren Geschwindigkeiten sein, den man z. B. für 300° K und 90° K zu $\sqrt{300/90} = 1{,}8$ berechnet.

Aus der Betrachtung der von den verschiedenen Autoren für die einzelnen Elemente gefundenen relativen Effekte ergeben sich folgende gemeinsame Züge:

1. Die Elemente Bor und Silber befolgen sicher das $1/v$-Gesetz für höhere Temperaturen. Das gleiche wird dann für alle Elemente gelten, die bei derselben Versuchsanordnung den gleichen Quotienten liefern wie Bor und Silber, also z. B. für Lithium und Gold.

2. Von den Elementen, die außerhalb der Fehlergrenzen einen anderen Quotienten ergaben als B oder Ag, wird man diejenigen zusammenfassen, bei denen der Streuquerschnitt mit dem Absorptionsquerschnitt vergleichbar ist. Das ist von den Elementen der Tab. 1 bei Wasserstoff, Alu-

[7] P. N. Powers, G. A. Fink u. G. B. Pegram, Physic. Rev. **49**, 777 [1936].
[8] H. C. Westcott u. N. Niewodniczanski, Proc. Cambridge philos. Soc. **31**, 617 [1935].
[9] G. A. Fink, Physic. Rev. **50**, 738 [1936].
[10] P. N. Powers, H. H. Goldsmith, H. G. Beyer u. J. R. Dunning, Physic. Rev. **53**, 947 [1938].
[11] V. Fomin, F. G. Houtermans, I. W. Kurtschatow, A. Leipunsky, L. B. Rusinow, L. W. Schubnikow u. G. Shschepkin, Nature [London] **138**, 326, 505 [1936]; Physik. Z. Sowjetunion **10**, 103 [1936].
[12] O. R. Frisch, H. v. Halban u. J. Koch, Danske Medd. Kopenhagen **15**, 10 [1938].
[13] W. Riezler, Ann. Physik **42**, 468 [1943].
[14] V. Fomin, F. G. Houtermans, A. J Leipunsky u. L. W. Schubnikow, Physik. Z. Sowjetunion **9**, 696 [1936].
[15] O. R. Frisch, H. v. Halban u. J. Koch, Nature [London] **139**, 922 [1937].
[16] F. G. Houtermans, A. J. Leipunsky u. L. Rusinow, Physik. Z. Sowjetunion **12**, 491, 561 [1937].

minium, Eisen, Kupfer und Arsen der Fall. Man wird bei diesen Elementen vermuten, daß ihre Absorption ebenfalls das $1/v$-Gesetz befolgt, daß aber infolge einer anderen Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Temperatur (zu erwarten ist im einfachsten Fall Unabhängigkeit von der Energie) der Gesamtquerschnitt die beobachtete Abweichung zeigt.

3. Außer den eben genannten Elementen bleiben noch einige übrig, die gleichfalls von B und Ag abweichen, die aber so stark absorbieren, daß bei ihnen die Streuung außer Betracht bleiben kann. Hierzu gehören außer dem schon oft besprochenen Cadmium noch Samarium, Europium, Gadolinium und vielleicht Quecksilber. Man muß hier auf wahre Abweichungen von einem $1/v$-Gesetz schließen, die durch Resonanzstellen im thermischen Gebiet verursacht werden. Es ist noch zu erwähnen, daß bei den nach der Aktivierungsmethode von Michiels und Saxton[17] untersuchten Indikatoren In, Au, Na, As, Mn, Br, Al, Ag, für die man wegen der Lage der bekannten Resonanzstellen bei oder oberhalb 1 eV die Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes im thermischen Gebiet erwartet, ebenfalls ein ähnlicher Wert für das Verhältnis der durch kalte (90° K) und warme Neutronen (290° K) verursachten Aktivitäten gefunden wurde, wie ihn Tab. 1 zeigt.

3. Theoretische Grundlagen. Einfluß der Streuung

Bei allen in Tab. 1 angeführten Messungen wurde stets die Gesamtschwächung des Strahls der langsamen Neutronen und damit die Summe von Einfang- und Streuquerschnitt bestimmt. Da in manchen Fällen auch bei schwächer absorbierenden Substanzen, bei denen der Streuquerschnitt etwa ebenso groß oder größer als der Einfangquerschnitt ist, Zweifel an der Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes im thermischen Gebiet bestanden, ergab sich der Wunsch, die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Neutronenabsorption möglichst ganz unabhängig von der Streuung messen zu können. Es war das Ziel der jetzt zu beschreibenden Versuche, diese Aufgabe anzugreifen und damit zugleich eine genauere Festlegung derjenigen Elemente zu verbinden, bei denen sich eindeutige Abweichungen vom $1/v$-Gesetz im thermischen Gebiet zeigten. Die Arbeit von Riezler[13] über die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei einigen Seltenen Erden war während der Durchführung der vorliegenden Messungen noch nicht erschienen; daher war damals die Kenntnis des Temperatureffektes selbst bei den stärker absorbierenden Elementen noch recht lückenhaft.

Die angewandte Methode, die schon vorher zur Messung von Einfangquerschnitten verschiedener schwach absorbierender Elemente benutzt wurde[18], und die auch den Absorptionsmessungen von Gehlen[19] und Volz[20] zugrunde liegt, beruht auf der Herabsetzung der Dichte der thermischen Neutronen in der Umgebung einer absorbierenden Substanz gegenüber der Dichte im ungestörten Verlangsamungsmedium. Der Zusammenhang zwischen der Tiefe des vom Absorber erzeugten Loches in der Neutronenverteilung und den Kernkonstanten von Absorber und Medium läßt sich in geometrisch einfachen Fällen nach im Prinzip auf Fermi[21] zurückgehenden Verfahren berechnen. Hier soll die Beziehung in einer für die Auswertung der Messungen wichtigen Form gebracht werden.

Wir betrachten ein ausgedehntes homogenes Neutronenfeld, in das eine Absorberplatte der Dicke d eingebracht werden kann. Die Platte soll zwischen $x = -d/2$ und $x = +d/2$ liegen; bei $x = 0$, also eigentlich zwischen zwei Platten der Dicke $d/2$, möge sich ein unendlich dünner Indikator befinden. In der y- und z-Richtung sollen Absorber und Indikator unendlich ausgedehnt sein, so daß man es mit einem nur von x abhängigen eindimensionalen Problem zu tun hat. Wenn man auch die Richtungsverteilung der Neutronen so schematisiert, daß man nur in der Richtung der positiven und in der Richtung der negativen x-Achse laufende Neutronen unterscheidet, erhält man die Bilanz für die Entstehung und Vernichtung dieser beiden Neutronensorten in Form von zwei simultanen Differentialgleichungen (s. z. B. auch Bethe[5], S. 153), die sich leicht lösen lassen. Man findet dann, wenn man die Aktivität des Indikators bei Entfernung des Absorbers mit A_0, bei Anwesenheit des Absorbers mit A_{Abs} bezeichnet, für das Verhältnis dieser Aktivitäten

[17] J. L. Michiels u. J. A. Saxton, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **162**, 441 [1937].
[18] W. Ramm, Naturwiss. **30**, 755 [1942].
[19] J. Gehlen, Z. Physik **121**, 268 [1943].
[20] H. Volz, Z. Physik **121**, 201 [1943].
[21] E. Fermi, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **7**, 13 [1936].

$$\frac{A_0}{A_{\mathrm{Abs}}} = \mathfrak{Cof}\frac{d}{2\,l'} \cdot \left[1 + \mathfrak{Tg}\frac{d}{2\,l'}\,\frac{\sqrt{N+1} + (N'+1)\,\mathfrak{Tg}\frac{\sqrt{3}}{2}\,\eta}{\sqrt{N'+1}\left(1+\sqrt{N+1}\,\mathfrak{Tg}\frac{\sqrt{3}}{2}\,\eta\right)}\right]^{*}. \tag{4}$$

Hierbei ist N der Quotient von Streu- und Einfangquerschnitt $\sigma_{\mathrm{St}}/\sigma_{\mathrm{Abs}}$ für das Verlangsamungsmittel, N' der entsprechende Quotient für den Absorber, l' die Diffusionslänge im Absorbermaterial, d die Dicke des Absorbers und η die Absorption des Indikators

$$\eta = \mathfrak{N}''\, d''\, \sigma''_{\mathrm{Abs}} \tag{5}$$

($\mathfrak{N}''$ = Anzahl der absorbierenden Atome im cm³, d'' Dicke, alles für Indikator). Die Diffusionslänge l' sollte entsprechend der hier verwendeten Näherung nach Fermi aus

$$l' = \frac{\lambda'_{\mathrm{Abs}}}{\sqrt{3(N'+1)}} = \frac{1}{\mathfrak{N}'\,\sigma'_{\mathrm{Abs}}\sqrt{3(N'+1)}} \tag{6}$$

berechnet werden (λ'_{Abs} und $\mathfrak{N}'$ Absorptionslänge und Atomzahl im cm³ für Absorber). Die Argumente des $\mathfrak{Tg}$ für Absorber und Indikator stimmen im Prinzip überein, nur wurde beim Indikator die Streuung von vornherein vernachlässigt, also $N'' = 0$ gesetzt.

Für Paraffin oder Wasser als Verlangsamungsmittel beträgt N etwa 200. Da sich $\sqrt{3}/2\cdot\eta$ für die in dieser Arbeit verwendeten Indikatoren zu 0,03 ergibt, konnte $(N'+1)\,\mathfrak{Tg}\,\sqrt{3}/2\cdot\eta$ im Zähler gegen $\sqrt{N+1} \sim \sqrt{200}$ stets vernachlässigt werden. Wählt man außerdem die Dicke des Absorbers so, daß $d/2\,l' < 0{,}2$ bleibt, so kann man mit Fehlern unter 2% den $\mathfrak{Tg}$ durch sein Argument und den $\mathfrak{Cof}$ durch 1 ersetzen; man findet dann, daß $\sqrt{N'+1}$, und damit der Einfluß der Streuung des untersuchten Materials, aus Gl. (4) völlig herausfällt. Man hat dann:

$$\frac{A_0}{A_{\mathrm{Abs}}} - 1 = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{N+1}\,\xi}{1+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\sqrt{N+1}\,\eta} = A\,, \tag{7}$$

$$\text{wo} \quad \xi = \mathfrak{N}'\,d\,\sigma'_{\mathrm{Abs}}\,.$$

* In Gl. (4) und (6) wurden wie bei Fermi[21] die eindimensionalen Weglängen durch die mit $\sqrt{3}$ dividierten dreidimensionalen ersetzt, so daß (4) nun in 1. Näherung auch für eine der Wirklichkeit entsprechende, räumliche Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren anwendbar ist.

Die Größe $A_0/A_{\mathrm{Abs}} - 1 = A$ ist also bei Untersuchung verschiedener Absorber im gleichen Verlangsamungsmittel und mit gleichen Indikatoren direkt dem Einfangquerschnitt der untersuchten Substanz proportional.

Aus der Messung des Aktivitätenverhältnisses A_0/A_{Abs} wird man demnach bei Anwendung nicht zu großer Absorberdicken auch dann den reinen Einfangquerschnitt ermitteln können, wenn der Streuquerschnitt nicht nur vergleichbar mit dem Einfangquerschnitt, sondern sogar wesentlich größer als dieser ist. Darin liegt der Vorzug der dargelegten Methode gegenüber den Absorptionsmessungen mit thermischen Neutronenstrahlen. Die bei Ableitung von Gl. (4) eingeführte Vereinfachung, daß nur Neutronenbewegungen parallel zur x-Achse betrachtet werden, wird um so unbedenklicher sein, je geringer die Störung des Neutronenfelds durch den Absorber, d. h. je kleiner das Argument der Hyperbelfunktionen ist. Dies hat auch Volz[20] ausführlicher begründet. Da aber andererseits die Gl. (4) im anderen Grenzfall reiner, aber sehr starker Absorption zur Fermischen Albedoformel führt und, nach eigenen Messungen, auch im Zwischengebiet gut zu gebrauchen ist, dürften die Fehler von Gl. (4) auch bei beliebigen Argumenten der Hyperbelfunktionen nie groß werden. Die Formel wird übrigens bei Vernachlässigung des Indikatoreinflusses mit der von Volz gegebenen identisch, wenn man die von ihm berücksichtigte Erzeugung von langsamen Neutronen im Absorber, also das q' seiner Formel, gleich Null setzt. Diese Größe brauchte hier nicht eingeführt zu werden, weil nie mit wasserstoffhaltigen Absorbern gemessen wurde.

Die Absorptionsgröße $d/2\,l'$ überstieg bei den vorliegenden Messungen nur selten den Wert 0,2, so daß A als Maß für den Einfangquerschnitt betrachtet werden konnte. Überdies soll an einem Beispiel gezeigt werden, daß selbst bei wesentlich größeren Werten von $d/2\,l'$ der Vorzug der Methode noch voll zur Geltung kommt. Im Fall des Eisens wurde aus Gründen experimenteller Einfachheit mit einer Absorberdicke gearbeitet, die einem Werte $d/2\,l' = 0{,}5$ entspricht. Bei Eisen ist außerdem die Streuung wesentlich größer als die Absorption, daher $N' = 3$. Für A berechnet man daraus bei Verwendung der vereinfachten Gl. (7) 2,37, dagegen mit der strengen Gl. (4) 2,65. Bei der absoluten Bestimmung von Einfangquerschnit-

ten müßte dieser Unterschied, wenn er auch noch nicht allzu erheblich ist, doch beachtet werden. Hier handelt es sich aber ja nur um die Bestimmung des Verhältnisses der Einfangquerschnitte bei zwei verschiedenen Temperaturen, und wir müssen daher fragen, wie sich die aus (4) berechneten A-Werte bei Änderung des Einfangquerschnittes um einen bestimmten Faktor verhalten. Man findet, daß sich bei Verkleinerung von σ_{Abs} um den Faktor 1,30* und Konstanthaltung von σ_{St} die Größe A um den Faktor 1,325 verkleinert, daß aber umgekehrt bei Konstanthaltung von σ_{Abs} und Verkleinerung von σ_{St} um 1,30 der Wert von A nur etwa um 1,02 kleiner werden würde. Auch bei dem verhältnismäßig großen Wert $d/2l' = 0{,}5$ kann man also das Verhältnis der gemessenen Werte A noch praktisch vollständig mit dem Verhältnis der Einfangquerschnitte identifizieren. Der Unterschied zwischen 1,325 und 1,30 wurde noch als Korrektur berücksichtigt, entspricht aber nur etwa der Größe des mittleren Fehlers der vorliegenden Messungen.

4. Einfluß der Maxwell-Verteilung

Für die vorliegenden Messungen wurden, ebenso wie bei einem großen Teil der früheren Untersuchungen, Neutronen verwendet, die sich vorher durch vielfache Streuung in einem wasserstoffhaltigen Streumaterial der Temperatur T in das dieser Temperatur entsprechende thermische Gleichgewicht gesetzt hatten. Die Geschwindigkeit der einzelnen Neutronen, mit denen die Absorptionsversuche durchgeführt wurden, war also verschieden und, entsprechend der Maxwellschen Energieverteilung, über ein größeres Geschwindigkeitsgebiet verteilt. Hängt nun die Neutronenabsorption in der im letzten Abschnitt diskutierten Weise von der Geschwindigkeit ab, so wird der bei solchen Versuchen gefundene Absorptionskoeffizient einen gewissen Mittelwert über die verschiedene Absorption der verschieden schnellen Neutronen darstellen. Auf diesen Umstand muß bei der Auswertung der Versuche geachtet werden[13, 22, 23].

Zur Vereinfachung der späteren Diskussion soll die hiernach bei unseren Messungen notwendige Korrektur kurz zusammengestellt werden. Wie gezeigt ist, war die Aktivität eines Indikators bei Anwesenheit des Absorbers um den Faktor

$$1 + \alpha f(y) \tag{8}$$

kleiner als ohne Absorber [α ist ein Maß der Absorption, $y = v/v_0$, wo v die Geschwindigkeit der Neutronen, $v_0 = \sqrt{2kT/m}$ die thermische Geschwindigkeit, $f(1) = 1$]. Für A_0 = Aktivität ohne A_{Abs}-Aktivität mit Absorber würde also die Beziehung

$$\frac{A_0}{A_{Abs}} - 1 = \alpha \tag{9}$$

bestehen, wenn man mit homogenen Neutronen der Geschwindigkeit v_0 arbeiten könnte. Bei Berücksichtigung der Maxwell-Verteilung erhält man dagegen

$$\frac{A_0}{A_{Abs}} - 1 = \frac{\int_0^\infty y^2 e^{-y^2}\, dy}{\int \frac{y^2 e^{-y^2}}{1+\alpha f(y)}\, dy} - 1 = \alpha R(\alpha), \tag{10}$$

wenn man den Korrekturfaktor, mit dem sich die Absorptionsgröße α multipliziert, mit R bezeichnet. In Gl. (10) ist vorausgesetzt, daß der Indikator das $1/v$-Gesetz befolgt, so daß der Faktor v, mit dem sich die Maxwell-Verteilung beim Übergang von der Dichte zum Strom durch den Indikator multipliziert, wieder wegfällt.

Das Integral im Nenner von (10) wurde unter den Annahmen $f(y) = 1/y$ und $f(y) = 1/y^2$ gra-

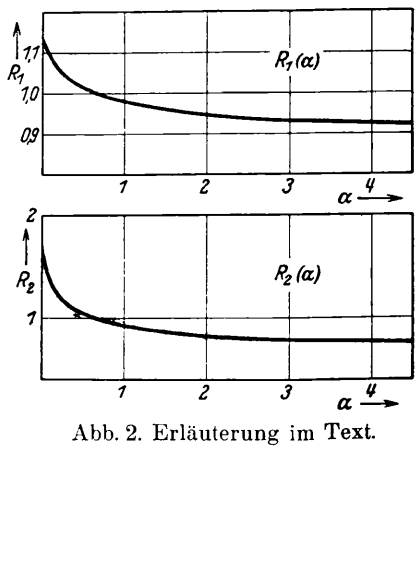


Abb. 2. Erläuterung im Text.

* Der Faktor 1,30 entspricht etwa den Bedingungen der vorliegenden Versuche (s. unten). Die Annahme, daß σ_{St} im betrachteten Temperaturintervall konstant ist, steht nicht nur im Einklang mit der Theorie, sondern wird auch durch Messungen, z. B. von Mitchell und Varney[24] für Eisen im ganzen Energiegebiet zwischen 0,2 eV und etwa 100 eV, bestätigt.

[22] C. T. Zahn, Physic. Rev. **52**, 67 [1937].

[23] O. Laporte, Physic. Rev. **52**, 72 [1937].

[24] A. C. G. Mitchell u. R. N. Varney, Physic. Rev. **52**, 282 [1937].

phisch ausgewertet; die entsprechenden Korrekturfaktoren R_1 und R_2 wurden berechnet und in Abb. 2 wiedergegeben. R_1 entspricht dem $1/v$-Gesetz, R_2 einem steileren Abfall der Absorption; R_2 läßt sich auch leicht geschlossen durch die Gaußsche Fehlerfunktion ausdrücken. Für größere Werte von α verlieren diese Faktoren ihren Sinn, weil schon der Ausdruck (8) eine nur etwa bis $\alpha = 2$ gültige Näherung darstellt. Abb. 2 zeigt deutlich, wie sehr zur Absorption in kleinen Schichtdicken (α sehr klein) die stärker absorbierbaren, langsameren Neutronen beitragen, und wie dieser Effekt um so ausgeprägter wird, je steiler die Absorption mit v abfällt.

5. Versuchsanordnung. Messungen

Bei der Ableitung der Gl. (4) wurden Homogenität des Feldes der thermischen Neutronen und unendliche Ausdehnung von Absorberplatte und Indikatorfläche vorausgesetzt. Die geforderte Homogenität des Neutronenfeldes läßt sich bei Neutronenerzeugung mit Hochspannungsanlagen nicht erreichen; unter Verwendung von Emanations-Präparaten konnte aber Volz ein recht gut homogenes Feld für seine Absorptionsmessungen herstellen. Doch zeigt gerade der Vergleich der Volzschen Ergebnisse mit meinen eigenen früheren Absolutmessungen, bei denen die Absorberplatten symmetrisch unter dem Auffänger im Neutronenfeld der Kanalstrahlquelle lagen, daß die hiermit verbundenen Abweichungen von der Homogenität keine Einschränkung für die Verwendung der Gln. (4) und (7) bedingen.

Bei den vorliegenden Temperaturmessungen wurde nun, im Gegensatz zu den früheren Absolutbestimmungen, mit Absorbern von nur 55 mm Durchmesser und Indikatoren von 50 mm Durchmesser gearbeitet. Der Radius war daher nicht mehr größer als die Diffusionslänge für Wasser und Paraffin von 2—2,5 cm. Die Verkleinerung der Absorberdimensionen war notwendig, weil manche seltenere Substanzen nicht in genügenden Mengen zu erhalten waren, und weil die Anwendung hoher Temperaturen, in Verbindung mit den bei allen Kanalstrahlquellen mit ihrer relativ inkonstanten Neutronenerzeugung erforderlichen Vergleichsmessungen, den verfügbaren Raum stark beschränkte. Die durch die kleineren Absorberdurchmesser verursachten Abweichungen von der eindimensionalen Theorie der Gl. (4) werden in Abschn. 6 behandelt.

Als Neutronenquelle diente der mit Deuteronen von etwa 1 Me V beschossene Beryllium-Auffänger der Höchstspannungsanlage des Instituts, als Verlangsamungssubstanz Paraffinöl in einem heizbaren eisernen Topf von 30 cm Durchmesser und 25 cm Höhe. Um vor den Schwankungen der Neutronenintensität unabhängig zu sein, sollten die beiden in den Wert von A eingehenden Aktivitäten ohne und mit Absorber A_0 und A_{Abs} bei allen Temperaturen jeweils gleichzeitig mit *einer* Bestrahlung erzeugt werden. Um außerdem noch etwaige kleinere Verschiebungen des Deuteronenstrahls im Auffänger während der Bestrahlung bis zu einem gewissen Grade eliminieren zu können, wurden im ganzen sogar gleichzeitig 4 Indikatoren bestrahlt, die symmetrisch unter dem Auffänger im Paraffinöl angebracht waren. Die sich so ergebende Versuchsanordnung ist in Abb. 3 dargestellt.

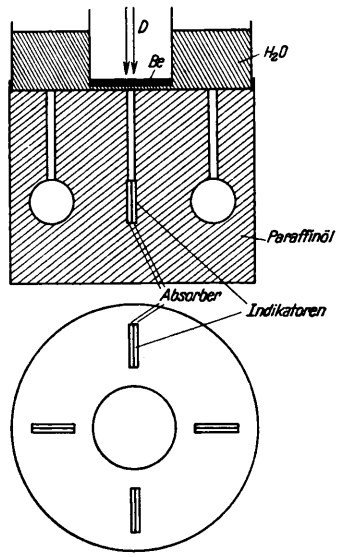


Abb. 3. Versuchsanordnung.

Jeder Indikator, ein rundes Silberscheibchen von 50 mm Durchmesser und 0,1 mm Stärke, lag mit vertikaler Fläche in einem an eine Lupenfassung erinnernden Aluminiumring; der Stiel dieser Fassung konnte in scharf definierter Lage an dem fest mit dem Auffänger verschraubten Deckel des Paraffintopfes festgezogen werden. Jeder Indikator befand sich zwischen zwei straff in die Ringfassung passenden gleichen Aluminiumdosen von 55 mm Durchmesser und 5 mm Dicke, die Wandstärke der Dosen betrug 0,5 und 1,0 mm. Die 4 Dosen eines, in bezug auf die Achse des Topfes gegenüberliegenden Indikatorpaares wurden mit der Absorbersubstanz gefüllt, die 4 Dosen des anderen

Paares blieben leer. Die am Deckel hängenden vier Fassungen mit den Indikatoren und Absorbern wurden durch Heben des auf einem Gauß-Stativ stehenden Topfes vor der Bestrahlung im Paraffinöl versenkt; der Deckel war selbst als Topf ausgebildet und wurde von Kühlwasser durchströmt. Da bei der Ausmessung stets die 2,4-Min.-Periode des Silbers zur Anwendung kam, wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß sich die Indikatoren nach der Bestrahlung schnell ausbauen ließen und daß doch ihre Lage bei jeder Bestrahlung streng reproduziert werden konnte. Als Meßtemperaturen wurden Zimmertemperatur und etwa 200 °C gewählt; noch höhere Temperaturen ließen sich wegen der starken Verdampfung des Paraffinöls nicht anwenden.

Die 4 Indikatoren wurden jeweils 3 Min. lang bestrahlt und dann mit Druckionisationskammer und Einfadenelektrometer ausgemessen. Über die Aktivitäten der zusammengehörigen Indikatoren, also z. B. des mit Absorber bestrahlten Paars, wurde automatisch gemittelt. Jeder Indikator hatte nämlich einen radialen, bis in die Mitte reichenden Schlitz, der die Indikatoren eines Paares so ineinander zu schieben gestattete, daß jeder von ihnen zur Hälfte unten und zur Hälfte oben lag. Die Messung wurde etwa 5 Min. nach Ende der Bestrahlung, nach praktisch völligem Abklingen der kurzen Silberperiode (24 Sek.) begonnen; die Durchlaufzeiten für die gewählte Zahl von Skalenteilen waren für die beiden Paare nicht allzu verschieden, weil das Abklingen der Aktivität durch die größere Anfangsaktivität des zuletzt gemessenen Paars ohne Absorber z. Tl. ausgeglichen wurde. Etwa 15 Min. nach dem Ende einer Bestrahlung war die 2,4-Min.-Aktivität so weit abgefallen, daß mit der neuen Bestrahlung begonnen werden konnte.

Da die Wirkungsquerschnitte der untersuchten Substanzen sehr verschieden waren, wurde durch Variation der wirksamen Schichtdicke dafür gesorgt, daß zur Erzielung vergleichbarer Verhältnisse die Gesamtabsorption immer ähnliche Größe hatte. Der Wert von $\sqrt{3}/2 \cdot \xi$ der Gl. (7) lag meist bei etwa 0,2; in einzelnen Fällen wurden die Grenzen 0,1 und 0,3 erreicht. Bei Silber, Eisen und Kupfer wurden Metallscheiben geeigneter Dicke als Absorber verwendet, bei den meisten anderen Substanzen Oxyde, die, mit passenden Mengen Aluminiumoxyd vermischt, in die Absorberdosen gefüllt wurden. Der Einfangquerschnitt von Sauerstoff ist vernachlässigbar klein, so daß bei einem Oxyd praktisch nur das Metall absorbiert; auch die Absorption des Aluminiums ist so gering, daß $\sqrt{3}/2 \cdot \xi$ bei nur mit Aluminiumoxyd gefüllten Dosen nur 0,006 betrug. Man konnte daher sicher sein, bei Einstellung einer Gesamtabsorption von 0,2 praktisch nur den Temperatureffekt des untersuchten Elementes zu messen. Chlor wurde in Form von Kochsalz untersucht, weil der Einfangquerschnitt von Na etwa 70-mal kleiner ist als der von Chlor. Cadmium endlich kam in einer Blei-Cadmium-Legierung zur Messung, wobei die Absorption des Bleis wieder zu vernachlässigen war. Es wurden stets die reinsten, im Handel befindlichen Substanzen verarbeitet*.

Vor Einbringen der Absorbersubstanzen wurde bei beiden Temperaturen das Aktivitätsverhältnis der beiden Indikatorpaare durch Leerbestrahlungen geprüft. Es ergab sich, wie zu erwarten, ein von der Temperatur unabhängiger, nahe bei 1 liegender Wert, der zur Korrektion der übrigen Messungen verwendet wurde. Der durch nichtthermische Neutronen verursachte Anteil der Aktivität wurde durch Versuche ermittelt, bei denen die Indikatoren eines Paars zwischen 0,5 mm dicken Cadmiumblechen lagen; er beläuft sich auf 5—6% der Gesamtaktivität. Die eigentlichen Absorptionsmessungen wurden stets zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 200 °C und zum Schluß noch einmal bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die zweiten Messungen bei Zimmertemperatur sollten bestätigen, daß sich an den Absorbern bei der hohen Temperatur nichts (etwa durch Eindringen einer größeren Menge Paraffinöl) geändert hatte. Bei jeder Temperatur wurden 4—6 Einzelmessungen vorgenommen. Als Beispiel für die Streuung der Messungen mögen die bei einem NaCl-Absorber gefundenen Werte für den Quotienten A_0/A_{Abs} dienen. Bei 23 °: 1,975 1,995 2,012 1,998 2,005; bei 205 °: 1,705 1,719 1,716 1,698; bei 23 °: 2,004 2,014 2,011 2,006. Nach Mittelung über die zusammengehörigen Werte wurden die Korrekturen wegen nichtthermischer Neutronen und zur Reduktion auf die Leermessung angebracht und dann $A = A_0/A_{\mathrm{Abs}} - 1$ berechnet. Der Absorptionswert A ergab sich schon bei Zimmertemperatur für alle Substanzen wesentlich kleiner als der nach (7) aus den bekannten Einfangquerschnitten folgende Wert, weil die Absorberdurchmesser nicht groß gegen die Diffusionslänge l waren.

* Für die Überlassung einiger sehr reiner Proben von Seltenen Erden, insbesondere Europium, bin ich der Auer-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

Der Quotient der zu den beiden Temperaturen gehörigen A-Werte gibt nun noch nicht ohne weiteres die Temperaturabhängigkeit der Absorption ξ, wie im nächsten Abschnitt noch ausgeführt werden soll. Eine Korrektur können wir aber noch sofort anbringen, nämlich die Elimination der Temperaturabhängigkeit der Indikatorabsorption. Nach Gl. (7) tritt im Nenner von A die Indikatorabsorption η auf. Durch einen Versuch mit Silber als Absorber wurde die Temperaturabhängigkeit der Größe $\sqrt{N+1}\,\eta$ nach (7) ermittelt, da ja für Silber ξ durch η ausgedrückt werden kann. Es ergab sich so für die Temperaturabhängigkeit des Nenners von (7) der Faktor 1,042, mit dem die Quotienten A_{23^0}/A_{203^0} bei allen übrigen Substanzen multipliziert wurden. Die so entstehenden Werte $Q = 1{,}042\ A_{23^0}/A_{203^0}$ sind in Tab. 2 gegeben; sie bedeuten also mit einer noch zu besprechenden Einschränkung die Quotienten der zu den beiden Temperaturen gehörenden Zähler von Gl. (7). Die bei den einzelnen Meßgruppen angewandten Temperaturen schwankten etwas um die Werte 23° und 203°; in Tab. 2 sind die Q-Werte aller Substanzen durch Extrapolation auf diese Standardtemperaturen reduziert. Auch ist bei Eisen und Kupfer in der auf S. 250 angedeuteten Weise eine kleine Korrektur wegen des Einflusses der Neutronenstreuung angebracht.

Element	Absorberdicke in g/cm²	$Q = 1{,}042\ \frac{A_{296^0}}{A_{476^0}}$	T. E. $= 0{,}85\ Q$	$\frac{\sigma_{296^0}}{\sigma_{476^0}}$
B	0,0079	1,47 ± 0,03	1,25	1,27
Cl	0,555	1,45 ± 0,015	1,24	1,26
Mn	1,0	1,46 ± 0,02	1,245	1,265
Fe	9,0	1,46 ± 0,015	1,245	1,265
Co	0,71	1,47 ± 0,03	1,25	1,27
Cu	10,7	1,45 ± 0,01	1,235	1,255
Ag	0,62	1,42 ± 0,03	1,21	1,23
Cd	0,015	1,09 ± 0,02	0,93	0,93
Sm	0,0083	1,17 ± 0,015	1,00	1,00
Eu	0,013	1,68 ± 0,03	1,43	1,56
Gd	0,0019	1,64 ± 0,03	1,40	1,49
Dy	0,066	1,48 ± 0,02	1,26	1,28
Hg	0,22	1,54 ± 0,02	1,31	1,35

Tab. 2. Erläuterung im Text.

6. Einfluß von Absorberdimensionen und Maxwell-Verteilung

Vergleicht man die in Tab. 2 gegebenen Werte von Q für Bor und andere Substanzen, bei denen man nach früheren Versuchen die Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes erwartet, mit der Wurzel aus dem Temperaturverhältnis $\sqrt{476/296} = 1{,}265$, so findet man durchaus keine Übereinstimmung. Die hier auftretende Diskrepanz hat hauptsächlich zwei Gründe. Einmal würde schon bei strenger Gültigkeit der Gl. (7) der Wert von Q nicht gleich dem Quotienten der ξ-Werte bei den beiden Temperaturen, den wir zu 1,265 erwarten, sondern Q enthält darüber hinaus noch das Verhältnis von $\sqrt{N+1}$ bei den Temperaturen 296° K und 476° K. Zweitens kann man aber überhaupt eine genaue Gültigkeit von Gl. (7) nicht erwarten, weil, wie wir schon sahen, die bei ihrer Ableitung eingehende Voraussetzung hier nicht erfüllt ist, daß nämlich die Absorberdurchmesser sehr groß gegen die Diffusionslänge im Paraffinöl sein sollen. Die Diffusionslänge nimmt nun ziemlich stark mit der Temperatur zu, daher sind die Abweichungen von Gl. (7) bei 200° C noch größer als bei Zimmertemperatur, und der Quotient Q muß außer der Temperaturabhängigkeit von $\sqrt{N+1}\,\xi$ noch eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit zeigen.

Da die Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes für Bor und einige andere Substanzen als gesichert gelten kann, ist eine neue Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit des Einfangquerschnittes sehr viel weniger wichtig als eine genaue Festlegung der Relativwerte, unter Einbeziehung der stärker streuenden Substanzen. Es ist daher zu fragen, ob die Werte Q der Tab. 2 wenigstens die Relativwerte der Temperaturabhängigkeit unverfälscht wiedergeben, d. h., ob alle durch Multiplikation mit einem festen Faktor in das Verhältnis der ξ-Werte der beiden Temperaturen übergeführt werden können. Diese Frage ist in bezug auf die beiden eben besprochenen Einflüsse sicher zu bejahen. Denn $\sqrt{N+1}$ hängt ja nur von der bei allen Versuchen gleichen Verlangsamungssubstanz ab, und auch der an zweiter Stelle betrachtete geometrische Einfluß ist durch die immer gleichen Absorberdimensionen und die Diffusionslänge im Paraffinöl unabhängig von der Absorbersubstanz festgelegt. Das gilt um so mehr, weil (s. S. 252) auch die Gesamtabsorption der verschiedenen Absorber nur in geringerem Maße schwankte.

Man muß sich nun wenigstens überschlagsweise überzeugen, daß die beiden angeführten Ursachen zur Erklärung des Unterschiedes zwischen dem

für Bor und anderen $1/v$-Substanzen bei etwa 1,46 liegenden Q-Werten und dem Wert $v_{476^0}/v_{296^0} = 1{,}265$ ausreichen.

In der Tab. 2 macht eine Abschätzung es wenigstens sehr wahrscheinlich, daß sie im wesentlichen für die beobachtete Abweichung verantwortlich sind. Ein Einfluß der Absorber auf die Indikatoren zwischen den leeren Dosen (Messung ohne Absorber) dürfte bei den Dimensionen der Anordnung höchstens die Größe von etwa 1% erreichen. Dieselbe Größenordnung gilt für den Einfluß der Wärmeausdehnung des Absorbers.

Während alle bisher in diesem Abschnitt behandelten Einflüsse sich für alle Substanzen in gleicher Weise äußerten, so daß man danach das Verhältnis der gemessenen Q-Werte mit dem Verhältnis der wahren Absorptionsquotienten identifizieren könnte, muß jetzt noch eine Korrektur diskutiert werden, die diese Quotienten je nach ihrer Größe in verschiedenem Maße betrifft. Es handelt sich um den schon in Abschn. 4 besprochenen Einfluß der Maxwell-Verteilung. Wir haben dort gesehen, daß infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der Neutronen der beobachtete, effektive Wert von A nicht mehr allgemein mit dem für monochromatische Neutronen der betrachteten Temperatur gültigen Wert $A_{kT} = \alpha$ identisch ist, sondern daß A für kleine Werte von α größer als α, und für große Werte von α kleiner als α wird, und das in um so höherem Maße, je stärker die Absorption von der Geschwindigkeit abhängt. Nur für geschwindigkeitsunabhängige Absorption würde stets $A = \alpha$ gelten. Aus alledem geht hervor, daß der gemessene Quotient der A-Werte bei den beiden Temperaturen, ganz abgesehen von allen bisher betrachteten Einflüssen, um so mehr gegen den Quotienten der den Einfangquerschnitten proportionalen α verkleinert ist, je steiler α mit der Temperatur abfällt. Geringe Temperatureffekte werden also praktisch richtig, große dagegen zu klein gemessen.

Aus dem in Abb. 2 gegebenen $R_1(\alpha)$ für das $1/v$-Gesetz findet man mit den bei den Messungen häufig realisierten Werten von $A = 0{,}7$ bei 296° und $A = 0{,}5$ bei 476° einen Unterschied der zugehörigen R_1 von etwa 1,7%. Man würde also bei einem $1/v$-Absorber selbst dann, wenn die Faktoren $\sqrt{N+1}$ und G nicht in Q vorkämen, bei unseren Temperaturen für Q nur etwa 1,245 statt 1,265 erwarten. Den Q-Werten in Tab. 2 sind daher in der folgenden Spalte die mit T.E. bezeichneten Werte gegenübergestellt, die aus Q durch Multiplikation mit dem überall gleichen Faktor $1{,}245/1{,}46 = 0{,}85$ hervorgehen, und die bis auf die durch Maxwell-Verteilung verursachte Korrektur mit dem wahren Quotienten der Einfangquerschnitte bei 296° und 476° C identisch sein sollten. Nimmt man nun versuchsweise an, daß für den größten beobachteten Temperatureffekt bei Europium ein $1/v^2$-Gesetz gilt, so berechnet man aus dem R_2 eine Korrektion, die den T.E.-Wert 1,43 auf 1.56 heraufsetzen würde, was wirklich dem Verhältnis $(v_{476^0}/v_{296^0})^2 = 1{,}6$ nahekommt.

Die eben durchgeführte Betrachtung beansprucht durchaus keine quantitative Genauigkeit, sondern soll nur Sinn und Größenordnung der durch die Inhomogenität der Neutronen bedingten Effekte andeuten. Einmal ist es nämlich überhaupt fraglich, bis zu welchem Grade man die bei Neutronenstrahlen sicher vernünftige Aufteilung der absorbierten Neutronen auf die verschiedenen Geschwindigkeiten noch auf einen durch Gl. (4) beschriebenen Vorgang anwenden kann, bei dem das Neutron unter häufigen Zusammenstößen mit sprunghafter Geschwindigkeitsänderung den Absorber mehrfach durchsetzt. Dann ist z. B. auch die bei der Berechnung des Faktors R_2 gemachte Annahme, daß der Einfangquerschnitt im ganzen Geschwindigkeitsbereich der Maxwell-Verteilung das $1/v^2$-Gesetz befolgt, sicher falsch, da σ_{Abs} für sehr kleine v unbedingt wie $1/v$, für v-Werte oberhalb des thermischen Gebiets aber stärker als $1/v^2$ abnimmt. Aus diesen Gründen müssen auch die in der letzten Spalte von Tab. 2 angeführten Werte von $\sigma_{296^0}/\sigma_{476^0}$, die aus den Werten T.E. nach Anbringen der Maxwell-Korrektur hervorgehen, mit Vorbehalt verwendet werden. Immerhin kann man wohl erwarten, daß die Korrekturen wenigstens nach Art und ungefährer Größe durch R_1 und R_2 gegeben sind, und sich daraus ein Bild von der wahren Verteilung der Temperatureffekte machen.

7. Diskussion der Meßergebnisse

Bei Betrachtung der T.E.- bzw. Q-Werte der Tab. 2 fällt die verhältnismäßig große Gruppe auf, deren Temperaturabhängigkeit praktisch mit der des Bors übereinstimmt, und bei denen wir daher überzeugt sein können, daß sie im thermischen Gebiet das $1/v$-Gesetz befolgen. Das sind besonders ausgeprägt die Elemente B, Cl, Mn, Co, Fe, Cu mit einem mittleren Q von 1,45, von dem die

Einzelwerte nur um höchstens 0,01 abweichen; aber auch die Elemente Ag und Dy müssen wir wohl zu den strengen $1/v$-Elementen zählen, da die bei ihnen beobachteten Abweichungen den mittleren Fehler von 0,02 bis 0,03 nicht, oder nur unwesentlich überschreiten. Im Vergleich zu allen bisherigen, in Tab. 1 zusammengefaßten Messungen ist die Streuung der Meßwerte der $1/v$-Gruppe um ihren Mittelwert hier viel geringer, so daß man einen deutlichen Eindruck davon bekommt, daß die $1/v$-Abhängigkeit die Regel bildet, und nur ausnahmsweise ein anderes Verhalten beobachtet wird. Denn alle Elemente, bei denen man nach den Ergebnissen früherer Messungen oder aus anderen Gründen, wie z. B. wegen großen Einfangquerschnitts, Abweichungen vom $1/v$-Gesetz vermuten konnte, sind in den Versuchen der Tab. 2 schon mit enthalten.

Die Vermutung, daß die früher gefundenen Abweichungen vom $1/v$-Gesetz bei allen Elementen, für die der Streuquerschnitt mit dem Einfangquerschnitt vergleichbar ist, nur an der Mitmessung des Streuquerschnitts lagen, wird bei den hier gemessenen Elementen dieser Art, nämlich Eisen ($\sigma_{St} = 10 \cdot 10^{-24}$ cm², $\sigma_{Abs} = 2$ bis $3 \cdot 10^{-24}$ cm²) und Kupfer ($\sigma_{St} = 7 \cdot 10^{-24}$ cm², $\sigma_{Abs} = 3$ bis $4 \cdot 10^{-24}$ cm²) voll bestätigt. Für beide Elemente ergibt sich sehr genau das $1/v$-Gesetz, während z. B. bei Eisen frühere Beobachter einen fast von der Temperatur unabhängigen Wirkungsquerschnitt fanden. Auch bei Mangan und Kobalt, wo jedesmal der Streuquerschnitt noch etwa 20% des Gesamtquerschnittes beträgt, macht sich die Streuung nicht bemerkbar; wir können, wie es nach den Überlegungen des Abschn. 5 auch fast selbstverständlich ist, davon überzeugt sein, daß die Meßmethode die Wirkung der Streuung ganz ausgeschaltet hat.

Bei Mangan ist die Bestätigung des $1/v$-Gesetzes von besonderem Interesse, weil Horvath und Salant[25] nach vergleichenden Messungen des Absorptionskoeffizienten von Mangan für die Resonanzneutronen verschiedener Elemente bei ihm eine Resonanzstelle unterhalb 0,4 eV vermuteten. Auch aus den Messungen von Michiels und Saxton[17], bei denen die Temperaturabhängigkeit der Aktivität bestimmt wurde, könnte man bei Mangan auf eine Resonanzstelle dicht oberhalb des thermischen Gebiets schließen. Der hier gefundene Q-Wert 1,46 stimmt dagegen genau mit dem Mittelwert für die $1/v$-Elemente überein. Dieses Ergebnis paßt an sich besser zu dem nicht sehr großen Absolutwert des Einfangquerschnittes des Mn ($11 \cdot 10^{-24}$ cm²), weil Resonanzstellen sehr nahe am thermischen Gebiet und die daraus folgenden größeren Abweichungen vom $1/v$-Gesetz sonst nur bei Elementen mit sehr großem Einfangquerschnitt beobachtet sind, wie es ja nach der Resonanztheorie auch zu erwarten ist. Horvath und Salant finden auch bei Cl und Co Resonanzstellen in der Nähe von 1 eV, was nicht im Widerspruch mit unseren Ergebnissen steht, weil nach S. 246 nur bei Lage der Resonanzstelle unterhalb 1 eV deutliche Abweichungen vom $1/v$-Gesetz im thermischen Gebiet auftreten können*.

Bei Dysprosium hat man aus der Tatsache, daß es in Cadmiumhülle nur sehr schwach aktivierbar ist, auf eine Resonanzstelle unterhalb kT geschlossen. Unsere Tabelle zeigt aber auch für Dy innerhalb der Fehlergrenze keine Abweichung vom $1/v$-Gesetz. Zum gleichen Ergebnis kommt Riezler bei seinen neuen Versuchen (s. Tab. 1). Da der Einfangquerschnitt von Dy recht hoch ist (etwa $800 \cdot 10^{-24}$ cm²), wäre hier das Vorhandensein einer Resonanzstelle nahe bei kT an sich plausibel. Nun besitzt Dy im Gegensatz zu Mn mehrere Isotopen, und man muß nach Messungen des Einfangquerschnittes nach der Aktivitätsmethode[27,28] annehmen, daß das zur Aktivität führende Isotop nur für $^1/_3$ bis höchstens $^1/_2$ des Einfangquerschnittes verantwortlich ist**. Hier bliebe also die Möglichkeit, daß die Resonanzstelle eines anderen Isotops mit großem Einfangquerschnitt nahe oberhalb kT liegt, und daß nur die allein der Messung mit unserer Methode zugängliche Summe der Einfangquerschnitte der Einzel-

* Bei Mangan, Chlor und Kobalt (und auch bei Eisen und Kupfer) sind in Übereinstimmung hiermit auch mit dem hochauflösenden Columbia-Spektrometer[26] keine Resonanzstellen unterhalb 1 eV gefunden worden.

** Von A. Flammersfeld[29] wurde eine neue, kurzlebige und sehr weiche Dysprosium-Aktivität gefunden, die einem angeregten Zustand eines der stabilen Isotope zugeordnet wird, und deren Erzeugung einen wesentlichen Teil dieser Differenz der Wirkungsquerschnitte zu decken scheint.

[25] W. J. Horvath u. E. O. Salant, Physic. Rev. **59**, 154 [1941].

[26] W. W. Havens, L. I. Rainwater, C. S. Wu u. J. R. Dunning, Physic. Rev. **70**, 136, 154 [1946]; **71**, 65, 165, 174 [1947]; **73**, 733 [1948].

[27] F. G. Houtermans. Z. Physik **118**, 424 [1941].

[28] K. Sinma u. F. Jamasaki, Physic. Rev. **59**, 402 [1941].

[29] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **1**, 190 [1946].

isotopen im Mittel bei kT das $1/v$-Gesetz befolgt. Auf eine solche Möglichkeit hat auch Riezler hingewiesen. Eine sichere Entscheidung wäre hier wohl am ehesten zu erbringen, wenn man sowohl den Gesamtquerschnitt wie auch die Aktivität als Funktion der Neutronenenergie mit einem Neutronenspektrometer verfolgen könnte. Da Dy oft als Indikator-Substanz verwendet wird, ist eine genaue Kenntnis der Geschwindigkeitsabhängigkeit von Aktivität und Absorption auch von praktischer Bedeutung*.

Eindeutige Abweichungen vom $1/v$-Gesetz zeigen nach Tab. 2 nur Cadmium und Samarium mit fast geschwindigkeitsunabhängigem σ_{Abs}, und Europium, Gadolinium und Quecksilber mit steilerem Abfall als $1/v$. Die Ergebnisse an den drei Seltenen Erden passen sehr gut zu den neuen Messungen Riezlers; auch er findet für Europium einen noch steileren Abfall als für Gadolinium. Für Samarium ist von allen bisherigen Beobachtern, ebenso wie hier, ein nahe bei 1 liegender Wert für den Temperatureffekt gefunden worden. Der bei Cadmium beobachtete leichte Anstieg von σ_{Abs} mit der Temperatur, im Gegensatz zu dem schwachen Abfall der früheren Beobachter, könnte mit der Verwendung der höheren mittleren Temperatur zusammenhängen, da ja andererseits Fomin und Mitarbb.[11] bei ihren Messungen bis hinab zu 20° K den größten bisher bei Cd gefundenen Abfall angeben. Endlich muß bei Quecksilber ein über das $1/v$-Gesetz hinausgehender T.E.-Wert, der schon von früheren Beobachtern (z. B. Fink[9]) vermutet wurde, nach Tab. 2 als eindeutig gesichert gelten.

Bei diesen fünf, vom $1/v$-Gesetz abweichenden Substanzen wollen wir nun unter Voraussetzung einer einzigen Resonanzstelle die nach Abb. 1 möglichen Werte von Resonanzenergie und Resonanzbreite festlegen. Als Meßenergie E wollen wir dabei die zum Mittelwert unserer Temperaturen (386° K) gehörige Energie 0.032 eV einsetzen. Die Größen ε und γ der Abb. 1 bedeuten dann E_r und Γ in 0.032 eV als Einheit. Bei Cd und Sm mit Exponenten nahe bei 0 muß nach Abb. 1 die Resonanzstelle oberhalb kT, aber unabhängig von ihrer Breite unterhalb $\varepsilon = 5$, d. h. $E = 0.16$ eV liegen. Ebenso wird φ nur für $\gamma < 4$ gleich 0, die Resonanzbreite müßte also kleiner als 0.12 eV sein. Mehr läßt sich bei Samarium bisher überhaupt nicht sagen. Für Cd hat früher schon Bethe[5] (S. 149) unter Zugrundelegung von Temperatureffekt und oberer Energiegrenze der starken Absorption $E_r = 0{,}16$ eV und $\Gamma = 0.17$ eV berechnet, während Baker und Bacher[31] mit ihrem Spektrometer die Werte $E_r = 0{,}14$ eV und $\Gamma = 0.12$ eV fanden. Aus den letzten Werten würde man allerdings nach Abb. 1 einen T.E.-Wert von 1,03 folgern, während hier 0,93 gemessen wurde. Das würde auf eine etwas tiefere Lage der Resonanzstelle hindeuten.**

Der T.E.-Wert des Quecksilbers 1,31 entspricht einem Abfall mit etwa $v^{-1.3}$ bzw. $E^{-0.65}$, wenn man die Maxwell-Korrekturen der Abb. 2 für diesen Fall interpoliert. Man würde daraus nach Abb. 1 auf eine Lage der Resonanzstelle bei ungefähr $\varepsilon = -10$ oder -0.3 eV schließen müssen, wenn die Resonanzlinie nicht wesentlich breiter ist als 0.3 eV. Die daneben auch für eine schmälere Linie noch mögliche, sehr spezielle Lage unmittelbar bei kT, etwa bei $+0{,}020$ eV, hätte wohl bei den früheren Tieftemperaturversuchen keine Abweichung vom $1/v$-Gesetz geben dürfen. Kimura[32] hat bei Hg auch für den Streuquerschnitt eine durch Resonanzstreuung verursachte Energieabhängigkeit gefunden und schließt aus Messungen über die Streuung des Hg für die Resonanzneutronen verschiedener Elemente auf eine $E_r = -0.1$ eV bei $\Gamma = 0{,}1$ eV. Daraus würde aber nach Abb. 1 ein zu unseren Messungen nicht passendes φ von etwa 0,90 folgen. Die von Goldsmith und Manley[33] aus Bor-Absorptionsmessungen gemachte Feststellung, daß die Resonanzenergie des Hg oberhalb der des Cd liegen soll, wäre nur bei stärkerer Mitwirkung mindestens eines zweiten Niveaus zu verstehen.

* Die Neutronendurchlässigkeit des Dysprosiums wurde im Argonne-Laboratorium mit dem Kristallspektrometer und dem mechanischen Selektor[30] zwischen 0,007 und 20 eV genau gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die obigen Erwartungen, lassen aber noch kaum eindeutige Schlüsse auf die Lage der Resonanzstellen zu. Auch die Zuordnung zu den Isotopen scheint noch nicht weiter geklärt zu sein.

[30] W. I. Sturm u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **70**, 103 [1946]; **71**, 556 [1947].

** Mit den Argonne- und dem Clinton-Kristallspektrometer wurde die Resonanzenergie des Samariums zu 0,096 eV, die Breite zu etwa 0,035 eV bestimmt. Bei Cadmium bestätigen die verschiedensten Spektrometermessungen Werte von etwa 0,176 eV für die Energie und 0,155 eV für die Breite des Niveaus.

[31] R. F. Bacher, C. P. Baker u. B. D. McDaniel, Physic. Rev. **69**, 443 [1946].

[32] Kimura, Physic. Rev. **60**, 688 [1941].

[33] H. H. Goldsmith u. J. H. Manley, Physic. Rev. **51**, 1022 [1937].

Da wir hier überhaupt nur speziellere Aussagen bei Voraussetzung *einer* Resonanzstelle machen können, bleiben bei mehreren, bei Hg evtl. auf verschiedene Isotope verteilten Resonanzstellen noch sehr viele Möglichkeiten für ihre Energien und Breiten.*

Bei Gadolinium und Europium hängt endlich wegen ihrer größeren T.E.-Werte der Exponent des Abfallgesetzes stärker von der in Abb. 2 dargestellten Maxwell-Korrektur ab. Bei Zugrundelegung der Korrekturen von Abb. 2 erhält man für Gd und Eu wahre T.E.-Werte von 1,49 bzw. 1,56 und die zugehörigen Exponenten $\varphi = 0{,}85$ bzw. 0,95. Dann ergibt sich aus Abb. 1, daß bei beiden Elementen E_r unterhalb kT, aber unabhängig von Γ oberhalb $-0{,}13$ eV ($\varepsilon = -4$) liegen muß, und daß Γ kleiner als etwa 0,15 eV ist. Für Eu sind natürlich die Einschränkungen noch etwas schärfer. Da Eu nur zwei, Gd aber 5 etwa gleich häufige Isotope besitzt, der Einfangquerschnitt von Gd aber trotzdem den des Eu um fast einen Faktor 10 übertrifft, muß wohl nach Gl. (1) das Verhältnis von Γ_N zu Γ (Neutronenbreite zu Gesamtbreite des Niveaus) für Gd wesentlich größer sein als für Eu, selbst wenn man von der innerhalb der eben abgeleiteten Grenzen noch bestehenden Möglichkeiten Gebrauch macht, die Resonanzstelle des Gd möglichst nahe bei kT und die des Eu nahe bei $-0{,}13$ eV anzunehmen.**

* Die Messungen an Quecksilber mit dem Columbia- und Clinton-Spektrometer ergeben *keinen* stärkeren Abfall im thermischen Gebiet als $1/v$. Eine Resonanzstelle bei $-2{,}0$ eV, auf die aus dem Gesamtverlauf bis 10 eV geschlossen wird, hätte sich in den vorliegenden Messungen nicht bemerkbar machen können.

Die hier beschriebenen Versuche sind im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin-Dahlem 1942 bis 1943 durchgeführt worden; sie konnten aus äußeren Gründen bisher nicht veröffentlicht werden. Ich halte die späte Veröffentlichung dieser Messungen trotz der außerordentlichen Fortschritte, die inzwischen in Amerika in der Neutronenspektrometrie erzielt wurden, für gerechtfertigt, weil die hier angewandte Methode sich durch die Ausschaltung der Streuung von den amerikanischen Durchlässigkeitsmessungen unterscheidet. Um den Zusammenhang der Arbeit, die bei Kriegsende abgeschlossen wurde, nicht zu unterbrechen, habe ich auf die Ergebnisse der amerikanischen Spektrometerarbeiten in Fußnoten hingewiesen.

** Auch die Untersuchungen an Gadolinium und Europium im Argonne-Laboratorium liefern einen steileren Abfall als $1/v$ für Gadolinium bei 0,03 eV und einen fast exakten $1/v^2$-Abfall für Europium. Bei Gadolinium scheint die Hauptresonanz gerade bei etwa 0,03 eV zu liegen, was zu einer stärkeren Krümmung der genauen Absorptionskurve an dieser Stelle führt. Europium hat Resonanzstellen bei 0,46 eV und höheren Energien und die bei meinen thermischen Messungen allein maßgebende Resonanz unterhalb 0,03 eV, deren Lage nicht genau bestimmt ist.

Beziehungen zwischen der Kernladungszahl, effektiven Kernladungszahl und Verbrennungswärme

Von Benno Lenhard*

(Z. Naturforschg. **4a**, 257—261 [1949]; eingegangen am 22. Juli 1948)

Angabe einer Näherungsformel für die Berechnung der effektiven Kernladungszahlen aus den Kernladungszahlen und Hauptquantenzahlen und einer Formel für die Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus den Kernladungszahlen.

§ 1. Die effektive Kernladung

Bei empirisch bekannter Ionisierungsenergie E kann man die effektive Kernladung eines neutralen Atoms berechnen aus:

$$Z_{\text{eff}} = \bar{n}\sqrt{E/Rh}, \qquad (1)$$

wo R = Rydberg-Frequenz, h = Plancksches Wirkungsquantum und $\bar{n}$ = Hauptquantenzahl des äußersten Elektrons im Grundzustand, also z. B. bei Na $\bar{n} = 3$. Verf. fand nun, daß für die Alkaliatome, bei welchen nur ein s-Elektron, und für die Elemente B, Al, Ga, In und Tl, bei welchen nur ein p-Elektron Valenzelektron ist, in erster Annäherung gesetzt werden kann:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{Z\,\bar{n}}, \qquad (2)$$

wie Tab. 1 zeigt:

* Z. Zt. (13a) Kulmbach, Fischergasse 13.

Da wir hier überhaupt nur speziellere Aussagen bei Voraussetzung *einer* Resonanzstelle machen können, bleiben bei mehreren, bei Hg evtl. auf verschiedene Isotope verteilten Resonanzstellen noch sehr viele Möglichkeiten für ihre Energien und Breiten.*

Bei Gadolinium und Europium hängt endlich wegen ihrer größeren T.E.-Werte der Exponent des Abfallgesetzes stärker von der in Abb. 2 dargestellten Maxwell-Korrektur ab. Bei Zugrundelegung der Korrekturen von Abb. 2 erhält man für Gd und Eu wahre T.E.-Werte von 1,49 bzw. 1,56 und die zugehörigen Exponenten $\varphi = 0{,}85$ bzw. 0,95. Dann ergibt sich aus Abb. 1, daß bei beiden Elementen E_r unterhalb kT, aber unabhängig von Γ oberhalb $-0{,}13$ eV ($\varepsilon = -4$) liegen muß, und daß Γ kleiner als etwa 0,15 eV ist. Für Eu sind natürlich die Einschränkungen noch etwas schärfer. Da Eu nur zwei, Gd aber 5 etwa gleich häufige Isotope besitzt, der Einfangquerschnitt von Gd aber trotzdem den des Eu um fast einen Faktor 10 übertrifft, muß wohl nach Gl. (1) das Verhältnis von Γ_N zu Γ (Neutronenbreite zu Gesamtbreite des Niveaus) für Gd wesentlich größer sein als für Eu, selbst wenn man von der innerhalb der eben abgeleiteten Grenzen noch bestehenden Möglichkeiten Gebrauch macht, die Resonanzstelle des Gd möglichst nahe bei kT und die des Eu nahe bei $-0{,}13$ eV anzunehmen.**

* Die Messungen an Quecksilber mit dem Columbia- und Clinton-Spektrometer ergeben *keinen* stärkeren Abfall im thermischen Gebiet als $1/v$. Eine Resonanzstelle bei $-2{,}0$ eV, auf die aus dem Gesamtverlauf bis 10 eV geschlossen wird, hätte sich in den vorliegenden Messungen nicht bemerkbar machen können.

Die hier beschriebenen Versuche sind im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin-Dahlem 1942 bis 1943 durchgeführt worden; sie konnten aus äußeren Gründen bisher nicht veröffentlicht werden. Ich halte die späte Veröffentlichung dieser Messungen trotz der außerordentlichen Fortschritte, die inzwischen in Amerika in der Neutronenspektrometrie erzielt wurden, für gerechtfertigt, weil die hier angewandte Methode sich durch die Ausschaltung der Streuung von den amerikanischen Durchlässigkeitsmessungen unterscheidet. Um den Zusammenhang der Arbeit, die bei Kriegsende abgeschlossen wurde, nicht zu unterbrechen, habe ich auf die Ergebnisse der amerikanischen Spektrometerarbeiten in Fußnoten hingewiesen.

** Auch die Untersuchungen an Gadolinium und Europium im Argonne-Laboratorium liefern einen steileren Abfall als $1/v$ für Gadolinium bei 0,03 eV und einen fast exakten $1/v^2$-Abfall für Europium. Bei Gadolinium scheint die Hauptresonanz gerade bei etwa 0,03 eV zu liegen, was zu einer stärkeren Krümmung der genauen Absorptionskurve an dieser Stelle führt. Europium hat Resonanzstellen bei 0,46 eV und höheren Energien und die bei meinen thermischen Messungen allein maßgebende Resonanz unterhalb 0,03 eV, deren Lage nicht genau bestimmt ist.

Beziehungen zwischen der Kernladungszahl, effektiven Kernladungszahl und Verbrennungswärme

Von Benno Lenhard*

(Z. Naturforschg. **4a**, 257—261 [1949]; eingegangen am 22. Juli 1948)

Angabe einer Näherungsformel für die Berechnung der effektiven Kernladungszahlen aus den Kernladungszahlen und Hauptquantenzahlen und einer Formel für die Berechnung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus den Kernladungszahlen.

§ 1. Die effektive Kernladung

Bei empirisch bekannter Ionisierungsenergie E kann man die effektive Kernladung eines neutralen Atoms berechnen aus:

$$Z_{\text{eff}} = \bar{n}\sqrt{E/Rh}, \qquad (1)$$

wo R = Rydberg-Frequenz, h = Plancksches Wirkungsquantum und $\bar{n}$ = Hauptquantenzahl des äußersten Elektrons im Grundzustand, also z. B. bei Na $\bar{n} = 3$. Verf. fand nun, daß für die Alkaliatome, bei welchen nur ein s-Elektron, und für die Elemente B, Al, Ga, In und Tl, bei welchen nur ein p-Elektron Valenzelektron ist, in erster Annäherung gesetzt werden kann:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{Z\,\bar{n}}, \qquad (2)$$

wie Tab. 1 zeigt:

* Z. Zt. (13a) Kulmbach, Fischergasse 13.

	H	Li	B	Na	Al	K	Ga	Rb	In	Cs	Tl	—
$Z =$	1	3	5	11	13	19	31	37	49	55	81	87
$\bar{n} =$	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7
Z_{eff} nach Gl. (1) =	1	1,26	1,56	1,84	1,98	2,26	2,66	2,78	3,25	3,20	4,0	(3,78)
Z_{eff} nach Gl. (2) =	1	1,23	1,58	1,91	2,08	2,18	2,78	2,72	3,12	3,03	3,67	3,53
Abweichung (2) von (1) in % =	0	− 2,5	+1,4	+3,5	+5,0	− 3,5	+4,5	− 2,0	− 4,0	− 5,5	− 8,0	(− 7,0)

Tab. 1.

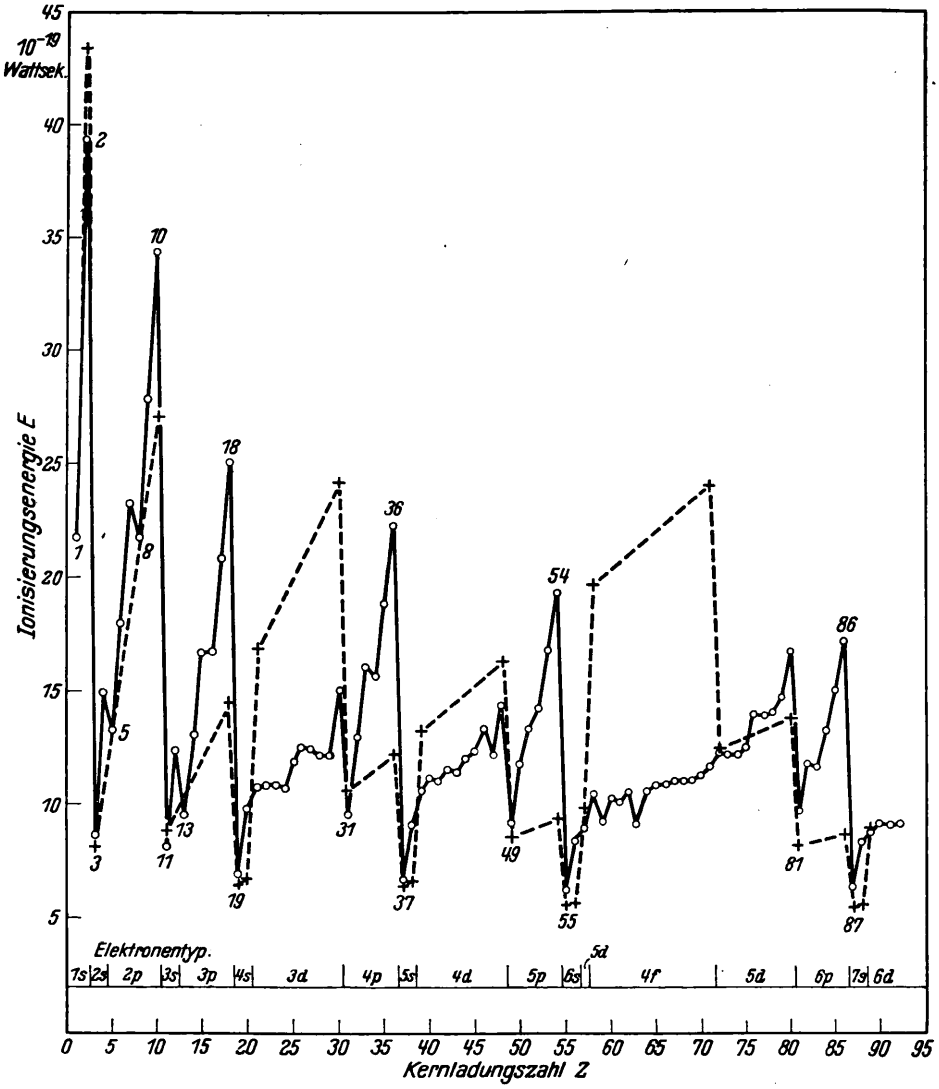


Abb. 1. Gemessene und berechnete Ionisierungsenergien aller Elemente. ——— empirische Werte; - - - - - - nach Gl. (3) berechnete Werte.

Die größte Abweichung des Wertes aus Gl. (2) vom empirischen Z_{eff}-Wert ist bei Tl − 8,0%, die mittlere Abweichung für alle 12 Elemente nur − 1,5%.

Bei Gleichsetzung der rechten Seiten der Gln. (1) und (2) erhält man:

$$E = R h Z / \bar{n}^3, \qquad (3)$$

Gruppe	Beispiel	1 Reaktionsgleichung	2 Gemessene Verbrennungswärme für 1 Mol Brennstoff. E cal	3 Verbrennungswärme als ganzzahliges Vielfaches d von 9746 cal berechnet. E' cal	4 Abweichungen E' von E in %	5 $d = \Sigma Z_O - \Sigma Z_{Br}$ für I. Gruppe, $d = \Sigma Z_O - \Sigma Z'_{Br}$ für II. Gruppe
I.	1.	$C + O_2 = CO_2$	97 200	$10 \cdot 9746 = 97\,460$	+ 0,3	$d = 2 \cdot 8 - 6 = 10$
	2.	$H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O_{Dampf}$	58 300	$6 \cdot 9746 = 58\,476$	+ 0,3	$d = 8 - 2 \cdot 1 = 6$
	3.	$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O_{flüss.}$	213 500	$22 \cdot 9746 = 214\,412$	+ 0,4	$d = 4 \cdot 8 - (6 + 4 \cdot 1) = 22$
II.	4.	$C_2H_5OH_{Dampf} + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O_{flüss.}$	308 000	$32 \cdot 9746 = 311\,872$	+ 1,2	$d = 6 \cdot 8 - (2 \cdot 6 + 4 \cdot 1) = 32$
	5.	$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O_{flüss.}$	334 000	$34 \cdot 9746 = 331\,364$	− 0,8	$d = 6 \cdot 8 - (2 \cdot 5 + 4 \cdot 1) = 34$
	6.	$C_6H_{6Dampf} + {}^{15}/_2\,O_2 = 6\,CO_2 + 3\,H_2O_{flüss.}$	790 500	$81 \cdot 9746 = 789\,426$	− 0,1	$d = 15 \cdot 8 - (3 \cdot 6 + 3 \cdot 5 + 6 \cdot 1) = 81$
	7.	$C + {}^1/_2\,O_2 = CO$	29 200	$3 \cdot 9746 = 29\,238$	+ 0,1	$d = 8 - 5 = 3$
	8.	$C_2H_2 + {}^5/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_{flüss.}$	310 000	$32 \cdot 9746 = 311\,872$	+ 0,6	$d = 5 \cdot 8 - (2 \cdot 3 + 2 \cdot 1) = 32$
	9.	$CO + {}^1/_2\,O_2 = CO_2$	68 000	$7 \cdot 9746 = 68\,222$	+ 0,3	$d = 8 + 5 - 6 = 7$
	10.	$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O_{flüss.}$	68 300	$7 \cdot 9746 = 68\,222$	− 0,1	$d = 8 - (1 + 0) = 7$

Tab. 2. Vergleich der gemessenen und berechneten Verbrennungswärmen von C, H und den Kohlenwasserstoffverbindungen.

Empirische Werte der Spalte 2 für 2. Beispiel aus Staudingers Tabellen, 2. Aufl., 1935, S. 97; für 6. und 10. Beispiel aus A. Eucken, Grundriß der physikal. Chemie, 5. Aufl. [1942], S. 140; für die übrigen Beispiele aus Kalender für das Gas- und Wasserfach, herausgeg. vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Jahrg. 1927, S. 212.

welche Gleichung für die Ionisierungsenergien der 12 genannten Elemente gute Übereinstimmung mit den empirischen Werten gibt, wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist.

Das Diagramm zeigt, daß auch für die Elemente mit den Ordnungszahlen $Z = 8$, 57, 72 bis 79, 89 bis 92 gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und gemessenen Ionisierungsenergien vorhanden ist, während für die übrigen Elemente vermutlich wegen der Coulomb-Abstoßung zwischen den Hüllelektronen mehr oder weniger große Abweichungen gegeben sind. Für die Edelgase mit großer Ordnungszahl (X und Rn) gilt mit großer Annäherung $E = 2\,R\,h\,Z/\bar{n}^3$.

§ 2. Die Verbrennungswärmen von Kohlenstoff, Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen

Verf. fand, daß man die Verbrennungswärmen von 1 Mol Kohlenstoff, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff durch die Gleichung $E = 9746 \cdot d$ cal darstellen kann, wo d eine ganze, für den betreffenden Brennstoff charakteristische Zahl ist. Tab. 2 möge dies beweisen.

Die Werte der 3. Spalte der Tab. 2 weichen meistens, wie aus der 4. Spalte ersichtlich ist, um weniger als 0,5 % von den gemessenen der 2. Spalte ab, die Übereinstimmung ist also gut.

Es ist nun weiter möglich, die ganze Zahl d bei den Beispielen der I. Gruppe als Differenz der Ordnungszahlen Z der an der chemischen Reaktion beteiligten Elemente darzustellen. Ist nämlich ΣZ_{Br} die Summe der Ordnungszahlen aller Atome des Brennstoffmoleküls und ΣZ_0 die Summe der Ordnungszahlen aller bei der Reaktion zur Bindung kommenden O-Atome, so gilt für die I. Gruppe der Beispiele die einfache Beziehung:

$$d = \Sigma Z_O - \Sigma Z_{Br}\,. \qquad (4)$$

Die Berechnung der d-Werte ist für die einzelnen Beispiele der I. Gruppe aus der 5. Spalte ersichtlich.

Für die I. Gruppe der Reaktionen läßt sich somit die Verbrennungswärme für 1 Mol Brennstoff nach der Gleichung berechnen:

$$E = (\Sigma Z_O - \Sigma Z_{Br}) \cdot 9746 \text{ cal}\,.$$

Folglich erhalten wir für die Verbrennungswärme von einem einzigen Brennstoffmolekül, indem wir durch die Loschmidtsche Konstante dividieren und die Verbrennungsenergie in Wattsec ausdrücken:

$$E = (\Sigma Z_O - \Sigma Z_{Br}) \cdot 0{,}678 \cdot 10^{-19} \text{ Wattsec}.$$

Es ist aber $0{,}678 \cdot 10^{-19}$ Wattsec $= 21{,}7 \cdot 10^{-19} : 32$ Wattsec $= Rh/32$, wo R = Rydberg-Frequenz und h = Plancksches Wirkungsquantum ist. Wir gelangen so auf empirischem Wege zu der Formel für die Verbrennungsenergie von einem einzigen Brennstoffmolekül der I. Gruppe:

$$E = (\Sigma Z_O - \Sigma Z_{Br}) \cdot R h/32. \qquad (5)$$

Diese Formel hat nun nicht nur für C, H und CH_4, sondern für alle gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe C_nH_{2n+2} Gültigkeit. Zum Beweise greifen wir auf die Dulongsche Verbandsformel zurück. Nach dieser ist die Verbrennungswärme von Gasen, welche keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten:

$$E = 8100\,C + 29150\,(H - O/8) \text{ cal},$$

wo C der Gehalt an Kohlenstoff, H der an Wasserstoff und O der an Sauerstoff in Gramm ist. In 1 Mol = 16 g CH_4 sind also z. B. 12 g C und 4 g H. Nach der Verbandsformel erhalten wir somit:

$$E = 8100 \cdot 12 + 29150 \cdot 4$$
$$= 97200 + 58300 \cdot 2 = 213800 \text{ cal}.$$

Die in der letzten Zeile vorkommenden Zahlenwerte sind aber genau die Verbrennungswärmen für je 1 Mol C, H und CH_4 der Tab. 2. Die Verbandsformel ist also nur die empirische Darstellungsform der Gl. (5), weshalb deren Gültigkeitsbereich der gleiche wie der der Verbandsformel ist.

Für die Beispiele der II. Gruppe der Tab. 2 hat die Gl. (5) und ihre empirische Formulierung in der Verbandsformel nur beschränkte Gültigkeit. So ist z. B. die gemessene Verbrennungswärme für flüssigen 100-proz. Äthylalkohol 6480 cal/g = 298080 cal/Mol. Da die Verdampfungswärme des Alkohols 216,7 cal/g und sein Molekulargewicht 46 ist, ist die Verdampfungswärme von $216{,}7 \cdot 46 = 9970$ cal/Mol noch zu addieren, um die Verbrennungswärme für 1 Mol Äthylalkoholdampf in Höhe von etwa 308000 cal zu erhalten. Dieser Wert ist für das vierte Beispiel in die 2. Spalte eingetragen. Nach der Verbandsformel erhalten wir:

$$E = 8100 \cdot 24 + 29150 \cdot (6 - 16/8) = 311000 \text{ cal/Mol}.$$

Man nennt die Differenz $(H - O/8)$ in der Verbandsformel den disponiblen Wasserstoffgehalt. Es sind also nur $(6 - 16/8) = 4$ disponible H-Atome in einem C_2H_5OH-Molekül.

Bilden wir nun die Summe der Ordnungszahlen nur aus den Ordnungszahlen der zwei C-Atome und der vier disponiblen H-Atome, so ist $\Sigma Z'_{Br} = 2 \cdot 6 + 4 \cdot 1 = 16$. Weiter ist $\Sigma Z_O = 6 \cdot 8 = 48$ für die drei zur Bindung kommenden freien Sauerstoffmoleküle. Dann ist nach Gleichung (4) $d = \Sigma Z_O - \Sigma Z'_{Br} = 48 - 16 = 32$, welcher Wert mit dem d-Wert der 3. Spalte der Tabelle übereinstimmt. Gl. (5) behält also beschränkte Gültigkeit, insofern $\Sigma Z'_{Br}$ an Stelle von ΣZ_{Br} gesetzt werden muß. Allgemein muß somit für die Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen an Stelle der Summe der Ordnungszahlen der H-Atome nur die Summe der Ordnungszahlen der disponiblen H-Atome in Gl. (5) eingesetzt werden.

In ähnlicher Weise kann Gl. (5) auch auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Einführung von Z'-Werten angewandt werden. So ist bei der Doppelbindung C = C entweder für beide C-Atome statt $Z = 6$ nur $Z' = 5$ oder für das eine C-Atom $Z = 6$, für das 2. C-Atom aber nur $Z' = 4$ in Gl. (5) einzusetzen, so daß für beide C-Atome $\Sigma Z' = 10$ ist. Auf diese Weise erhält Gl. (5) Gültigkeit für Äthylen (5. Beispiel), die homologe Olefinreihe C_nH_{2n} und für den Benzolring (6. Beispiel), bei welchem, den 3 einfachen und den 3 Doppelbindungen zwischen den C-Atomen entsprechend, für 3 C-Atome die Ordnungszahl $Z = 6$, für 3 C-Atome aber $Z' = 5$ in Gl. (5) eingesetzt werden muß. Auch bei der Verbrennung von C zu CO (7. Beispiel) sind Bindungen der Art gegeben, daß in gleicher Weise wie bei der Doppelbindung $Z' = 5$ in Gl. (5) einzusetzen ist.

Bei der Dreifachbindung C≡C im Acetylen (8. Beispiel) und der homologen Reihe C_nH_{2n-2} muß statt der Ordnungszahl $Z = 6$ entweder für beide an der Dreifachbindung beteiligten C-Atome $Z' = 3$ oder für das eine C-Atom $Z = 6$, für das zweite C-Atom aber $Z' = 0$ eingesetzt werden, so daß für beide C-Atome $\Sigma Z' = 6$ ist. Die auf diese Weise durchgeführten Berechnungen der d-Werte sind aus Tab. 2, Spalte 5, zu ersehen.

Zusammenfassend kann man also die Regel aufstellen, daß bei der Doppelbindung C = C für das zweite Atom $Z' = Z - Z_K = 6 - 2 = 4$, bei der Dreifachbindung C≡C für das zweite Atom $Z' = Z - (Z_K + Z_L) = 6 - (2 + 4) = 0$ in Gl. (5) einzusetzen ist, wo Z_K die negative Ladung der K-Schale und Z_L die der L-Schale des C-Atoms

ist. Beim Benzolring gilt dann für die 3 Einfachbindungen $\Sigma Z_1 = 3 \cdot (Z + Z) = 3 \cdot (6 + 6) = 36$, für die 3 Doppelbindungen $\Sigma Z_2' = 3 \cdot [Z + (Z - Z_K)] = 3 \cdot [6 + (6 - 2)] = 30$. Da hier jedes C-Atom doppelt in Rechnung gestellt ist, ergibt sich für die 6 C-Atome $\Sigma Z' = (\Sigma Z_1 + \Sigma Z_2') : 2 = 33$.

Beim 9. Beispiel stellt sich die Verbrennungswärme nach dem Heßschen Satz als Differenz aus den Verbrennungswärmen des 1. und 7. Beispiels dar. Es ist $d = 8 + 5 - 6 = 7$, d. h. das C-Atom geht von einem der Doppelbindung ähnlichen Zustand zum Zustand der Einfachbindung über. Die Kernladungszahl des gebundenen O-Atoms bleibt in gleicher Weise wie beim 4. Beispiel unberücksichtigt.

Beim Vergleich des 10. und 2. Beispiels erweist sich die Verdampfungswärme von 1 Mol H_2O gleich 9746 cal, von einem H_2O-Molekül gleich $Rh/32$. Es muß hier für das zweite H-Atom in analoger Weise wie bei der C=C-Bindung statt $Z = 1$ nur $Z' = Z - Z_K = 1 - 1 = 0$ gesetzt werden, wo Z_K die negative Ladung der K-Schale des H-Atoms ist.

Gerade diese Einschränkungen in der Anwendbarkeit der Gl. (5) bei den Beispielen der II. Gruppe gestatten, da auch bei diesen Einschränkungen eine Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist, Rückschlüsse auf den Bindungscharakter zwischen den Atomen dieser Moleküle, worauf aber an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll. Soviel sei hier zur atomphysikalischen Deutung der Gl. (5) erwähnt: Zerlegen wir dieselbe in die beiden Glieder

$$E_1 = Rh/32 \cdot \Sigma Z_O \tag{6}$$

und

$$E_2 = Rh/32 \cdot \Sigma Z_{Br}, \tag{7}$$

so stellt E_1 die Elektronenaffinität bei der Anlagerung von Elektronen an die neutralen O-Atome, also die bei der Bildung von Sauerstoffanionen freiwerdende Energie, E_2 die bei der Abtrennung von Brennstoffvalenzelektronen aufzuwendende Ionisierungsenergie dar. Wir kommen somit zu einer sinnvollen Deutung der Differenz $E = E_1 - E_2$, wenn wir annehmen, daß ein oder mehrere Valenzelektronen der Atome des Brennstoffmoleküls bei der Verbrennung vollständig zu den Sauerstoffatomen übertreten, also polare Bindungen herstellen, während die Atome im Brennstoffmolekül, soweit es sich um Beispiele der I. Gruppe handelt, vor der Verbrennung unter sich nur unpolar gebunden sind. Bei der Elektronenabtrennung von den Brennstoffatomen wird die Energie E_2 aufgewandt, beim Anbau an die neutralen O-Atome aus elektrostatischen Gründen die Energie E_1 gewonnen. Bei den Alkoholen ist dieser Energieüberschuß kleiner als bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, weil bereits in diesen polare Bindungen zum gebundenen O-Atom bestehen, was rechnerisch dadurch zum Ausdruck kommt, daß nur die Ordnungszahlen der freien O-Atome und der disponiblen H-Atome in Gl. (5) eingesetzt werden dürfen.

Der analoge Bau der Gln. (3), (6) und (7), bei welchen sich die Ionisierungsenergie als der Kernladungszahl Z proportional erweist, läßt den Zusammenhang zwischen diesen Gleichungen vermuten. In der Tat gibt Gl. (3), wie aus dem obigen Diagramm ersichtlich ist, sehr gute Werte für H und O, einen etwas weniger guten für C. Es läßt sich nun zeigen, daß Gl. (3) auch Gültigkeit für die angeregten Atomzustände besitzt, wenn man sie in die Form bringt:

$$E = \frac{Rh}{f^2(n, l)} \frac{Z}{\bar{n}}, \tag{8}$$

wo f eine Funktion der Hauptquantenzahl n des angeregten Zustands und der Nebenquantenzahl l ist. Diese Betrachtungen sollen hier nicht weiter ausgeführt werden. Der Nenner 32 der Gln. (6) und (7) entspricht dann dem Nenner der Gl. (8), also

$$32 = f^2(n, l) \cdot \bar{n}.$$

Aus der Größe 32 des Nenners ist zu ersehen, daß es sich bei der Verbrennung nicht um Elektronenübergänge von einem Grundzustand zum anderen handeln kann, sondern um Übergänge von angeregten Zuständen der Brennstoffatome zu angeregten Zuständen der O-Atome, wie sie im Molekülverband gegeben sind, oder doch während der Verbrennung kurzlebig auftreten können. Es läßt sich besonders zeigen, daß bei diesen Elektronenübergängen die Nebenquantenzahl der verlassenen Bahn des Brennstoffatoms immer mit der Nebenquantenzahl der erreichten Bahn des O-Atoms übereinstimmt.

Temperatureffekte bei der Diffusion realer Gase

Von Leonhard Miller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 262—265 [1949]; eingegangen am 9. Oktober 1948)

Bei der Diffusion von reinem Wasserstoff gegen reinen Stickstoff im geschlossenen Zylinder wird der Diffusionsthermoeffekt mit einem Saitengalvanometer registriert. Das zeitlich veränderliche Temperaturfeld wird rekonstruiert, wobei sich Hinweise auf eine endliche negative Mischungswärme ergeben, die auch nach thermodynamischer Berechnung existieren muß.

Die maximalen Temperaturänderungen bei der Diffusion einer Reihe anderer Gaspaare werden angegeben. Weiter werden die Temperaturänderungen bei der Diffusion aus einem offenen Zylinder in den freien Raum beobachtet.

Der erste Temperatureffekt bei der Gasdiffusion wurde wohl schon im vorigen Jahrhundert von L. Dufour[1] gemessen; er wurde aber als ein Effusionseffekt angesehen. Dufour ließ Wasserstoff und Luft bei konstantem Druck gegeneinander durch eine poröse Wand diffundieren und beobachtete eine Erwärmung im Wasserstoff und eine Abkühlung in der Luft. Erst in neuerer Zeit wurde der Diffusionsthermoeffekt wiederentdeckt, nachdem sich Clusius und Waldmann[2] die Frage nach der Umkehrbarkeit der Thermodiffusion gestellt hatten. Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion wurden daraufhin in den letzten Jahren theoretisch und experimentell von Waldmann untersucht. Etwa gleichzeitig wurden auf Anregung von Hrn. Prof. Clusius analoge Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse hier mitgeteilt seien.

1. Die Temperaturverhältnisse bei der Wasserstoff-Stickstoff-Diffusion

Die Diffusion wurde in einem Apparat vorgenommen, dessen Vertikalschnitt in Abb. 1 skizziert ist. Als Diffusionskammern dienten 2 Messingrohre, die in 2 kreisförmige, aufeinanderliegende Messingplatten eingelötet waren. Die Berührungsflächen dieser Platten waren poliert und mit Vaseline bestrichen, ihr Kontakt wurde noch durch eine zentral gelegene, anziehbare Schraube erhöht. Die Diffusionsgrenze wurde durch Übereinanderschieben der beiden gasgefüllten Zylinder hergestellt. Der innere Zylinderdurchmesser betrug $2R = 3{,}1$ cm, die Höhe einer Kammer $L = 5{,}1$ cm. Als Widerstandsthermometer diente ein Pt-Draht von 0,02 mm Dicke, der, auf einem verschiebbaren Ring gelagert, mehrfach über die Zylinderquerschnittsfläche hin- und hergespannt war. Die Widerstandsänderung wurde in Kompensationsschaltung gemessen.

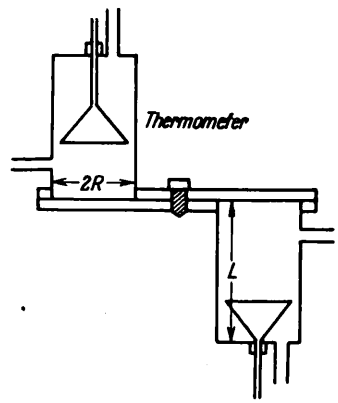


Abb. 1. Diffusionsapparat.

Es wurde ein Saitengalvanometer der Firma Edelmann verwendet; die Saite wurde auf den Spalt eines Registrierapparates abgebildet.

Zur Eichung wurden mehrere Widerstandswerte der Thermometer zwischen 0 und 50 °C in Kompensationsschaltung bestimmt.

Es ergab sich eine solche Temperaturempfindlichkeit, daß einer Widerstandsänderung um 0,1 Ohm eine Temperaturänderung von 0,339° (oberes Thermometer) bzw. von 0,334° (unteres Thermometer) entsprach. Mit dieser Anordnung wurde der zeitliche Temperaturverlauf an mehreren Orten im Diffusionsfeld registriert. Davon sind einige typische Beispiele in Abb. 2 dargestellt.

[1] L. Dufour, Arch. Sci. physiques natur. **45**, 9 [1872]; Poggend. Ann. Physik **148**, 490 [1873].

[2] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].

Es zeigt sich deutlich, daß durchwegs die Erwärmung im Wasserstoff dem Betrage nach kleiner ist als die Abkühlung im Stickstoff. Nahe der Diffusionsgrenze folgt im Wasserstoff auf ein steiles Maximum einer Erwärmung ein flaches Minimum einer Abkühlung unterhalb der Ausgangstemperatur. Um einen besseren Überblick über die Verhältnisse zu erhalten, wurde aus den erhaltenen Temperatur-Zeit-Kurven (mit dem Ort als Parameter) das räumliche Temperaturfeld mit der Zeit als Parameter rekonstruiert. So ergab sich die Abb. 3.

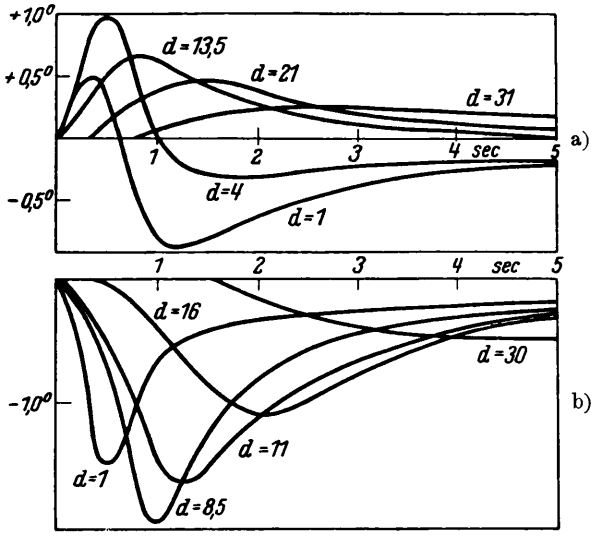


Abb. 2. Zeitlicher Temperaturverlauf a) im Wasserstoff, b) im Stickstoff. d = Entfernung des Thermometers von der Diffusionsgrenze (in mm).

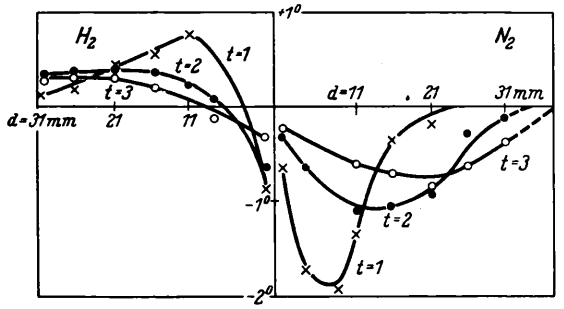


Abb. 3. Temperaturfeld bei der Wasserstoff-Stickstoff-Diffusion. t = Zeitpunkt nach Beginn der Diffusion (in Sekunden).

Wenn nun auch Abb. 3 wegen des unkontrollierbaren Einflusses der Wärmeableitung für eine quantitative Auswertung nicht geeignet ist — worauf mich Hr. Dr. Waldmann hinwies —, so läßt sich doch aus ihrer Diskussion einiges folgern.

Es zeigt sich vor allem eine Unsymmetrie des Temperaturverlaufes derart, daß neben einem größeren Betrag der Abkühlung diese auch noch auf die Kammer des Wasserstoffes übergreift. Es ist dies überraschend, da man eher das Umgekehrte erwarten sollte. Einmal würde die Expansion des erwärmten Wasserstoffs und die Kontraktion des abgekühlten Stickstoffs die umgekehrte Verschiebung bewirken. Außerdem ist die spezif. Wärme des Wasserstoffs etwas kleiner als die des Stickstoffes.

Wie die weiter unten folgende thermodynamische Rechnung ergibt, existiert tatsächlich bei H_2 und N_2 eine endliche, negative Mischungswärme, die man nach Abb. 3 vermuten kann. Es fragt sich nur, ob die erwähnte Unsymmetrie des Temperaturfeldes auf dieser Mischungswärme beruht. Diese würde nach vollständiger adiabatischer Durchmischung der Gase eine mittlere Abkühlung von etwa 0,04° ergeben, die von dem viel größeren Betrag des Diffusionsthermoeffektes nicht ohne weiteres zu unterscheiden wäre. Doch bietet der vorliegende Fall eine für diese Unterscheidung günstige Möglichkeit. In der Symmetrieebene des Diffusionsfeldes verschwindet nämlich aus Symmetriegründen der Diffusionsthermoeffekt, bzw. er klingt in der Nähe dieser Ebene sehr schnell ab. Andererseits akkumuliert sich gerade an dieser Stelle die Mischungswärme wegen der großen Massenströme bei Beginn der Diffusion. Es ist daher in dem Gebiet nahe der Mittelebene sehr wohl eine Unsymmetrie auf Grund der Mischungswärme zu erwarten.

Daß die Abkühlung im Wasserstoff nahe der Diffusionsgrenze (Abb. 2a) keine aus dem Stickstoff abgeleitete Diffusionswärme ist, wird besonders deutlich aus der weiter unten folgenden Abb. 5. Dort ist wegen der Geometrie der Anordnung der Diffusionsthermoeffekt im Wasserstoff deutlich größer als in der Luft. Dennoch tritt auch dort die Abkühlung unterhalb der Ausgangstemperatur auf.

Hier sei nun kurz eine thermodynamische Berechnung der Mischungswärme angeführt, die ich der Freundlichkeit von Hrn. Prof. K. F. Herzfeld verdanke.

Die Abweichung vom idealen Gasgesetz wird

berücksichtigt durch den Virialkoeffizienten B; es wird somit die Zustandsgleichung von 1 Mol Gas:

$$pV_M = RT(1 + B/V_M), \text{ oder } p = \frac{RT}{V_M} + \frac{RTB}{V_M^2}.$$

Eine bekannte thermodynamische Formel ergibt für die innere Energie U

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p = \frac{RT^2}{V_M^2}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right).$$

Integration liefert den volumabhängigen Teil der inneren Energie, der die hier interessierenden Realgaseffekte enthält.

$$\text{Es wird also } U(V) = -\frac{RT^2}{V_M}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right).$$

Die B sind von Verschoyle[3] gemessen für Wasserstoff-Stickstoff-Gemische bei 0 und 20° C, so daß der Differenzenquotient bei Zimmertemperatur bestimmt werden kann. Damit ergibt sich die Energiebilanz zu

$$U_{H_2} + U_{N_2} - 2U_{H_2,N_2} = -0{,}493 \text{ cal}/2 \text{ Mol}.$$

2. Maximale Temperaturdifferenzen bei der Diffusion anderer Gase

Mit der im Abschn. 1 beschriebenen Anordnung wurde eine Reihe anderer Gaspaare untersucht. Das Diffusionsfeld wurde hier nicht in der gleichen Ausführlichkeit sondiert, wie es bei der Wasserstoff-Stickstoff-Diffusion geschehen ist. Die Untersuchung beschränkte sich vielmehr auf die Registrierung charakteristischer Kurvenformen und die Feststellung der maximalen Diffusionstemperaturen.

Die im folgenden angegebenen Temperaturmaxima sind noch nicht als endgültig für die eindimensionale Diffusion der betreffenden Gase anzusehen. Die Werte dürften sich nach Vervollkommnung der Versuchstechnik und nach Registrierung eines größeren Aufnahmematerials z. Tl. wesentlich erhöhen.

Die vorläufig gefundenen maximalen Abweichungen von der Ausgangstemperatur (Zimmertemperatur) sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Bei den verschieden schweren Gasen ist die Erwärmung stets im leichteren und die Abkühlung stets im schwereren gemessen. Stets wurde das leichtere Gas oben und das schwerere unten eingefüllt, so daß keine Konvektion auftreten konnte.

Gaspaar	Maximale Erwärmung Grad	Maximale Abkühlung Grad
$N_2 : CO$	0,022 (im N_2)	— 0,016 (im CO)
$N_2 : C_2H_4$	0,059 (im N_2)	— 0,076 (im C_2H_4)
$CO : C_2H_4$	0,040 (im CO)	— 0,054 (im C_2H_4)
$N_2 : O_2$	0,058	— 0,077
$N_2 : Ar$	0,231	— 0,28
$O_2 : Ar$	0,13	— 0,235
$N_2 : CO_2$	0,105	— 0,196
$Ar : CO_2$	0,045	— 0,104
$O_2 : CO_2$	0,17	— 0,136
$H_2 : N_2$	0,93	— 1,95
$H_2 : CO_2$	0,77	— 1,77
$H_2 : Ar$	0,735	— 1,95

Die Ergebnisse zeigen zunächst, daß die Abkühlung fast immer dem Betrage nach größer ist als die Erwärmung. Es dürften deshalb wohl auch in anderen Fällen ähnliche kalorische Mischeffekte beteiligt sein wie beim Wasserstoff und Stickstoff.

3. Die Diffusion aus einem offenen Zylinder in den freien Raum

Bei den folgenden Untersuchungen wurde die in Abschn. 1 beschriebene Meßanordnung bis auf den Diffusionsapparat beibehalten. An die Stelle der dort

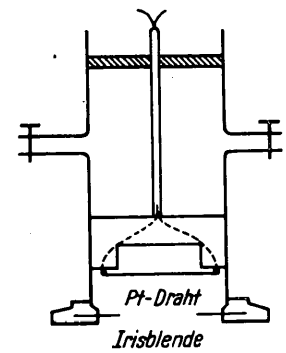


Abb. 4. Offener Diffusionszylinder.

in Abb. 1 dargestellten Diffusionskammern trat der in Abb. 4 skizzierte Zylinder. Es handelte sich um ein Glasrohr von 7,6 cm innerem Durchmesser und 24 cm Länge. Die Rückwand des Zylinders wurde von einer Hartgummiplatte gebildet, die in der jeweiligen Lage festgekittet wurde. Sie enthielt eine zentrale Bohrung zur Aufnahme des Widerstandsthermometers, das im wesentlichen aus einem Platindraht von 0,02 mm Dicke bestand, der über einen Plexiglasbügel ge-

[3] Verschoyle, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **111**, 552 [1926].

spannt war. Zum Verschluß des Zylinders wurde eine Irisblende an seiner Vorderseite angebracht. Mit deren Öffnungshebel war ein Lichtsignal gekoppelt, das auf dem Registrierstreifen — wie auch beim ersten Apparat — den Beginn der Diffusion markierte. Die Gasspülung erfolgte durch zwei diametral angeschmolzene Glasrohre in etwa 9 cm Entfernung von der Zylinderöffnung etwa 10 min lang. Die Eichung wurde wieder im elektrischen Trockenschrank vorgenommen. Bei der Diffusion wurde der Zylinder in eine solche Stellung gebracht, daß keine Konvektion auftreten konnte. So war die Öffnung bei Füllung mit Wasserstoff nach unten und bei Kohlendioxydfüllung nach oben gerichtet. Bei den Messungen im Innern des Zylinders machten sich keine Störungen durch die Umgebungstemperatur bemerkbar; dagegen mußten bei den Sondierungen des Außenraumes besondere Vorsichtsmaßnahmen angewendet werden. So wurde der gesamte Diffusionsapparat in einen ungeheizten Trockenschrank gestellt und die Spülung mit den getrockneten Gasen von außen her vorgenommen. Die Blende wurde ebenfalls von außen her mit Hilfe einer Schnurleitung geöffnet.

Bei der Diffusion von Wasserstoff in die Außenluft ergaben sich bei einer Zylinderlänge von 11 cm Temperatur-Zeit-Kurven, die in Abb. 5 dargestellt sind. Im Innenraum, nahe der Öffnung, sank die Temperatur nach einem steilen Maximum wieder bis zu Werten unterhalb der Ausgangstemperatur ab. Dabei ergab sich stets eine Einknickung des abfallenden Kurvenastes.

Die Berechnung des Temperaturverlaufs nach der Waldmannschen Theorie im Innern des offenen Diffusionszylinders, für den der Einfachheit halber adiabatische Wände angenommen wurden, ergab nahe der Öffnung Temperatur-Zeit-Kurven, die zwei Maxima zeigen, welche durch ein flaches Minimum getrennt sind. Die erwähnte Einknikkung dürfte wohl auf eine Andeutung des sekundären Maximums zurückzuführen sein.

[4] L. Waldmann, Z. Physik **121**, 517 [1943].
[5] L. Waldmann, Z. Physik **124**, 10 [1947].

Eine ähnliche Temperatur-Zeit-Abhängigkeit wurde von L. Waldmann[4] für den geschlossenen Diffusionszylinder berechnet. Doch ist ein solcher Verlauf bei den Waldmannschen Messungen[5] und auch bei den eigenen Messungen (Abb. 2) nicht zu erkennen. Es scheint, daß daran die kleinen Radien der verwendeten Diffusionszylinder schuldig sind, die eine allzu schnelle Ableitung der Diffusionswärme bewirken.

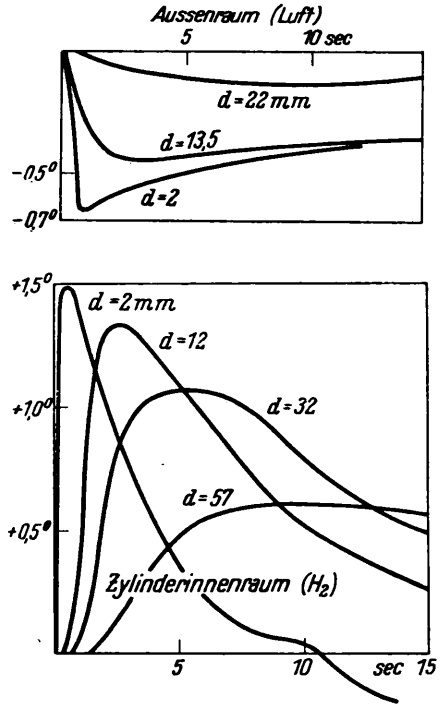


Abb. 5. Diffusion von Wasserstoff in die Außenluft.

Mein Dank gilt Hrn. Prof. Clusius, der mit Rat und Tat diese Arbeit gefördert hat. Hrn. Ing. E. Holz danke ich für die gediegene Konstruktion des Diffusions- und Registrierapparates.

Über die Wärmeleitung in der Hochstrombogensäule

Von Karl-Heinz Höcker* und Paul Schulz**

(Z. Naturforschg. 4a, 266—270 [1949]; eingegangen am 1. November 1948)

Bei den hohen Temperaturen in der Hochstrombogensäule wird die zugeführte elektrische Energie im wesentlichen durch ambipolare Diffusion der Ionen und Elektronen sowie durch Wärmeleitung der leichten Elektronen und in geringerem Maße durch Wärmeleitung der Atome (klassische Wärmeleitung) abgeführt. Alle drei Anteile werden durch Einführung des totalen Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa$ berücksichtigt, der sich aus dem atomaren Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_a$, dem Elektronenwärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_e$ und dem Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_i$, der durch die Ionisation der Atome im Inneren der Säule und der Rekombination der Ionen in den Randgebieten zustande kommt, zusammensetzt. Der Elektronenwärmeleitungskoeffizient wird überwiegend durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen des Plasmas bestimmt. Aus den Daten des Lichtbogens werden die Ionenquerschnitte hergeleitet und mit Versuchen verschiedener Autoren zu ihrer Berechnung verglichen. Zu guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von Finkelnburg gelangt man mit Ionenquerschnitten, wie sie die Rechnung von Druyvesteyn ergibt. Die sonstigen Rechnungen ergeben durchweg zu große Ionenquerschnitte. — Im Hochstrombogen wirkt die Elektronenwärmeleitung zu etwa 30% an der radialen Wärmeabfuhr mit. Seitherige Schwierigkeiten in der Theorie der Hochstrombogensäule verschwinden.

Zusammen mit Finkelnburg[1] hat der eine von uns eine Theorie der Hochstrombogensäule aufgestellt, bei der sich ergab, daß die Wärmeleitung durch die leichten Elektronen alle andern Energie abführenden Prozesse überwiegt, so daß in der Energiebilanz

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\varkappa\frac{dT}{dr}\right)=\sigma E^2 \qquad (1)$$

die zugeführte elektrische Energie gleich der durch Elektronenwärmeleitung abgeführten Energie zu setzen ist. Dabei bedeuten: $\varkappa$ den totalen Wärmeleitungskoeffizienten (der hier gleich dem Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_e$ durch Elektronen zu setzen ist), $i=\sigma E$ die Stromdichte, E die elektrische Längsfeldstärke und σ die elektrische Leitfähigkeit. Der Wärmeleitungskoeffizient für Elektronen ist

$$\varkappa_e=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{k^{3/2}T^{1/2}}{m^{1/2}}n\lambda_e \qquad (2)$$

(m Elektronenmasse, n Anzahl der Elektronen im cm³, λ_e mittlere freie Weglänge der Elektronen). Der Wärmeleitungskoeffizient $\varkappa_e$ ist mit der Leitfähigkeit durch das Wiedemann-Franzsche Gesetz verknüpft

$$\varkappa_e/\sigma=2\,(k/e)^2\,T. \qquad (3)$$

Hiermit schreibt sich Gl. (1):

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\varkappa_e\frac{dT}{dr}\right)=\frac{1}{2}\left(\frac{e}{k}\right)^2\varkappa_e\frac{E^2}{T}. \qquad (1a)$$

Das errechnete $\varkappa_e$ konnte approximiert werden durch die Funktion:

$$\varkappa_e=K_e\,T\,e^{\alpha T^2} \qquad (4)$$

(K_e, α Konstanten). Dadurch wird die Gl. (1a) integrierbar. Die Lösung für den Temperaturverlauf senkrecht zur Bogenachse lautet:

$$e^{\alpha T^2}=A\,J_0(\beta r)$$

$$\text{oder}\quad T=\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\cdot\sqrt{\ln J_0(\beta r)+\ln A}, \qquad (5)$$

wobei J_0 die Besselsche Funktion nullter Ordnung und $\beta=E\cdot e/k\cdot\sqrt{\alpha}$ sowie A Konstanten sind.

Beim Vergleich mit der Erfahrung an einem 200-Amp.-Bogen ergaben sich Differenzen im Radius des Entladungsschlauches, für den die Rechnung mit dem von Finkelnburg gemessenen Wert von $E=10$ Volt/cm 0,084 cm lieferte, während die direkte Beobachtung reichlich das Doppelte ergab. Kürzlich wurde darauf aufmerksam gemacht[2], daß die Diskrepanz zurückgeführt werden kann auf eine Herabsetzung der Elektronenbeweglichkeit durch die positiven Ionen. Es wurde jedoch

* Technische Hochschule Stuttgart.
** Universität Berlin.

[1] K.-H. Höcker u. W. Finkelnburg, Z. Naturforschg. **1**, 305 [1946] (mit I zitiert).

[2] P. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 662 [1947].

1 T	2 $n = N_+$	3 $NQ \cdot 10^{-2}$	4 $\varkappa_a \cdot 10^{-4}$	5 $\varkappa_e \cdot 10^{-4}$	6 $Q_+ \cdot 10^{13}$	7 $N_+ Q_+ \cdot 10^{3}$	8 $\varkappa_e \cdot 10^{-4}$	9 $\varkappa \cdot 10^{-4}$	10 $\sigma \cdot 10^{-13}$
7 000	$0{,}55 \cdot 10^{15}$	1,6	2,7	—	3,5	0,19	0,66	3,4	0,6
8 000	$2{,}2 \cdot 10^{15}$	1,4	3,0	2,1	2,5	0,54	1,5	6,6	1,1
9 000	$8{,}4 \cdot 10^{15}$	1,2	3,2	7,4	1,8	1,5	2,7	13,3	1,7
10 000	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	1,06	3,4	23	1,3	3,7	4,1	30	2,5
11 000	$6{,}6 \cdot 10^{16}$	0,90	3,6	54	1,0	6,7	5,5	63	2,9
12 000	$1{,}1 \cdot 10^{17}$	0,75	3,8	70	0,82	9,0	7,0	81	3,4

Tab. 1. Daten des Plasmas der Hochstrombogensäule (mit Ionenquerschnitten nach Gvosdover).

nur eine rohe Abschätzung durchgeführt, die wir hier verbessern wollen.

In Tab. 1 geben wir die im folgenden interessierenden Daten der Hochstrombogensäule im Temperaturbereich von 7000° bis 12000° wieder. Spalte 2 der Tabelle enthält die Konzentration der Elektronen bzw. Ionen. Sie sind der als I zitierten Arbeit entnommen und berücksichtigen zunächst nicht den Einfluß einer geringen Herabsetzung der effektiven Ionisierungsspannung im Gasplasma infolge der herrschenden Mikrofelder. Auf die durch diesen Effekt eintretende Korrektur werden wir später noch kurz zurückkommen. Spalte 3 enthält den Gesamtquerschnitt NQ der neutralen Atome im cm³ gegenüber den Elektronen. Für den Atomquerschnitt ist hier wie in I zunächst der Querschnitt angesetzt, der sich aus Röntgenstrahluntersuchungen an Kristallen für N und O ergeben hat. Dieser Wert ist als ein Minimalwert aufzufassen. In Spalte 4 und 5 sind die Wärmeleitungskoeffizienten für klassische Wärmeleitung $\varkappa_a$ (Translation der Atome) bzw. die Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_i$ für ambipolare Diffusion von Elektronen und Ionen eingetragen. Letztere Werte werden durch den Einfluß der positiven Ionen auf die Elektronenbeweglichkeit nur wenig verändert. Wie man zu den Werten von $\varkappa_a$ und $\varkappa_i$ gelangt, möge gleichfalls der Arbeit I entnommen werden.

Die Berechnung des Ionenquerschnitts erfolgt aus der Relaxationslänge, das ist die Strecke, die ein Elektron fliegen muß, bis es eine Änderung seiner kinetischen Energie etwa um die Hälfte erfährt. Diese Relaxationslänge ist nach verschiedenen Verfahren abgeschätzt worden[3]. Bis auf eine Ausnahme ergibt sich dabei die Form

$$s = \gamma (kT)^2 / e^4 N_+ .$$

[3] R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebn. exakt. Naturwiss. **18**, 273 [1939]; vgl. auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Berlin 1934.

N_+ ist die Anzahl der Ionen (= Anzahl der Elektronen) im cm³. Der Faktor γ wird teils als Konstante angegeben, teils enthält er eine logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur. In dem uns interessierenden Bereich um 10000° ist der Zahlwert 0,05 bis 1,2, je nach Ansatz. Wir wählen zunächst einen mittleren Wert. Ein solcher ergibt sich z. B. aus der Rechnung von Gvosdover[4], die wir bei den folgenden Überlegungen benutzen ($\gamma = 0{,}3$):

$$s = \frac{2}{\pi \ln \dfrac{kT}{e^2 N_+^{1/3}}} \frac{(kT^2)}{e^4 N_+} . \qquad (6)$$

Für den Querschnitt der Ionen Q_+ gegenüber Elektronen setzen wir $N_+ Q_+ = 1/s$. Dann wird die freie Weglänge der Elektronen

$$\lambda_e = \frac{1}{NQ + N_+ Q_+} . \qquad (7)$$

Aus den Gln. (6) und (7) ergeben sich die in Spalte 6, 7, 8 eingetragenen Werte für Q_+, $N_+ Q_+$ und $\varkappa_e$. Freie Elektronenweglänge λ_e und Elektronenwärmeleitungskoeffizient $\varkappa_e$ werden danach bei hohen Temperaturen wesentlich durch den Gesamt-Ionenquerschnitt $N_+ Q_+$ bestimmt. Spalte 9 enthält den totalen Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa = \varkappa_a + \varkappa_i + \varkappa_e$, Spalte 10 den Koeffizienten für die elektrische Leitfähigkeit σ, immer unter Benutzung der Gln. (6) und (7).

Daß die Zahlen in Spalte 10 nicht im Einklang mit der Erfahrung sein können, zeigt ein Vergleich mit der in I berechneten mittleren Leitfähigkeit $\bar{\sigma}$ der Bogensäule, die, wenn sie 200 Amp. transportiert, $1{,}9 \cdot 10^{14}$ cgs-Einheiten betragen sollte. Da möglicherweise ein nicht vernachlässigbarer Stromtransport auch durch die Randzone der Entladung erfolgt, wollen wir die folgenden Rechnungen auch für einen Strom von 100 Amp.

[4] S. D. Gvosdover, Physik. Z. Sowjetunion **12**, 164 [1937].

durchführen. Dafür ist $\bar{\sigma} = 1 \cdot 10^{14}$. Diese Annahme ist sehr extrem und stimmt zweifellos mit der Erfahrung nicht überein. Finkelnburg schätzt den Anteil der Randzonen am Stromtransport auf höchstens 10%. Wir führen die Rechnung für 100 Amp. trotzdem durch, um zu zeigen, wie wenig die Ergebnisse hiervon abhängen. Die unter Berücksichtigung der Gvosdover-Formel errechneten Leitfähigkeiten sind mit dem aus der Erfahrung entnommenen Mittelwert unter noch so toleranten Annahmen nicht verträglich. Die Leitfähigkeit muß bei einer Achsentemperatur um 11000°, die sich als richtig herausstellen wird, um einen Faktor 4 bis 8 größer sein. Das bedeutet, daß die Gvosdover-Formel etwa um diesen Faktor zu große Ionenquerschnitte liefert. Diese Aussage gilt, weil in dem hier maßgeblichen Temperaturbereich die Ionenquerschnitte umgekehrt proportional zur freien Weglänge der Elektronen sind. Mit λ_e wird auch σ umgekehrt proportional zu Q_+.

Unter Einsetzung eines solchen Korrekturfaktors in die Gvosdover-Formel wollen wir die Lösung der Differentialgleichung (1) diskutieren und damit diese Abschätzung verfeinern. Bezeichnet η den Korrekturfaktor, so daß $Q_+^{\text{eff}} = \frac{1}{\eta} Q_+^{\text{G}}$, so deuten wir dessen Verwendung bei der Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten an durch den oberen Index η, z. B. $\varkappa_e^{(5)}$, wenn $\eta = 5$, d. h. bei der Berechnung von $\varkappa_e$ sind die Ionenquerschnitte zu $^1/_5$ des Gvosdover-Wertes angenommen. Die Wärmeleitungskoeffizienten sind in Abb. 1 für verschiedene η dargestellt.

Wenn wir an die Integration der Differentialgleichung herantreten, so finden wir als wesentliche Veränderung gegen I, daß die Elektronenwärmeleitung nicht mehr allein die Energie aus der Säule abführt. Vielmehr ist jetzt $\varkappa_e$ vergleichbar mit $\varkappa_i$ (s. Abb. 1). Dadurch wird die Lösung erschwert. Doch können wir in ausreichender Näherung $\varkappa_e$ proportional zu $\varkappa$ setzen

$$\varkappa_e = \xi^2 \varkappa \tag{8}$$

und damit das Lösungsverfahren aus I beibehalten. ξ hängt ab vom effektiven Ionenquerschnitt, also von η. Wenn man die Beziehung (8) in die Energiebilanz (1) einsetzt, so erhält man an Stelle von (1a)

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\varkappa\frac{dT}{dr}\right) = \frac{1}{2}\xi^2\left(\frac{e}{k}\right)^2 E^2 \frac{\varkappa}{T}. \tag{9}$$

Dabei ist die Elektrizitätsleitung der Ionen vernachlässigt.

Macht man für $\varkappa$ wieder den Ansatz

$$\varkappa = K T e^{\alpha T^2}, \tag{10}$$

so erhält man als Lösung für $e^{\alpha T^2}$ wie bisher die Gl. (5), wobei in die Konstante β der Faktor ξ eingeht:

$$\beta = E\frac{e}{k}\sqrt{\alpha}\,\xi\,. \tag{11}$$

Die Größe β hängt mit dem Radius der kontrahierten Säule zusammen. Durch den Zahlwert, den β ohne den Faktor ξ hat, entstanden die Differenzen mit der Erfahrung in I. Hier kann durch geeignete Wahl von ξ, d. h. Annahme über die Ionenquerschnitte, die Differenz beseitigt werden.

Die Konstante α hängt vom Ionenradius nicht stark ab, da $\varkappa$ weitgehend durch $\varkappa_i$ bestimmt wird. Für den geringen Variationsbereich, der hier für die Ionenquerschnitte untersucht werden muß, können wir sie ganz vernachlässigen. Der Wert $\alpha = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ gibt den Anstieg von $\varkappa$ im Bereich $7000 \leqq T \leqq 11000$ mit genügender Genauigkeit wieder für jedes in Frage kommende η. Die Konstante K ergibt sich für die Kurve $\varkappa^{(5)}$ zu 1,3, $\varkappa^{(8)}$ zu 1,6, $\varkappa^{(10)}$ zu 1,8.

Die Temperaturfunktion $T(r)$, die sich als Lösung der Differentialgleichung (1) ergeben hat, ist gekennzeichnet durch einen sehr flachen Verlauf in einer gewissen Umgebung von $r = 0$, der dann plötzlich in einen sehr steilen Abfall übergeht. Es ist naheliegend, diesen steilen Abfall mit dem Rand der kontrahierten Säule zu identifizieren. Im einzelnen kommt es nicht darauf an, ob man als Grenze der Säule die Stelle definiert, bei der $T(r) = 7000°$ ist, oder ob man diese Grenze in der Rechnung mit Hilfe der ersten Nullstelle der Bessel-Funktion J_0 festlegt. Zwar ist $T(r)$ für $J_0 = 0$ nicht definiert, aber wegen des steilen Anstiegs von $\ln J_0(\beta r)$ in der Umgebung der Nullstelle fällt diese praktisch mit der Säulengrenze zusammen. Wir werden im folgenden den gemessenen Radius der Säule r_s rechnerisch mit der ersten Nullstelle x_1 der Bessel-Funktion verknüpfen.

Es besteht die Beziehung

$$\beta r_s = x_1 = 2{,}40\,. \tag{12}$$

Daraus folgt als Zahlwert für $\beta : \beta = x_1/r_s = 13{,}7$.* Die Größe β enthält im Gegensatz zu I, wo kein Parameter zur Verfügung stand, den Faktor ξ, der jetzt so bestimmt werden kann, daß die Gln. (11) und (12) verträglich sind.

Mit einer Säulenfeldstärke $E = 10$ Volt/cm, wie sie von Finkelnburg[5] gemessen wurde, und $\alpha = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ eV folgt aus (11) und (12) $\xi = 0{,}63$ ($\xi = 0{,}55$ bei $r_s = 0{,}2$). Das bedeutet, daß die Elektronenwärmeleitung an der gesamten Wärmeableitung mit dem Bruchteil $\xi^2 = 0{,}40$ (0,30) beteiligt ist. Die Elektronenwärmeleitung ist danach durchaus wesentlich, aber nicht allein bestimmend. Mit ihr konkurriert im Bereich um 10000° vor allem die Wärmeleitung $\varkappa_i$. $\varkappa_a$ ist in Bereichen unterhalb 9000° von Wichtigkeit.

Die Elektronenwärmeleitung in der Bogensäule hat im Mittel den $\xi^2 = 0{,}4$ (0,3) entsprechenden Betrag, wenn die Ionenquerschnitte $^1/_5$ ($^1/_4$) der Werte von Gvosdover sind ($\eta = 5$ bzw. 4, vgl. Abb. 1). — Diese Angabe hängt natürlich ab von der Kurve $\varkappa_i$ und den Größen, die zu ihrer Berechnung verwandt wurden, insbesondere den Ionisierungsspannungen. Eine Variation dieser Daten diskutieren wir am Schluß der Arbeit. Im folgenden rechnen wir noch ein paar charakteristische Daten für die Hochstrombogensäule aus.

Um den Temperaturverlauf (5) in der Bogensäule numerisch auswerten zu können, müssen wir die Konstante A bestimmen. Das geschieht wie in I durch Integration über die Stromdichte:

$$\int_{\text{Säule}} i\,df = 2\pi \int_0^{r_s} \sigma E r\,dr = I, \qquad (13)$$

wobei I den von der Säule transportierten Strom darstellt. Ersetzt man σ gemäß Gl. (3) durch $\varkappa_e$ und benutzt für $\varkappa_e$ die analytische Darstellung gemäß (8) und (10), so ist mit Hilfe von (5) die Integration über den Bogenradius auszuführen. Man erhält, unter Berücksichtigung von (11),

$$A = \frac{\alpha I E}{\pi K \beta r_s J_1(\beta r_s)} \qquad (14)$$

(J_1 Bessel-Funktion 1. Ordnung). Setzt man für βr_s definitionsgemäß $x_1 = 2{,}40$ ein, so erhält man $A = 0{,}67\,I$ (I in Amp.). Da möglicherweise die eigentliche kontrahierte Säule nicht den gesamten Strom transportiert, diskutieren wir neben $I = 200$ Amp. auch hier die extreme Annahme $I = 100$ Amp. Mit $I = 100$ Amp. folgt aus Gl. (14) $A = 67$ und aus Gl. (5) eine Achsialtemperatur $T_0 = 11000°$. Die entsprechenden Daten für 200 Amp. sind $A = 134$ und $T_0 = 11800°$. Die Temperaturverteilungen senkrecht zur Bogenachse, die sich nach Gl. (5) ergeben, sind in

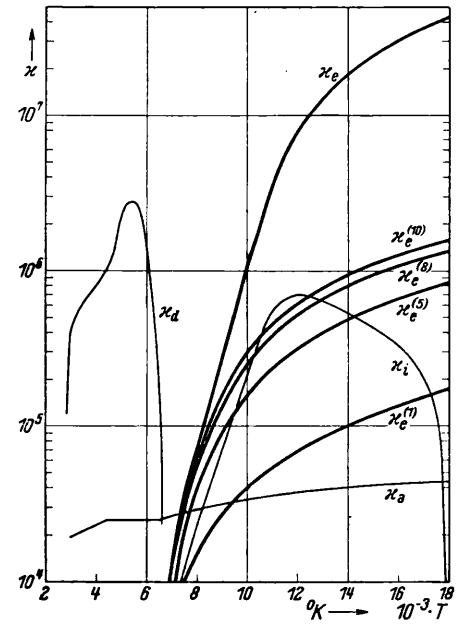


Abb. 1. Wärmeleitungskoeffizienten: $\varkappa_a$ der der Atome und Moleküle, $\varkappa_d$ bewirkt durch Dissoziation der Moleküle, $\varkappa_i$ bewirkt durch Ionisation der Atome, $\varkappa_e$ der der Elektronen. Letzterer hängt ab vom Querschnitt der Ionen. In der Abbildung ist $\varkappa_e$ eingezeichnet für verschiedene Ionenquerschnitte. Ordinatenmaßstab in cgs-Einheiten = 10^{-7} Watt Grad^{-1} cm^{-1} sec^{-1}.

Abb. 2 eingezeichnet. Die Unterschiede sind gering. Die richtigere Kurve ist sicher die für $I = 200$ Amp.

Temperaturen oberhalb 11000° sind mit unserem Näherungsansatz (10) nicht mehr recht verträglich, da hier die Näherungskurve von dem tatsächlichen Verlauf von $\varkappa$ beträchtlich abzuweichen beginnt. Trotzdem werden sich keine wesentlich höheren Temperaturen einstellen. Das kann man dadurch einsehen, daß man für konstantes $\varkappa$,

* Dabei ist für r_s 0,175 cm eingesetzt. Auf Grund neuerer Messungen Finkelnburgs erscheint 0,2 cm als richtigerer Wert (persönliche Mitteilung). Der Einfluß dieser Korrektur auf die Achsentemperatur ist vernachlässigbar, für die Ionenquerschnitte geben wir ihn im Text an.

[5] Experimentelle Daten über den Hochstrombogen sind zusammengestellt in Finkelnburg, Hochstromkohlebogen, Berlin 1948; s. auch Z. Physik **116**, 214 [1941].

wie es oberhalb 12000° näherungsweise auftritt, die Differentialgleichung (1) (unabhängig von den bisherigen Ansätzen) integriert. Dann zeigt sich ein nur sehr langsamer Anstieg der Temperatur mit abnehmendem r. Daher erscheint es statthaft, die oben errechneten Temperaturen in der Bogenachse als Maximaltemperaturen einer Bogensäule anzusehen.

Durch Berücksichtigung großer Ionenquerschnitte, die die freie Weglänge von Elektronen herabsetzen, wird die Theorie der Hochstrombogensäule, die im wesentlichen in I entwickelt ist, widerspruchsfrei. Die effektiven Ionenquer-

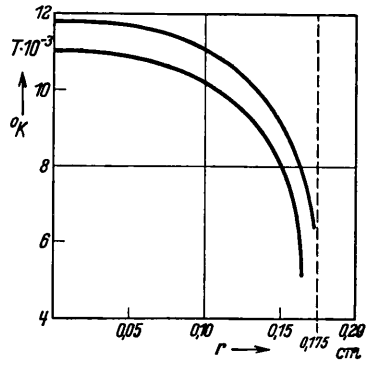


Abb. 2. Temperaturverlauf in der Lichtbogensäule.

schnitte sind etwa 1/5 der Werte, die Gvosdover errechnete. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Feststellung nicht abhängt von Annahmen über die Höhe des Stromtransportes durch die kontrahierte Säule. Sie ist nur bedingt durch die Bogenfeldstärke und den Verlauf des mit der Elektronenwärmeleitung konkurrierenden Energietransportes durch Ionisation der Atome und nachfolgende Rekombination der Ionen ($\varkappa_i$). Sie hängt daher ab von der effektiven Ionisierungsspannung. Denn wenn diese infolge Verschmierung der oberen Terme im Plasma niedriger ist als bei freien Atomen, so ändert sich dadurch $\varkappa_i$ im wesentlichen so, daß die Kurve sich parallel verschiebt zu niedrigeren Temperaturen (bei Reduktion der Ionisierungsspannung um 1 Volt um etwa 500°). Die verschiedenen $\varkappa_e^{(\eta)}$-Kurven ändern sich dagegen durch Variierung der Ionisierungsspannung nicht. Aber es ändert sich die unter ihnen zu treffende Wahl. Denn da zur Beschreibung des Säulenradius ξ^2 weiterhin 0,40 (0,30) sein muß [vgl. Gl. (11) und (12)], so müßte mit $\varkappa_i$ auch $\varkappa_e^{(\eta)}$ zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Das heißt, es sind etwas kleinere Ionenquerschnitte anzunehmen, was durch $\eta \approx 6$ ausgedrückt werden kann. Entsprechend der Verschiebung dieser Kurven sinkt auch die Achsentemperatur um 500°. Man erhält also $T_0 = 11300°$ bei $I = 200$ Amp. bzw. 10500° bei $I = 100$ Amp.

Obige Ergebnisse für die Ionenquerschnitte hängen außerdem von den Atomquerschnitten ab, für die möglicherweise ein etwas größerer Wert angesetzt werden sollte als der aus Röntgenstrahluntersuchungen an Kristallen gefolgerte Wert, der hier benutzt wurde. Ziehen wir die Ramsauer-Querschnitte der Moleküle N_2 und O_2 zum Vergleich heran, und setzen $Q_{\text{Atom}} = {}^1/_4 Q_{\text{Molekül}}$, so ergibt sich ein Querschnitt von $2{,}2 \cdot 10^{-16}$ gegenüber einem Wert von $1{,}5 \cdot 10^{-16}$ cm², der oben verwandt wurde. Dadurch reduziert sich $\varkappa_i$ auf rd. 2/3, während $\varkappa_e^{(\eta)}$ von dieser Änderung wieder nicht nennenswert betroffen wird. Diese Korrektur hebt die eben besprochene zu einem gewissen Grade auf. Man würde mit diesen Zahlen auf ein etwas kleineres η kommen.

Nach allem wird mit einem Ionenquerschnitt von rd. 1/4 bis 1/6 des Gvosdover-Wertes zu rechnen sein. Das heißt die Relaxationslängen sind von Gvosdover um einen Faktor 4 bis 6 zu klein berechnet. Nun streuen die Ergebnisse der Rechnungen über Relaxationslängen bei den verschiedenen Autoren beträchtlich (s. o.), da es unmöglich ist, bei den beliebig ausgedehnten Coulombschen Kraftfeldern so etwas wie einen Stoß eindeutig zu definieren. Relaxationslängen in der Größe, wie wir sie aus dem Experiment ableiten, sind von Druyvesteyn[6] errechnet worden. Über Einzelheiten der verschiedenen Ansätze vergleiche man den Artikel von Rompe und Steenbeck[3].

Für den Hochstrombogen aber dürfte feststehen, daß unter der Voraussetzung von Luft oder Stickstoff als Trägergas die Wärmeleitung in der Lichtbogensäule und überall da, wo Temperaturen um 10000° herrschen, zu 40% (30%) durch Elektronenwärmeleitung erfolgt und zu 60% (70%) durch Ionisationswärmeleitung, d. h. durch Ionisation der Atome im Gebiet hoher Temperaturen, Diffusion der Ionen im Gebiete niedriger Temperatur, Rekombination und Rückdiffusion der Atome in die Achse der Entladung.

[6] Druyvesteyn, Physica 5, 561 [1938].

Eine magnetische Erscheinung beim Eintritt der Supraleitung[1]

Von KARL STEINER[2]

(Z. Naturforschg. 4a, 271—275 [1949]; eingegangen am 5. November 1947)

Es wird über Versuche berichtet, bei denen ein Supraleiter sich in einem äußeren Magnetfeld befindet und gleichzeitig von einem elektrischen Strom hinreichender Stärke durchflossen wird. Unter diesen Bedingungen wird nicht nur der Meißner-Ochsenfeld-Effekt beobachtet, sondern vor diesem noch eine magnetische Induktionsänderung von entgegengesetztem (also paramagnetischem) Vorzeichen, die aber erst von einer bestimmten Mindeststromstärke an auftritt; diese hängt außer vom Material auch noch vom Magnetfeld ab. Die Erscheinung selbst konnte sowohl in einem longitudinalen, als auch in einem transversal-zirkularen Magnetfeld — auf die Stromrichtung bezogen — nachgewiesen werden. Auf einen möglichen Zusammenhang mit dem Vorhandensein von *p*-Elektronen in den äußeren Schalen des Atoms wird hingewiesen.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche war, das magnetische Verhalten eines Supraleiters im Übergangsgebiet zur Supraleitung zu untersuchen, wenn sich dieser nicht nur in einem äußeren Magnetfeld befindet, sondern außerdem auch noch von einem elektrischen Strom durchflossen wird. Eine kurze Mitteilung über die ersten Ergebnisse, die gemeinsam mit H. Schöneck gewonnen wurden, ist bereits früher an anderer Stelle erschienen[3]. Danach tritt unmittelbar vor dem Meißner-Effekt eine magnetische Induktionsänderung von entgegengesetztem (also paramagnetischem) Vorzeichen auf, die aber erst von einer bestimmten Stromstärke an beobachtet wird.

Bei den nachstehend beschriebenen Messungen wurden zwei Versuchsmethoden verwendet:

Die erste Versuchsanordnung zeigt Abb. 1. Ein zylindrischer Stab S ist von flüssigem Helium umgeben. Er wird in seiner Längsrichtung von dem elektrischen Strom I durchflossen und befindet sich in dem homogenen, parallel zur Zylinderachse gerichteten Magnetfeld $\mathfrak{H}$, das durch eine Spule außerhalb des Heliumgefäßes erzeugt wird. Das *Erdfeld* ist durch ein Paar Helmholtz-Spulen weitgehend kompensiert. Der Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand erfolgt durch Temperaturerniedrigung bei konstantem $\mathfrak{H}$ und I. Zur Messung der dabei auftretenden magnetischen Induktionsänderungen ist auf dem Zylinder S eine Induktionsspule B_1 aufgewickelt, die mit einem ballistischen Galvanometer $\Delta\mathfrak{B}$ verbunden ist. Außerdem kann noch der elektrische Spannungsabfall am Supraleiter durch ein Paar Potentialdrähte und ein zweites Galvanometer R gemessen werden. Die Anzeige beider Galvanometer wird gleichzeitig auf einem Registrierstreifen photographisch aufgezeichnet.

Die *Temperaturerniedrigung* bei den Versuchen wurde möglichst gleichmäßig durch Abpumpen des Heliumdampfes über ein Regelventil vorgenommen.

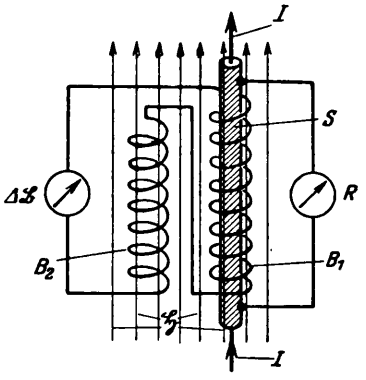


Abb. 1. Versuchsanordnung für longitudinales Magnetfeld ($\mathfrak{H} \parallel I$).

Dadurch entsprach der Zeitachse auf dem Registrierstreifen eine gleichmäßige negative Temperaturänderung. Deren absolute Größe wurde durch regelmäßig nach je 19 mm Hg-Dampfdruckänderung aufgedruckte Lichtmarken festgelegt, die auf den Abbildungen als vertikale Linien zu sehen sind.

Als Beispiel zeigt Abb. 2 eine Registrierung, die an einem Zinn-Einkristall in einem Feld von 1 Oersted und bei einem Belastungsstrom von

[1] Vorgetragen auf der Gautagung der Württemb. Physikalischen Gesellschaft in Stuttgart am 6. Juni 1948. Die Versuche wurden 1939 im Kältelaboratorium der Physikal. Techn. Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg durchgeführt.

[2] Tübingen, Karlstr. 7.

[3] K. Steiner u. H. Schöneck, Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **20**, 156 [1939]; Physik. Z. **44**, 346 [1943].

1,5 Amp. gewonnen wurde. Die vertikalen Linien sind die eben erwähnten Druckmarken für 470, 451, 432 usw. mm Hg. Oben ist die Widerstandskurve R aufgezeichnet, unten der vom Meißner-Effekt herrührende ballistische Ausschlag. Das von einem Solenoid erzeugte Magnetfeld parallel zur Stabachse war bei diesem Versuch so geschaltet, daß einer Induktionsänderung mit dia-

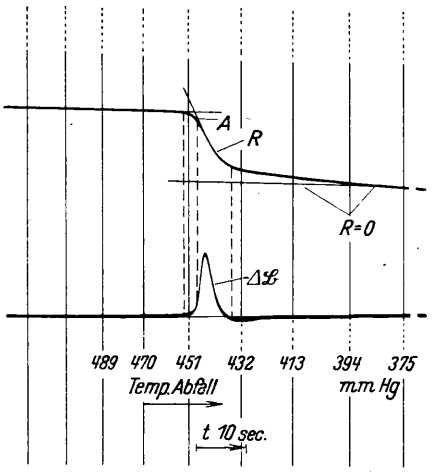


Abb. 2. Induktionsänderung $\Delta\mathfrak{B}$ und Widerstandsverlauf R für einen Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (1,0 Oe) $\|I$ (1,5 Amp.).

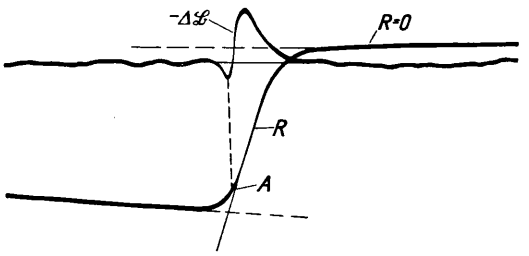


Abb. 3. Induktionsänderung $\Delta\mathfrak{B}$ und Widerstandsverlauf R für einen Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (0,33 Oe) $\|I$ (2 Amp.).

magnetischem Vorzeichen ein Ausschlag nach oben entsprach. In den folgenden Abbildungen ist die Feldrichtung und auch die Stromrichtung gelegentlich kommutiert, so daß diamagnetische Ausschläge in der $\Delta\mathfrak{B}$-Kurve nach unten gerichtet sind und dem Widerstandsabfall ein Ansteigen der R-Kurve entspricht. Die Kurven der Abb. 2 zeigen gegenüber den bisher bekannten Kurven noch nichts Besonderes. Die Widerstandskurve verläuft zunächst ein kurzes Stück (bis A) gekrümmt, dann eine Strecke weit nahezu geradlinig und biegt schließlich in die dem Wert $R = 0$ entsprechende Gerade ein. Im gleichen Temperaturintervall wird auch der vom Meißner-Effekt herrührende Ausschlag beobachtet, und zwar fällt er in der Hauptsache mit dem mittleren geraden Stück der Widerstandskurve zusammen. Ein dem Meißner-Effekt entgegengesetzt gerichteter Ausschlag ist hier (Abb. 2) noch nicht vorhanden.

Erhöht man nun den Belastungsstrom I auf 2 Amp., so ergeben sich die in Abb. 3 gezeigten Kurven, die in einem Feld von 0,33 Oersted erhalten wurden. Die Widerstandskurve zeigt wieder keine Besonderheiten. Die $\Delta\mathfrak{B}$-Kurve dagegen zeigt vor dem — wieder nach oben gerichteten — Ausschlag des Meißner-Effekts einen kleinen Aus-

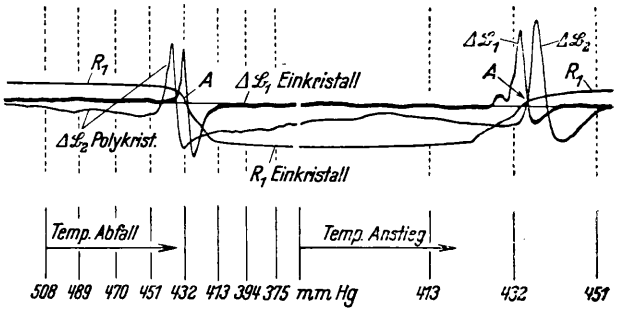


Abb. 4. Induktionsänderung $\Delta\mathfrak{B}_1$ für einen Sn-Einkristall, $\Delta\mathfrak{B}_2$ für polykristallines Sn, R_1 Widerstandsverlauf für den Sn-Einkristall; $\mathfrak{H}$ (0,6 Oe) $\|I$ (5 Amp.). Links Übergang normalleitend → supraleitend (Temperaturabfall), rechts Übergang supraleitend-normalleitend (Temperaturanstieg).

schlag von entgegengesetztem, also paramagnetischem Vorzeichen. Dieser erste Ausschlag fällt mit dem ersten gekrümmten Teil (bis A) der Widerstandskurve R zusammen. Die Richtung dieses Ausschlags ist unabhängig von der Stromrichtung I im Supraleiter. Er kehrt aber, ebenso wie der Meißner-Effekt, seine Richtung beim Kommutieren des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ um, bleibt also entgegengesetzt gerichtet zum Ausschlag des Meißner-Effekts. Abb. 4 zeigt nochmals dieselbe Erscheinung bei größerer Belastungsstromstärke $I = 5$ Amp. und einem Magnetfeld von $\mathfrak{H} = 0{,}66$ Oersted. Der erste Ausschlag von $\Delta\mathfrak{B}_1$ ist jetzt von der gleichen Größenordnung wie der Meißner-Effekt. In der Abb. 4 ist als dritte Kurve noch die Induktionsänderung $\Delta\mathfrak{B}_2$ an einem polykristallinen Zinnstab aufgenommen, der im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der Einkristall zeigt. Infolge der feinkristallinen Struktur findet der Übergang zur Supraleitung lediglich bei etwas höherer Temperatur als beim Einkristall statt.

Abb. 4 zeigt außerdem im rechten Teil das Verhalten beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand, wenn die Temperatur durch Hochheizen des Helium-Bades erhöht wird. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie beim Übergang zur Supraleitung. Der Zeitachse ist im rechten Teil der Abbildung eine Temperaturzunahme proportional. Dementsprechend wird zuerst der bei tieferer Temperatur verschwindende Meißner-Effekt registriert. Daran

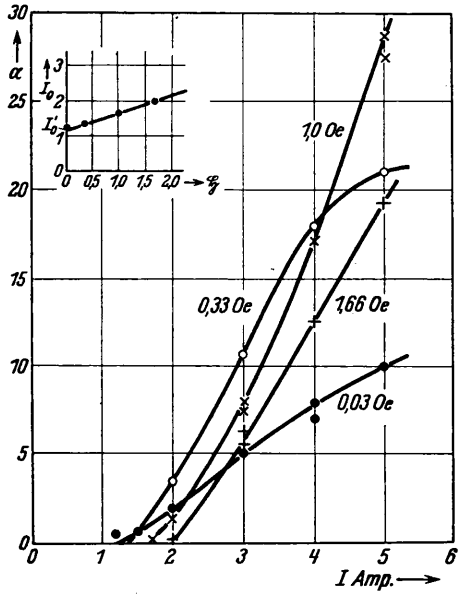


Abb. 5. Größe des Ausschlags α mit paramagnetischem Vorzeichen in Abhängigkeit von der Belastungs-Stromstärke I im Supraleiter; Parameter ist das äußere Magnetfeld $\mathfrak{H}$. Links oben sind die Schnittpunkte I_0 der einzelnen Kurven mit der Abszisse als Funktion des zugehörigen $\mathfrak{H}$ aufgetragen ($\mathfrak{H} \| I$).

anschließend wird ein dem Meißner-Effekt entgegengesetzt gerichteter Ausschlag beobachtet, der dem Verschwinden der Induktion mit paramagnetischem Vorzeichen zuzuordnen ist. Da bei Temperaturerhöhung der Meißner-Effekt *verschwindet*, ist der zugehörige Ausschlag *entgegengesetzt* gerichtet wie im linken Teil der Abbildung. Die ballistischen Ausschläge fallen wieder mit den entsprechenden Teilen der Widerstandskurve zusammen.

Trägt man nun die bei konstantem Magnetfeld $\mathfrak{H}$ für verschiedene Belastungsströme I des Stabes gemessenen Ausschläge α, die von der Null-Linie der Induktionskurve bis zum Scheitelpunkt gemessen wurden, als Funktion der Stromstärke I auf, so erhält man Kurven, wie sie Abb. 5 am Beispiel eines 3 mm dicken Zinn-Einkristalls zeigt. Wesentlich an diesen Kurven scheint mir zu sein, daß sie unter endlichem Winkel in die Abszissenachse einmünden; und zwar liegt der Einmündungspunkt bei um so größerer Stromstärke, je größer das äußere Magnetfeld ist. Es ist demnach zur Beobachtung der Erscheinung bei einer bestimmten Feldstärke eine gewisse Mindeststromstärke I_0 notwendig. Trägt man diese Mindest-

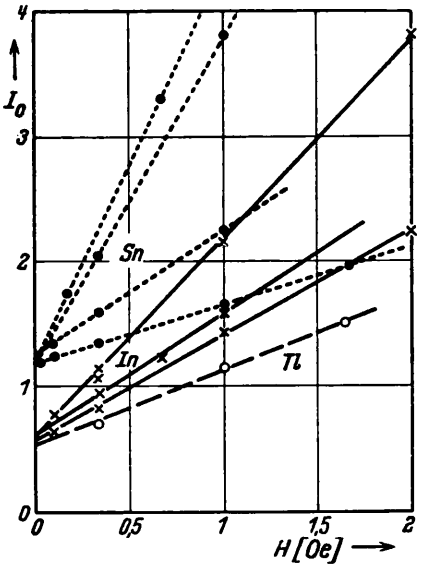


Abb. 6. I_0 als Funktion des zugehörigen $\mathfrak{H}$ für verschieden dicke Stäbe. ····· Sn; ——— In; ---- Tl.

stromstärke I_0 über der zugehörigen Feldstärke $\mathfrak{H}$ auf, so erhält man die in Abb. 5 links oben eingezeichnete Gerade, welche die Ordinatenachse im Punkt I_0' schneidet. I_0' ist offenbar diejenige Mindeststromstärke, unterhalb welcher die Erscheinung im Feld $\mathfrak{H} = 0$ nicht mehr beobachtet würde. Tatsächlich verschwindet der Ausschlag α ebenso wie der des Meißner-Effekts beim Feld $\mathfrak{H} = 0$, auch wenn die Belastungsstromstärke zur Erzeugung des Ausschlags groß genug ist. Die α,$\mathfrak{H}$-Kurven für I = const. gehen alle durch den Koordinatenursprung.

Entsprechende Kurvenscharen wie in Abb. 5 wurden für verschieden dicke Zinn-Einkristalle, für Indium und für Thallium aufgenommen und aus diesen der Zusammenhang von I_0 und $\mathfrak{H}$ entnommen. Eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse zeigt Abb. 6. Die punktierten Geraden sind

an Sn-Einkristallen von 21,5 mm, 12 mm, 6 mm, 3,3 mm und 3,0 mm ∅ gemessen. Die Neigung der Kurven nimmt mit abnehmendem Stabdurchmesser ab, die Kurven münden aber überraschenderweise alle bei derselben Stromstärke $I_0 = 1{,}2$ Amp. in die Ordinate ein.

Entsprechendes gilt für die ausgezogenen Geraden, die an Indium von 9,5 mm, 6,0 mm und 4,0 mm ∅ erhalten wurden. Auch diese Kurven schneiden alle bei der gleichen Stromstärke $I_0' = 0{,}6$ Amp. die Ordinate, die aber von der bei Sn beobachteten verschieden ist.

Die gestrichelte Kurve schließlich wurde bei einem Thalliumstab von 6,0 mm ∅ erhalten. Die Messungen wurden bei 3 Magnetfeldstärken durchgeführt. Die die Meßpunkte verbindende Gerade schneidet die Ordinate bei $I_0 = 0{,}6$ Amp., also demselben Wert, der auch für Indium gefunden wurde.

Es tritt also bei diesen Messungen eine Mindeststromstärke I_0' auf, die für die einzelnen Metalle charakteristisch zu sein scheint. Diese ist für In und Tl gleich groß, für Sn gerade doppelt so groß wie für die ersteren.

Außer den Meßreihen mit Sn, In, Tl wurden auch einige orientierende Versuche an Hg durchgeführt. Soweit diese wenigen Versuche schon einen Schluß zulassen, tritt bei Hg die magnetische Induktionsänderung mit paramagnetischem Vorzeichen nicht auf. Doch bedarf diese Feststellung einer nochmaligen experimentellen Nachprüfung.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde nur die parallel zum Strom I gerichtete Komponente der Induktion im Supraleiter gemessen, zu der auch das äußere Magnetfeld parallel gerichtet war. Um nun auch die senkrecht zum Strom I gerichtete Komponente der Induktionsänderung messen zu können, wurde eine schon früher für andere Zwecke verwendete zweite Versuchsanordnung (vgl. Anm. 4, Abb. 1) benutzt.

Ein Hohlzylinder Z aus dem zu untersuchenden Material wird dabei von einem elektrischen Strom I_Z parallel zu seiner Zylinderachse durchflossen. Auf dem Hohlzylinder sind zwei ringförmige Spulen W und C gewickelt, von denen W als Feldspule, C als Meßspule dient. Das Feld der Spule W ist zirkular gerichtet, also parallel bzw. antiparallel zum (zirkular gerichteten) Feld des Stromes I. Um die Feldverteilung im Hohlzylinder Z möglichst homogen zu machen, war noch in der Achse A des Hohlzylinders ein weiterer normalleitender Stromdraht ausgespannt, durch den ein von außen regelbarer Strom I_A fließt, der dieselbe Richtung wie I_Z hat. Die Versuchsmethode war im übrigen dieselbe wie beim Vollzylinder.

Die mit der Induktionsspule C und dem ballistischen Galvanometer gewonnenen Registrierkurven zeigen den gleichen Verlauf wie die beim Vollzylinder gewonnenen Kurven, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Trägt man wieder die Größe der Ausschläge α als Funktion der Belastungsstromstärke I_Z auf, so erhält man einen ähnlichen Kurvenverlauf wie beim Vollzylinder, den Abb. 7 für In zeigt. Die Kurve beginnt erst bei etwa 0,7 Amp., also auch bei endlicher Stromstärke, und steigt beschleunigt an. Der

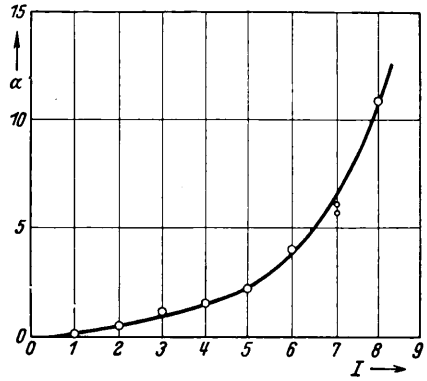


Abb. 7. Ausschlag α in Abhängigkeit von I für In-Hohlzylinder. ⌀ zirkular und ⊥ I.

gekrümmte Verlauf der Kurve dürfte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Einmal liegt hier kein Einkristall, sondern polykristallines Material vor, für das auch beim Vollzylinder ein ähnlicher Kurvenverlauf wie hier gefunden wurde. Dann ist die Magnetfeldverteilung im Hohlzylinder nicht ganz so homogen über den vollen Querschnitt wie beim Stab.

Nach den früheren schlechten Erfahrungen[5] mit Hohlzylindern aus Sn wurde natürlich durch Kontrollversuche geprüft, ob die bei In beobachteten Ausschläge nicht durch störende Ursachen bedingt sind. Dies war nicht der Fall. Ebenso wie beim Vollzylinder ist das Vorzeichen des 1. Ausschlags (mit paramagnetischem Vorzeichen) unabhängig von der Stromrichtung, sofern das *resultierende* zirkulare Magnetfeld bei der Stromumkehr von I_Z nicht ebenfalls seine Richtung ändert. Der Ausschlag wechselt aber sein Vorzeichen bei konstanter Stromrichtung, wenn das

[4] K. Steiner, Physik. Z. **38**, 887 [1937].

[5] K. Steiner u. H. Schöneck, Physik. Z. **40**, 43 [1939].

resultierende Magnetfeld seine Richtung umkehrt. Die früher[4] bei einem ausgebohrten Sn-Einkristall beobachtete Stromverschiebung in die innere Mantelfläche liegt also beim In-Hohlzylinder nicht vor, da sonst der 1. Ausschlag mit der *Strom*-Richtung sein Vorzeichen ändern müßte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die für die einzelnen Metalle charakteristische Mindestgröße I_0' eine Strom-*Stärke* und nicht eine Strom-*Dichte* ist. Vorläufig kann hierfür keine Erklärung gegeben werden.

Nimmt man diese Schwierigkeit in Kauf, so kann man versuchen, einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Werten von I_0' für Zinn und für In und Tl und der Anordnung dieser Elemente im periodischen System oder der Anordnung der äußersten Elektronen zu finden. Zu diesem Zweck sind in Tab. 1 die Quantenbahnen der äußersten Elektronen für das freie Atom zusammengestellt. Danach haben In und Tl je 1 *p*-Elektron, Sn dagegen 2 *p*-Elektronen als äußerste Elektronen. Bei Hg sind *keine* *p*-Elektronen mehr vorhanden. Die Anzahl der *p*-Elektronen verhält sich also bei Sn, In und Tl wie die Mindeststromstärke I_0' dieser Metalle. Falls es sich bei Hg bestätigt, daß die hier beschriebene Erscheinung nicht beobachtet wird, so wäre ihr Auftreten an das Vorhandensein von *p*-Elektronen gebunden. Diese Annahme läßt sich an einer Reihe weiterer Supraleiter prüfen, die, soweit sie praktisch in Frage kommen, in Tab. 1 ebenfalls mit ihrer Elektronenanordnung aufgenommen sind.

Theoretisch sind die mitgeteilten Beobachtungen noch nicht zu erklären. J. Stark hat zwar auf Grund seiner Arbeitshypothese über die Entstehung der Supraleitung das Auftreten einer paramagnetischen Magnetisierung erwartet, doch ist diese theoretisch bis heute nicht näher begründet worden. Insbesondere gibt die Arbeitshypothese von Stark keinen Hinweis auf die Notwendigkeit einer Mindeststromstärke I_0 für das Auftreten der hier beschriebenen Erscheinung.

Z	Supraleiter	T_s	Elektronenschale vorletzte s p d	äußerste s p
82	Pb	7,3	2 6 10 — —	2 2
50	Sn	3,7	2 6 10 —	2 2
81	Tl	2,4	2 6 10 — —	2 1
49	In	3,4	2 6 10 —	2 1
31	Ga	1,1	2 6 10	2 1
13	Al	1,1	2 6	2 1
90	Th	1,4	2 6 2 — — —	2
80	Hg	4,2	2 6 10 — —	2
73	Ta	4,4	2 6 3	2
57	La	4,7	2 6 1	2
41	Nb	9,2	2 6 4	1
23	V	4,3	2 6 3	2
22	Ti	1,8	2 6 2	2

Tab. 1. Elektronenanordnung für verschiedene Supraleiter. Z = Ordnungszahl, T_s = Sprungtemperatur.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung einer Induktionsänderung mit paramagnetischen Vorzeichen im Übergangsgebiet zur Supraleitung, die nur bei Strombelastung und erst von einer bestimmten Mindeststromstärke des Belastungsstromes an beobachtet wird. Diese Erscheinung halte ich bei Sn, In und Tl experimentell für gesichert.

Statistische Schwankungen in Halbleitern

Von H. F. Mataré*

(Z. Naturforschg. 4a, 275—283 [1949]; eingegangen am 6. August 1948)

Es wird auf Grund der Analogie Randschicht-Diode ein Gesetz für die statistischen Schwankungen in einem Halbleiter im statischen Fall aufgestellt. Aus dem statischen Ersatznetzwerk des Halbleiters wird das Rauschquellenersatzbild hergeleitet. Hieraus läßt sich in bekannter Weise das Schwankungsquadrat (Rauschspannungsquadrat) ableiten, wobei die Frage der Rauschtemperatur der Randschicht zunächst offen bleibt. Danach wird die aus Messungen an Dioden und Halbleitern gewonnene analytische Darstellung der Rauschtemperatur der Randschicht eingeführt und so ein praktisches Gesetz für das Rauschspannungsquadrat, d. h. die statistischen Schwankungen des Halbleiters aufgestellt.

Der Mechanismus der Gleichrichtung in Halbleitern führt, wie bekannt ist und vielfach begründet wurde, auf eine diodenähnliche Charakteristik (Strom-Spannungsgesetz)[1—3].

Ein spezifisches Kennzeichen des Halbleiters ist der auch in der Sperrichtung auftretende Stromfluß, der je nach Art und Vorgeschichte der Randschicht eine bestimmte Größe und einen be-

* Vaucresson (Seine et Oise), 8 rue Allouard (Frankreich).

[1] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **171**, 27 [1939].

[2] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939] u. **118**, 539 [1942].

[3] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Bd. 18.

resultierende Magnetfeld seine Richtung umkehrt. Die früher[4] bei einem ausgebohrten Sn-Einkristall beobachtete Stromverschiebung in die innere Mantelfläche liegt also beim In-Hohlzylinder nicht vor, da sonst der 1. Ausschlag mit der *Strom*-Richtung sein Vorzeichen ändern müßte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die für die einzelnen Metalle charakteristische Mindestgröße I_0' eine Strom-*Stärke* und nicht eine Strom-*Dichte* ist. Vorläufig kann hierfür keine Erklärung gegeben werden.

Nimmt man diese Schwierigkeit in Kauf, so kann man versuchen, einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Werten von I_0' für Zinn und für In und Tl und der Anordnung dieser Elemente im periodischen System oder der Anordnung der äußersten Elektronen zu finden. Zu diesem Zweck sind in Tab. 1 die Quantenbahnen der äußersten Elektronen für das freie Atom zusammengestellt. Danach haben In und Tl je 1 *p*-Elektron, Sn dagegen 2 *p*-Elektronen als äußerste Elektronen. Bei Hg sind *keine* *p*-Elektronen mehr vorhanden. Die Anzahl der *p*-Elektronen verhält sich also bei Sn, In und Tl wie die Mindeststromstärke I_0' dieser Metalle. Falls es sich bei Hg bestätigt, daß die hier beschriebene Erscheinung nicht beobachtet wird, so wäre ihr Auftreten an das Vorhandensein von *p*-Elektronen gebunden. Diese Annahme läßt sich an einer Reihe weiterer Supraleiter prüfen, die, soweit sie praktisch in Frage kommen, in Tab. 1 ebenfalls mit ihrer Elektronenanordnung aufgenommen sind.

Theoretisch sind die mitgeteilten Beobachtungen noch nicht zu erklären. J. Stark hat zwar auf Grund seiner Arbeitshypothese über die Entstehung der Supraleitung das Auftreten einer paramagnetischen Magnetisierung erwartet, doch ist diese theoretisch bis heute nicht näher begründet worden. Insbesondere gibt die Arbeitshypothese von Stark keinen Hinweis auf die Notwendigkeit einer Mindeststromstärke I_0 für das Auftreten der hier beschriebenen Erscheinung.

Z	Supraleiter	T_s	Elektronenschale vorletzte s	p	d	äußerste s	p
82	Pb	7,3	2	6	10 — —	2	2
50	Sn	3,7	2	6	10 —	2	2
81	Tl	2,4	2	6	10 — —	2	1
49	In	3,4	2	6	10 —	2	1
31	Ga	1,1	2	6	10	2	1
13	Al	1,1	2	6		2	1
90	Th	1,4	2	6	2 — — —	2	
80	Hg	4,2	2	6	10 — —	2	
73	Ta	4,4	2	6	3	2	
57	La	4,7	2	6	1	2	
41	Nb	9,2	2	6	4	1	
23	V	4,3	2	6	3	2	
22	Ti	1,8	2	6	2	2	

Tab. 1. Elektronenanordnung für verschiedene Supraleiter. Z = Ordnungszahl, T_s = Sprungtemperatur.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung einer Induktionsänderung mit paramagnetischen Vorzeichen im Übergangsgebiet zur Supraleitung, die nur bei Strombelastung und erst von einer bestimmten Mindeststromstärke des Belastungsstromes an beobachtet wird. Diese Erscheinung halte ich bei Sn, In und Tl experimentell für gesichert.

Statistische Schwankungen in Halbleitern

Von H. F. Mataré*

(Z. Naturforschg. 4a, 275—283 [1949]; eingegangen am 6. August 1948)

Es wird auf Grund der Analogie Randschicht-Diode ein Gesetz für die statistischen Schwankungen in einem Halbleiter im statischen Fall aufgestellt. Aus dem statischen Ersatznetzwerk des Halbleiters wird das Rauschquellenersatzbild hergeleitet. Hieraus läßt sich in bekannter Weise das Schwankungsquadrat (Rauschspannungsquadrat) ableiten, wobei die Frage der Rauschtemperatur der Randschicht zunächst offen bleibt. Danach wird die aus Messungen an Dioden und Halbleitern gewonnene analytische Darstellung der Rauschtemperatur der Randschicht eingeführt und so ein praktisches Gesetz für das Rauschspannungsquadrat, d. h. die statistischen Schwankungen des Halbleiters aufgestellt.

Der Mechanismus der Gleichrichtung in Halbleitern führt, wie bekannt ist und vielfach begründet wurde, auf eine diodenähnliche Charakteristik (Strom-Spannungsgesetz)[1—3].

Ein spezifisches Kennzeichen des Halbleiters ist der auch in der Sperrichtung auftretende Stromfluß, der je nach Art und Vorgeschichte der Randschicht eine bestimmte Größe und einen be-

* Vaucresson (Seine et Oise), 8 rue Allouard (Frankreich).

[1] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **171**, 27 [1939].

[2] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939] u. **118**, 539 [1942].

[3] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Bd. 18.

stimmten Verlauf hat. Da man es im wesentlichen mit „Störstellen-Halbleitung" zu tun hat, ist der Vorgang in der Randschicht so zu erklären, daß das oberste, beim absoluten Nullpunkt vollbesetzte Energieband Elektronen an Störstellen abgegeben hat (Defektelektronenleitung), oder daß ein an sich freies Energieband durch Überschußelektronen aus Störstellen teilweise besetzt ist. Die Randschicht verdankt nun ihr Entstehen einer Verarmung an Ladungsträgern an der Berührungsstelle Metall-Halbleiter. Dabei stellt sich zwischen Metall und Halbleiter die sog. Diffusionsspannung ein, die also durch die Energie-Niveaudifferenz zwischen Halbleiter und der Fermi-Kante der Metallelektrode entsteht. Es können sich also in der Randschicht des Halbleiters Raumladungen und ein elektrisches Potential ausbilden, wie dies makroskopisch in der Zweielektrodenröhre (Diode) der Fall ist. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist vor allem durch die im Halbleiter auftretenden, in Serie und parallel zur Randschicht liegenden Verlustwiderstände gegeben. Ihre Erfassung ist mit einer Genauigkeit, die für die meisten praktischen Fälle ausreicht, aus der statischen Charakteristik möglich[4].

Eine weitere Stütze erhält diese Analogie durch die Tatsache, daß die meisten statischen Charakteristiken der Halbleiter im positiven Gebiet in Form eines Potenzansatzes $I = KU^n$ darstellbar sind. Auf Grund dieser Befunde und gestützt auf zahlreiche Rauschmessungen an Halbleitern und Dioden* soll das Rauschgesetz des Halbleiters (Kristallgleichrichters) aufgestellt werden.

In der dem Verf. neuerdings zugänglichen amerikanischen Literatur[5,6] finden sich ähnliche Überlegungen. (Vgl. dazu die noch früher erschienene Arbeit[7] des Verf.)

Hier soll nun auf der Basis der wirklichen Größen des Ersatzschaltbildes, bei dem der Bahnwiderstand als klein gegen den Querwiderstand angenommen wird, das Rauschen auf möglichst allgemeine Weise deduziert werden. Ferner soll dabei eine den praktischen Bedürfnissen besser angepaßte Kennliniendarstellung eingeführt werden.

* Im Abschnitt über Rauschtemperatur zitiert.

[4] H. Welker, Jb. Luftfahrtforschg. **1941**, 3, 63/68.

[5] Torrey-Whitmer, Crystal Rectifiers, McGraw-Hill-Book Co., New York-London 1948.

[6] V. F. Weißkopf, On the Theory of Noise in Conductors, Semiconductors and Crystal-Rectifiers. NDRC **14**, 133 [1943], Purdue Univ.

Charakteristik und Rauschquellenersatzbild des Halbleiters

In Abb. 1 stellt a eine Halbleiterkennlinie dar. Wir nehmen nun an, daß sie durch das Zusammenwirken der in Abb. 2 angegebenen Schaltelemente zustande kommt. R_b ist der Bahnwiderstand, dessen Leitwert $\varrho_b = \operatorname{tg}\beta$ als Tangente an den verlängerten Flußstromast in Abb. 1 eingezeichnet ist.**

Der Querleitwert $\varrho = 1/R_q$ findet sich als $\operatorname{tg}\alpha$ einer Widerstandsgeraden, die so zu zeichnen ist.

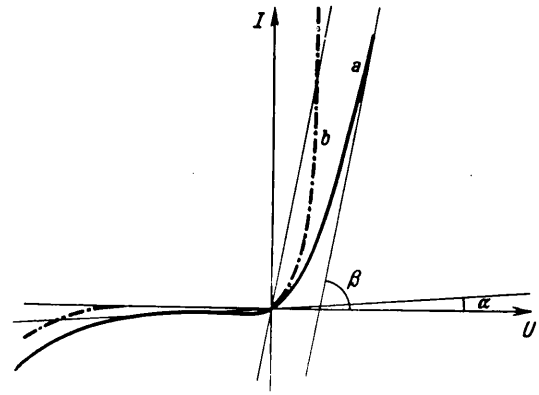


Abb. 1. Gemessene Halbleitercharakteristik a und isolierte Randschichtcharakteristik b (α, β s. Text).

daß sie den Schwanzstromanteil ersetzt und dabei durch den Nullpunkt geht, wie in Abb. 1 angedeutet. Mit $S = 1/R_i$ wird die Steilheit der idealen oder spezifischen Randschicht bezeichnet. Kurve b in Abb. 1 stellt die Kennlinie dieser Randschicht dar, die Diodenverhalten zeigt. Sie entsteht aus a durch Abzug der Stromwerte (bei gleichen Spannungen), die durch die α-Gerade gegeben sind, und durch Abzug der Spannungswerte (bei gleichen Stromwerten), die durch die β-Gerade gegeben sind. Die Gleichung der Kennlinie lautet demnach:

$$I = U \left(\frac{1}{\varrho_b} + \frac{1}{S + \varrho} \right).$$

** Wenn wir im folgenden von verlängerten Kennlinienästen sprechen, so ist damit ein Bereich gemeint, der sich im Flußstromgebiet nur wenige Volt (1—3) und im Schwanzstromgebiet nicht bis zur Umkehrspannung (thermischer Effekt) erstreckt (— 5 bis — 50 V). Damit umfaßt die Betrachtung einen Bereich, der auch die Verwendung des Halbleiters als Mischorgan umschließt.

[7] H. F. Mataré, Das Rauschen von Dioden und Detektoren im statischen und dynamischen Zustand. Elektr. Nachr.-Techn. **19**, 111 [1942].

Im allgemeinen ist $\varrho_b \gg \varrho$. In Flußrichtung ist für große U (im Sinne von Anm.**)

$$S \gg \varrho \text{ und } S \gg \varrho_b.$$

In der Sperrichtung ist $S \approx 0$. Demnach ist für große, positive U: $\partial I/\partial U = \operatorname{tg}\beta = \varrho_b$ und für große negative U: $\partial I/\partial U = \operatorname{tg}\alpha = \varrho$.

Das Strom-Spannungsgesetz der idealen Randschicht läßt sich innerhalb der oben festgelegten Spannungsbereiche für positive U durch den Potenzansatz $I = KU^n$ darstellen. Der Strom durch den Halbleiter wird daher für positive U:

$$I = i_1 + i_2 = K(U - I/\varrho_b)^n + \varrho\,(U - I/\varrho_b),$$

wo U die Spannung an den äußeren Klemmen bedeutet. Im Flußstromgebiet ist aber $\varrho_b \gg \varrho$, so daß

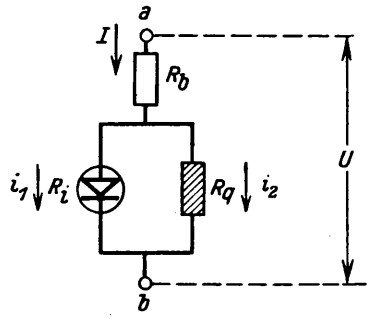


Abb. 2. Statisches Ersatzschaltbild eines Spitzendetektors.

ohne großen Fehler die Halbleiterkennlinie durch die beiden Äste:

$$\begin{aligned} I_f &= K\,U^n + \varrho\,U, && \text{(Flußstrom)} \\ I_s &= \varrho\,U && \text{(Sperrstrom)} \end{aligned} \qquad (1)$$

darstellbar ist.

Dieser Ansatz entspricht also dem angegebenen Ersatzschaltbild und liefert außerdem eine praktisch knickfreie Darstellung, wenn nur $|U| > 10^{-6}$ Volt, was im Falle der Verwendung als Frequenzmischorgan gegeben ist. Die hier angestellten Überlegungen gelten nicht mehr für den Empfangsgleichrichter, wo $|U| = 10^{-8}$ Volt und kleiner ist. Diese Aussteuerung ist aber so gering, daß dann der Halbleiter rauschmäßig das Verhalten eines Widerstandes bei Zimmertemperatur (300° K) zeigt. Man setzt dann einfach für das Rauschen des in der Taylor-Entwicklung um den Nullpunkt auftretenden differentiellen Widerstandes die Nyquist-Formel an.

Wir benutzen hier die analytische Form der Halbleitercharakteristik nach (1) und nicht die häufig angewandte Form

$$I = A\,(e^{\alpha U} - 1) \quad (\alpha = e/kT = 40\,\mathrm{V}^{-1}), \qquad (1a)$$

die aus der Integration der Stromdichtegleichung nach der Schottkyschen Diffusionstheorie unter Annahme verschwindender Raumladung und für Stromnull folgt[8].

Die Übereinstimmung mit gemessenen Kennlinien ist schlecht. Es werden z. B. nur α-Werte zwischen 5 und 35 gefunden[9]. Im Sperrgebiet ist die Diskrepanz besonders groß. Dort müßte nach (1a) eine Annäherung an $I = A$ erfolgen (A proportional: $e^{-e\Phi_0/kT_0}$, wo $e\Phi_0$ = Kontakt-Potential-Differenz).

In Wirklichkeit ist für $U = 1$ Volt: $I \approx 10$ Amp. und mehr, denn auch im Sperrgebiet wachsen die Ströme. Bei der geringen Dicke der Sperrschichten der Spitzendetektoren ($\sim 10^{-6}$ cm) ist die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie fragwürdig, da die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger größer als die Sperrschichtdicke ist. Man müßte die von H. A. Bethe[10] vorgeschlagenen Korrekturen einführen, die Bildkraft, Tunneleffekt und insbesondere die Fluktuationen der Raumladungsverteilung einbeziehen. Unter Berücksichtigung lediglich der beiden ersten Einflüsse durch Einführung eines Faktors β für die Senkung der Arbeitsfunktion (Austrittsarbeit) ergibt sich die Form:

$$I = A\left[e^{\frac{e\beta U}{kT}} + e^{-\frac{e(1-\beta)U}{kT}}\right], \qquad (1b)$$

wobei I = Strom, U = Spannung an der Randschicht, k = Boltzmannsche Konstante, T = abs. Temperatur bedeuten.

Sie ist für die weitere analytische Behandlung ungeeignet, weil sich aus dieser Form in praktischen Fällen die Kennlinienkonstanten nicht so rasch ermitteln lassen, was insbesondere für die vollständige Form, unter Berücksichtigung der variablen Raumladungsverteilung, gilt. Ferner zeigt sich bei der Behandlung der Rauschprobleme, daß eine Auftrennung in zwei Äste von Nutzen ist. Denn da das Rauschen für beide Äste durch einen positiven Rauschstrom darzustellen ist, während der Detektorstrom im einen Falle positiv, im anderen negativ ist, vermeidet man durch getrennte Integration über die Äste Vorzeichendiskussionen.

Die Gültigkeit von (1) wurde an zahlreichen Detektoren geprüft. Man zieht an den verlänger-

[8] Vgl. auch Mott u. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, S. 172. Clarendon Press, Oxford 1946.

[9] Torrey-Whitmer[5], S. 84.

[10] H. A. Bethe, Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers. RL-Report No. 43—12, Nov. 23 [1942]; vgl. auch E. Courant, Cornell Univ. Report, Contract OE Msr—429, May 17 [1943].

ten Flußstromast die Tangente (oder besser Asymptote, da sich der Flußstromast mehr und mehr einer Geraden nähert), zu ihr die Parallele durch den Nullpunkt und subtrahiert die hierdurch gegebenen Spannungswerte von der gemessenen Kennlinie. Dann ersetzt man in der angegebenen Weise den Schwanzstromanteil durch eine Widerstandsgerade, subtrahiert diesmal die Stromwerte und erhält so das Bild der spezifischen Charakteristik, die stets sehr genau das KU^n-Gesetz befolgt, wobei wie im Glühkathoden-Röhren-Fall die doppelt logarithmische Darstellung der Gleichung: $\log I = n \log U + \log K$ auf ein lineares Gesetz führt, so daß unmittelbar die Konstanten K und n entnommen werden können. Da ϱ_b im allgemeinen ein sehr großer Leitwert ist, besteht die Aufgabe der Analyse einer gegebenen Detektorkennlinie vorwiegend in einer Ermittlung von ϱ. Dadurch kann der Leistungsverlust außerhalb der eigentlichen Randschicht abgeschätzt werden.

Nicht berücksichtigt werden hier vorläufig die bei höchsten Frequenzen auftretenden Impedanzen und Transformationen.

Methode zur Berechnung des mittleren Rauschspannungsquadrates

Um bei der Ableitung des mittleren Rauschspannungsquadrates des Halbleiters möglichst wenig Voraussetzungen einführen zu müssen, stellen wir den Halbleiter zunächst durch sein Ersatzschaltbild in der einfachen Form der Abb. 3 dar. Es wird hierin angenommen, daß die ideale Sperrschicht mit der Steilheit S in Serie mit einem Spannungsschwankungsgenerator liegt, der das mittlere Rauschspannungsquadrat $\overline{u_r^2}$ liefert. Das gleiche gilt für R_q, dem ein Schwankungsgenerator $\overline{u_q^2}$ zugeordnet ist. Hierzu kommt, um das Frequenzverhalten zu charakterisieren, die Gesamtkapazität des Systems, die infolge der verschwindenden Größe von R_b parallel gelegt gedacht werden kann.

Eine eventuell in Serie liegende, induktive Größe würde am Prinzip der Rechnung nichts ändern. Sie soll hier, der Einfachheit halber und weil im cm- und mm-Wellengebiet noch weitere Komplikationen hinzutreten, kurzgeschlossen gedacht werden.

Eine zu den angegebenen Spannungsgeneratoren äquivalente Einströmung liefert ein Stromgenerator I, der parallel an die Halbleiter-Klemmen gelegt gedacht wird. Betrachtet wird nun die Spannung an den Klemmen a—b.

Wir wollen zunächst über die Art der Rauschquellen in der Sperrschicht keine Annahmen machen und auf der Basis ganz allgemeiner Voraussetzungen das mittlere Rauschspannungsquadrat aus der Fourier-Transformierten $S(j\omega)$ einer Schwankungsgröße $s(t)$ berechnen ($\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz; t = Zeit).

Die allgemeinen Voraussetzungen sind[11]: Die Schwankungen sollen überlagerte Einzelakte oder Ereignisse sein, die über die Zeit t statistisch verteilt sind. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Elementaraktes innerhalb der Zeitspanne dt sei $\lambda(t)\,dt$.

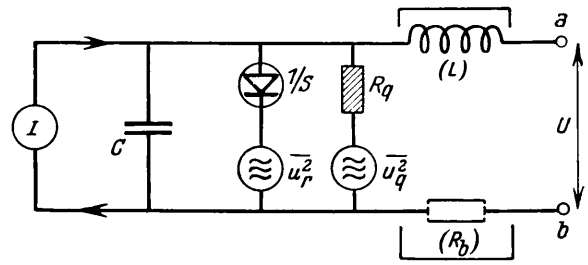


Abb. 3. Ersatzschaltbild des Halbleiters mit inneren Rauschquellen.

λ soll nun hier von der Art der Elementarakte, nicht jedoch von ihrer Vorgeschichte abhängen (keine Korrelation). Im speziellen wird $\lambda = \text{const}$ angenommen. Ist nun z. B. y die apparativ meßbare Größe, verursacht durch ein Ereignis, das der Zeit t zugeordnet ist, so ist y eine Zeitfunktion $s(t)$, wenn unter t die Zeit seit Ablauf, oder, bei unendlich kurzer Dauer des Ereignisses, seit Beginn desselben verstanden wird. An weiteren Voraussetzungen zählen wir auf: Additivität der Ereignisse. Man kann zeigen, daß sich die allgemeinen Voraussetzungen der Theorie auch auf ein nichtlineares Schaltelement der vorliegenden Form anwenden lassen, wenn differentielle Stücke der Kennlinie eingeführt werden, da sich die Rauscheinströmungen der differentiellen Innenwiderstände superponieren. Ferner: Selektivität des Systems, d. h.:

$$s(t) \to 0 \quad \text{für} \quad t \to \infty .$$

Nun hat man es bei Messungen von Rauschgrößen stets mit arithmetischen Mittelwerten y oder $\overline{y^2}$ zu tun. Das Intervall, das alle möglichen Werte der stochastischen Variablen $s(t)$ umfassen soll, kann endlich oder unendlich sein. Es ist hier sinnvoll, die Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken und so jedes beliebige vorgegebene Intervall a—b (Selektion)

[11] Campbell u. Francis, Instn. electr. Engr. **93**, 3 [1946].

zu umfassen[12]. Dabei ist dann nur zu definieren, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte $\lambda(t)$ außerhalb a—b identisch Null ist. Für kontinuierliche Variable ist die mathematische Erwartung definiert als

$$\overline{y(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t-t')\,\lambda(t')\,dt'. \tag{2}$$

Da im vorliegenden Falle $t-t'$ nur einen positiven Wertevorrat hat und $\lambda(t)$ von t unabhängig als konstant betrachtet wird, ist:

$$\bar{y} = \lambda \int_{0}^{\infty} s(t)\,dt. \tag{3}$$

Eine für die Messung wichtige Größe ist die Abweichung vom Mittelwert (Standardabweichung). Vgl. Anm. 13.

Der Mittelwert hiervon ist identisch gleich Null, jedoch nicht der Mittelwert des Quadrates, die eigentliche Rauschamplitude:

$$\overline{(y-\bar{y})^2} = \overline{y^2} - (\bar{y})^2.$$

Nun ist im vorliegenden Falle $\bar{y} = 0$, daher wird

$$\overline{(y-\bar{y})^2} = \lambda \int_{0}^{\infty} [s(t)]^2\,dt. \tag{4}$$

Für die Darstellung von $s(t)$ machen wir uns die Tatsache zunutze, daß die Schwankungsimpulse kurze elektrische Stöße sind, durch die unser Kreis angeregt wird. Da $s(t)$ das Verhalten unseres Systems auf solche Stöße repräsentiert, so setzen wir hierfür den allgemeinen Ausdruck einer gedämpften Schwingung an:

$$s(t) = \sum_{n} A_n \cos(\omega_n t + \varphi_n)\, e^{-a_n t}.$$

Wir können daher auch für $s(t)$ die Fourier-Darstellung

$$s(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} S(j\omega)\, e^{j\omega t}\,d\omega \tag{5}$$

wählen. Kennen wir nun noch die Fourier-Transformierte $S(j\omega)$ unseres Systems, so können wir $s(t)$ und nach Gl. (4) das mittlere Schwankungsquadrat unseres Netzwerks ermitteln. Für die Fourier-Transformierte nach Gl. (5) gilt allgemein[13]:

$$S(j\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} s(t)\, e^{-j\omega t}\,dt. \tag{6}$$

Wir denken uns nun unser System durch einen Rauschgenerator beaufschlagt. Der Generator soll die Stromschwankungsamplitude x liefern. Uns interessiert der Fall, daß der Generator zur Zeit $t = 0$ plötzlich den Wert x_0 liefert, der nach einer sehr kurzen Zeitdauer τ wieder auf Null sinkt.

Wir setzen $x = x_0 \tau \Lambda(t)$, wo $\int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda\,dt = 1$, also $\Lambda = 1/\tau$ für $0 < t < \tau$. Schreibt man die Stoßfunktion in Form eines Fourier-Integrals

$$\Lambda(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(j\omega)\, e^{j\omega t}\,d\omega, \tag{7}$$

so wird die Fourier-Transformierte der einzelnen Intensitätskomponenten:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} F(j\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(t)\, e^{-j\omega t}\,dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \tag{8}$$

wenn $\omega\tau \ll 1$.

Die Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf die einzelnen Komponenten der Fourier-Zerlegung ergibt als Spannung eines einzelnen Impulses

$$\begin{aligned} s(t) &= x_0 \tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(j\omega)}{\sqrt{2\pi}}\, \Phi(j\omega)\, e^{j\omega t}\,d\omega \\ &= \frac{x_0 \tau}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(j\omega)\, e^{j\omega t}\,d\omega, \end{aligned} \tag{9}$$

wenn $\Phi(j\omega)$ die Querimpedanz des Netzwerkes bedeutet.

Der Vergleich mit (5) zeigt, daß die Fourier-Transformierte die Form hat:

$$S(j\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} x_0 \tau\, \Phi(j\omega), \tag{10}$$

die wir im folgenden benutzen.

Berechnung des Rauschspannungsquadrates

Das uns interessierende mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{(y-\bar{y})^2} = \lambda S_r, \tag{11}$$

[12] Uspensky, Mathematical Probability, S. 239 ff., McGraw-Hill-Book Co., New York 1937.

[13] Zernike, Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik. Hb. der Physik, III, S. 438.

[14] Doetsch, Laplace-Transformation. Springer-Verlag 1937.

wo $S_r = \int_0^\infty [s(t)]^2 dt$, kann nun einfach ermittelt werden, wenn man beachtet, daß:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} [s(t)]^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |S(j\omega)|^2 d\omega . \qquad (12)$$

Da $s(t) = 0$ für $t < 0$ und ferner S auf der rechten Seite der Gl. (12) eine gerade Funktion von ω ist, kann man mit Gl. (4) und Gl. (11) setzen:

$$S = S_r = 2 \int_0^\infty |S(j\omega)|^2 d\omega . \qquad (13)$$

Da wir, wie oben angegeben, momentane Stromstöße annehmen, so können wir von Gl. (10) Gebrauch machen. Momentan heißt hier eine Zeitspanne $2\pi/\omega_m$, wo ω_m der größte Wert von ω ist, für den die Querimpedanz $\Phi(j\omega)$ merklich von Null verschieden ist. Über die Art der Schwankung in unseren Schaltelementen sagen wir nichts weiter aus, als daß sie durch Stromquellen darstellbar ist, die in kurzen Zeitintervallen τ_r mit der Amplitude i_r und der mittleren Häufigkeit λ_r pro Zeiteinheit auftreten. Nach Gl. (10) und (11) ist dann:

$$S_r = \frac{1}{\pi} i_r^2 \tau_r^2 \int_0^\infty |\Phi(j\omega)|^2 d\omega . \qquad (14)$$

Da die Stromschwankungs-Generatoren statistisch ungeordnet wirken sollen, besteht keine Korrelation, und das mittlere Schwankungsquadrat ist einfach:

$$\overline{(y-\bar{y})^2} = \overline{u^2} = \frac{1}{\pi} \sum_r \lambda_r i_r^2 \tau_r^2 \int_0^\infty |\Phi(j\omega)|^2 d\omega . \qquad (15)$$

Nun nehmen wir gemäß dem Ersatzschema (Abb. 3) an, daß

$$\Phi(j\omega) = \frac{R_q}{1 + R_q(S + j\omega C)} = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C} , \qquad (16)$$

wo $R_p = R_q/(I + S R_q)$.

Dann ist das Rauschspannungsquadrat:

$$\overline{(y-\bar{y})^2} = \overline{u^2} = \frac{1}{\pi} \sum_r \lambda_r i_r^2 \tau_r^2 \int_0^\infty \frac{R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} d\omega \qquad (17)$$

$$= \sum_r \lambda_r i_r^2 \tau_r^2 \frac{R_p}{2C} .$$

Der Kreis, den wir zugrunde legen, ist nun ein System mit einem Freiheitsgrad, das bei thermischem Gleichgewicht und der Temperatur T eine mittlere Energie $1/2\,kT$ (k = Boltzmannsche Konstante) besitzt. Diese mittlere Energie beträgt $1/2\,C\,\overline{u^2}$. Nun müssen wir im vorliegenden Fall jedem der in R_p enthaltenen Widerstände eine andere Rauschtemperatur zuordnen. Um dennoch die Betrachtung in einfacher Weise durchführen zu können, empfiehlt es sich, dem Widerstand R_q, der Zimmertemperatur ($T_0 = 300\,°\,K$) habe, einen solchen Temperaturfaktor zuzuordnen, daß er dadurch ein Äquivalent für die Rauscheinströmung beider Widerstände liefert. Das ergibt sich leicht aus der Berechnung des Rauschspannungsquadrates zweier parallel geschalteter Widerstände R_1 und R_2 der Temperaturen T_1 bzw. T_2. Aus dem allgemeinen Ausdruck für das Rauschspannungsquadrat an einem Widerstandsnetzwerk:

$$\overline{u^2} = \int_0^\infty Z_{ab}^2\, 4k \sum_x \frac{R_x T_x}{Z_{ax}^2} df$$

(wo Z_{ab} = Impedanz des Netzwerks an den Ausgangsklemmen a—b; Z_{ax} = Übertragungsimpedanz des Generators $\overline{u^2}$ in Serie mit R_x, bezogen auf die Klemmen a—b; R_x und T_x = Widerstand bzw. Temperatur des x-ten Elementes des Netzwerkes; $f = \omega/2\pi$ = Frequenz), erhält man in diesem Falle:

$$\overline{u^2} = 4k \int_0^\infty df\,(T_1/R_1 + T_2/R_2) \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 ,$$

oder

$$\overline{u^2} = 4k \int_0^\infty df\, R_1 T_1 \left\{\frac{1 + T_2/T_1 \cdot R_1/R_2}{(1 + R_1/R_2)^2}\right\} . \qquad (18)$$

Der dimensionslose Faktor $\zeta = (1 + T_2 R_1/T_1 R_2)/(1 + R_1/R_2)^2$ kann als der Temperatur T_1 zugeordnet aufgefaßt werden, so daß ζT_1 die neue Rauschtemperatur des alten Widerstandes für den Fall der Zuschaltung des Widerstandes R_2 der Temperatur T_2 ist.

Im vorliegenden Fall ist also die resultierende Temperatur:

$$T = (1 + p R_q S)/(1 + R_q S)^2 T_0 = \zeta T_0 ,$$

wo $p = T/T_0$; T = Rauschtemperatur der idealen (spezifischen oder isolierten) Randschicht. Dem-

gemäß ergibt sich für die mittlere Energie:

$$\frac{1}{2} k \zeta T_0 . \qquad (19)$$

Dann ist, wie aus (18) hervorgeht, als Widerstandswert nur R_q einzusetzen, auf den sich die neue Temperatur bezieht.

Aus Gl. (17) folgt nun:

$$\frac{1}{2} C \sum_r \lambda_r i_r^2 \tau_r^2 R_q / 2 C = \frac{1}{2} k \zeta T_0 , \qquad (20)$$

$$\sum_r \lambda_r i_r^2 \tau_r^2 = 2 k \zeta T_0 / R_q . \qquad (21)$$

Nach Gl. (15) kann man nun wieder die Rauschspannung finden, die vom Widerstand R_q der Temperatur ζT_0 bzw. von der Widerstandskombination (Abb. 3) an ein äußeres Klemmenpaar gebracht werden kann. Betrachten wir die Rauschquellen als Spannungsgeneratoren, so ist:

$$\overline{u^2} = \overline{(y-\bar{y})^2} = 4 k \zeta T_0 R_q \int_0^\infty |G|^2 df , \qquad (22)$$

wo G das Spannungsübersetzungsverhältnis von den Klemmen des Generators in Serie mit dem Widerstand zu den Außenklemmen bedeutet, das hier gleich 1 gesetzt wird. Es gilt daher:

$$\overline{u^2} = 4 k \frac{1 + p R_q S}{(1 + R_q S)^2} T_0 R_q \int_{f_1}^{f_2} df , \qquad (23)$$

entsprechend der Nyquistschen Formel[15].

R_q hat konstanten Wert für alle Spannungen, S ist die Steilheit im Arbeitspunkt $S = \partial i_1 / \partial U$. Bei Anlegung einer Wechselspannung ist der Mittelwert der differentiellen Steilheiten zu benutzen:

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_n (\partial i_{1n} / \partial U_n) .$$

Rauschtemperatur der Randschicht und Rauschgesetz

Bisher haben wir über die Beschaffenheit der Rauschquelle $\overline{u_r^2}$ der Randschicht keine Aussage gemacht. Wir haben ihr nur vergleichsweise zu R_q die um den Faktor p geänderte Temperatur $p T_0$ zuerteilt. Jetzt wollen wir auf Grund der Analogie Diode-Randschicht den Rauschfaktor p genauer bestimmen. Rauschmessungen an Spitzendetektoren liegen bereits in großem Umfange vor[5, 7, 9, 16–20].

Wir beschränken unsere Betrachtung auf Ergebnisse, die bei Frequenzen von 10^7 bis $6 \cdot 10^7$ Hz gefunden wurden, weil in diesem Intervall die Zwischenfrequenz der meisten Mischanordnungen mit Kristalldioden liegt, und lassen alle niederfrequenten Störerscheinungen außer Betracht[21].

Bei diesen Messungen wurde entweder das Halbleiterrauschen mit dem Rauschen einer im Sättigungsgebiet arbeitenden Diode verglichen, oder es wurde, was umständlicher ist, eine Spannungsmessung durchgeführt. Um diese Messungen einheitlich zu beurteilen, betrachten wir die Größe $p = T/T_0$ des Halbleiters, die man aus allen Ergebnissen leicht entnehmen kann. Im großen und ganzen ist der Verlauf entlang der statischen Charakteristik bei allen Halbleitern folgender: Im Nullpunkt, d. h. ohne Stromzufluß, rauscht der Halbleiter mit Raumtemperatur $T = T_0$. Dort ist also $p = 1$, und das Rauschen läßt sich durch die Nyquist-Formel ausdrücken:

$$\overline{u^2} = 4 k T_0 R_q \Delta f ,$$

wobei als R_q der differentielle Widerstand $\partial U / \partial I$ im Nullpunkt einzusetzen ist. Je weiter man sich vom Nullpunkt entfernt, desto größer wird p. Das Anwachsen ist im Sperrgebiet stärker als im Flußgebiet. Und zwar zeigen die Rauschmessungen, daß das Anwachsen von p im Bereich kleiner Spannungen (unterhalb 0,1 Volt) so ist, als ob dem konstant rauschenden Widerstand R_q eine Diode (die spezifische Randschicht) parallel geschaltet sei. Die selbstverständlich vorhandenen Schicht- und Materialunterschiede verdecken die Gesetzmäßigkeit im großen nicht. So zeigt z. B. Germanium gegenüber Silicium geringeres Hervortreten des Diodenrauschens.

Eine Rauschmessung kann aus naheliegenden Gründen nur für ein begrenztes Frequenzintervall erfolgen. Am Verstärker liegt die resultierende

[15] H. Nyquist, Physic. Rev. **32**, 110 [1928].
[16] H. Q. North, J. appl. Physics II/1946.
[17] W. E. Stephens, Crystal Detectors, Electronics, July 1946.
[18] Kroebel, Protokoll Br. B-Nr. 906/44 gkdos, B.H.F. Abt. 2/IB. Ferner siehe Literaturverzeichnis in Anm. 7 u. 9.
[19] S. Roberts, Proc. I.R.E. **1947**, 257.
[20] P. H. Miller, Proc. I.R.E. **1947**, 244.
[21] Diese behandelt z. B. McFarlane, Proc. physic. Soc. **59**, 333 [1947].

Rauschspannung der beiden Rauschquellen R_d, Detektorinnenwiderstand, und R_k, Kreiswiderstand. Dabei zerfällt R_d in R_q und R_i. Das resultierende Rauschspannungsquadrat einer solchen Anordnung ist bekanntlich:

$$\overline{u^2} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{\sum_0^n \overline{i_n^2}}{(\sum_0^n 1/R_n)^2}\, df. \tag{24}$$

Hier also:

$$u^2 = 4\,k\,T_0\,\Delta f\,(1/R_k + 1/R_q + p/R_i) \cdot [R_k\,R_q\,R_i/(R_q\,R_i + R_k\,R_i + R_k\,R_q)]^2. \tag{25}$$

Bei einer Rauschmessung wird nun, was für unsere Ableitung wesentlich ist, das hierin enthaltene Rauschstromquadrat $\overline{i^2}$ ersetzt durch $2\,e\,I_s\,\Delta f$, das Schrotrauschen der gesättigten Diode. Da $e = 1{,}59\cdot 10^{-19}$ Coul., $kT_0 = 4\cdot 10^{-21}$ Watt sec und I_s = Sättigungsstrom, so folgt:

$$p = 20\,I_s\,\frac{\partial U}{\partial i_1} - \frac{\partial U/\partial i_1}{R_k} - \frac{\partial U/\partial i_1}{R_q}. \tag{26}$$

Wenn man den Halbleiter (Detektor) als Ganzes betrachtet, so setzt man anstatt R_i ein: $R_d = R_i \,||\, R_q$ bzw.

$$R_d = \frac{\partial U/\partial i_1 \cdot R_q}{\partial U/\partial i_1 + R_q}.$$

Dann kommt das letzte Glied von Gl. (26) in Fortfall.

Häufig gibt man an Stelle von p den „äquivalenten Rauschwiderstand" des Detektors an. Der einfache Zusammenhang ist

$$R_{ä} = p\,R_d = 20\,I_s\,R_d^2 - R_d^2/R_k \tag{27}$$

für den ganzen Detektor. — Für die Randschicht allein ist nach (26)

$$R_{ä} = 20\,I_s\left(\frac{\partial U}{\partial i_1}\right)^2 - \left(\frac{1}{R_k} + \frac{1}{R_q}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial i_1}\right)^2. \tag{28}$$

Drückt man den Sättigungsstrom durch die meßbare Rauschspannung aus:

$$\overline{i_s^2} = \overline{u^2}\Big/\left(\frac{R_k\,R_d}{R_k + R_d}\right)^2 \tag{29}$$

und führt $i_s = 4\,k\,T\,\Delta f$ an Stelle von $20\,I_s$ in Gl. (27) ein, so ergibt sich eine andere Auswertungsgleichung:

$$R_{ä} = \frac{\overline{u^2}}{4\,k\,T_0\,\Delta f}\,(1/R_k + 1/R_d)^2\,R_d^2 - R_d^2/R_k. \tag{30}$$

Wenn man unter Berücksichtigung der nach diesem Verfahren gemessenen statistischen Schwankungen der Halbleiter ein allgemein gültiges Rauschgesetz aufstellen will, so muß man nach den vorangegangenen Überlegungen den Rauschanteil der Randschicht mit dem Innenwiderstand R_q ansetzen, und zwar mit p-fach erhöhter Temperatur:

$$\overline{i^2} = 4\,k\,p\,T_0\,1/R_q \int_0^\infty df = 2\,e\,(|I| - U/R_q)\,F^2 \int_0^\infty df, \tag{31}$$

wo F^2 den Schwächungsfaktor (Raumladungsmaß) bezeichnet. Für $R_b \approx 0$ ist nach Abb. 2: $I - U/R_q = i_1$. Da:

$$U = \sqrt{\overline{u_q^2}} = \sqrt{4\,k\,T_0\,R_q \int_{f_1}^{f_2} df} \tag{32}$$

(Nyquist), so folgt aus (31)

$$p = \frac{2\,e\,(|I| - \frac{1}{R_q}\sqrt{4\,k\,T_0\,R_q\,\Delta f})\,F^2 \int_0^\infty df}{4\,k\,T_0\,\frac{1}{R_q}\int_0^\infty df}, \tag{33}$$

oder:

$$p = 20\,(|I|R_q - \sqrt{4\,k\,T_0\,R_q\,\Delta f})\,F^2. \tag{34}$$

Der Faktor 20 enthält die Dimension:

$$\text{Amp sec/Watt sec} = I/\text{Volt}.$$

Damit ist p, wie gefordert, ein Skalar.

Für das Schwankungsspannungsquadrat des Halbleiters ergibt sich endlich gemäß Gl. (23) nach Einsetzen des Rauschfaktors der spezifischen Randschicht:

$$\overline{u^2} = 4\,k\,\frac{1 + 20\,(|I|\,R_q - \sqrt{4\,k\,T_0\,R_q\,\Delta f})\,F^2\,R_q\,S}{(1 + S\,R_q)^2} \cdot T_0\,R_q \int_{f_1}^{f_2} df, \tag{35}$$

eine der Nyquist-Formel verwandte Form, wenn man den Bruch-Ausdruck als Rauschfaktor zur Temperatur T_0 auffaßt. Bei Verwendung dieser Gleichung in der praktischen Meßtechnik kann man

$$\sqrt{4\,k\,T_0\,R_q\,\Delta f}$$

gegen $I\,R_q$ vernachlässigen.

Für die praktischen Bedürfnisse genügt auch eine Darstellung, bei der nur der gesamte Halb-

leiterwiderstand: $R_d = R_q R_i/(R_q + R_i)$ mit $R_i = I/S = \partial U/\partial i_1$ berücksichtigt wird. Das ergibt eine gute Näherung, da in Nullpunkts-Nähe $R_d \approx R_q$ ist ($R_i > R_q$) und dort ja auch gerade nur das Nyquist-Rauschen maßgebend ist, während bei weiterer Aussteuerung $R_i \ll R_q$. Dort überwiegt aber dann der Schrotrausch-Anteil. Man erhält so durch Vergleich von

$$\overline{i^2} = 4\,k\,T_0 \frac{1}{R_d} \int df + 2\,e\,I\,F^2 \int df$$

mit

$$\overline{i^2} = 4\,k\,p\,T_0 \frac{1}{R_d} \int df$$

den Ausdruck:

$$p = 1 + 20\,|I|\,R_d\,F^2, \qquad (36)$$

der auch bis in das Gebiet des „Extra-Noise" (s. weiter unten) eine brauchbare Darstellung für den Rauschtemperaturverlauf gibt. Da er ferner nur Größen enthält, die aus der Kennlinie des Halbleiters entnehmbar sind, ist er gut für die analytische Behandlung der Probleme bei Beaufschlagung mit hochfrequenten Wechselspannungen geeignet. Insbesondere läßt sich hieraus leicht die integrale Rauschfunktion bei der Frequenzmischung, also der Verwendung des Kristallgleichrichters als Mischorgan, errechnen, was einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben muß.

Der Faktor F^2 kann in Analogie zum Dioden-Fall als Raumladungsmaß gedeutet werden. Man kann nun die Rauschfunktion in drei wesentliche Gebiete einteilen. Zunächst in unmittelbarer Nähe des Nullpunktes das Gebiet des thermischen Rauschens, $p = 1$. In einem sehr beschränkten Gebiet, bis zu wenigen Millivolt Aussteuerung, scheint $F^2 < 1$ zu sein, um dann bis zu für den Halbleiter beträchtlichen Spannungswerten ($^1/_{10}$ bis $^1/_2$ Volt) auf 1 anzuwachsen. Das heißt, daß Sättigung vorliegt. Dieser Zustand ist offenbar im Halbleiter schon bei sehr geringen äußeren Spannungen erreicht, da die Randschicht infolge ihrer geringen Ausdehnung ($10^{-5} \div 10^{-6}$ cm) leicht Feldstärken aufzubauen gestattet, die zu einer Überwindung der Austrittsarbeit zwischen der Fermi-Kante des Metalls und dem Energieniveau im Halbleiter genügen.

Als drittes Gebiet müssen wir den Teil mit $F^2 > 1$ bezeichnen. Es hat Sinn, diesen Teil mit „Extra-Noise" zu bezeichnen. (In der neueren Literatur[16,17] wurde mit diesem Ausdruck alles oberhalb des rein thermischen Nullpunktsrauschens bezeichnet.)

Wenn man gemessene Rauschkurven analysiert, so zeigt sich, daß F^2 in diesem Gebiet eine Funktion $F^2(U)$ bzw. $F^2(I)$ ist. Und zwar findet man ein mit der Spannung exponentielles Anwachsen des Rauschfaktors:

$$F^2 \approx U^c, \quad \text{also}$$
$$p = 1 + 20\,|I|\,R_d\,|U|^c \approx 1 + 20\,|U|^{c+1}, \qquad (37)$$

und zwar ist c erstaunlicherweise, wie im Falle des durch Reflexion erhöhten Diodenrauschens, 0,6 bis 0,8 (vgl. Anm. 7). Nach Überlegungen von Bethe[10] unterliegt die Raumladung in der Randschicht starken Fluktuationen. Denn für eine mittlere Störstellen-Dichte bzw. Donator-Dichte von $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ findet man 5 Ladungsträger im Randschichtkubus mit der Seitenlänge 10^{-6} cm. Es ist also begreiflich, daß $F^2 \approx 1$ im Mindestfalle bei Stromfluß.

Ist nun $F^2 \gg 1$, so muß man dies außerordentlichen Rauschquellen zuerteilen, deren Entstehen folgendermaßen gedeutet werden kann: Es läßt sich zeigen, daß das Stromenge-Gebiet eines Spitzendetektors schon bei Strömen von $^1/_{10}$ mA Erwärmungen bis auf 500 °K (200 °C) erfährt[22]. Bei dieser Temperatur befindet man sich aber z. B. beim Germanium schon im Gebiet der Eigenhalbleitung („Intrinsic Semiconduction" = starker Abfall des spezif. Widerstandes.) In diesem Zustand höherer Elektronenemission ist eine Vergrößerung der statistischen Schwankungen durch Rückwirkungen der Störstellen zu erklären, die durch Elektroneneinfang und Abgabe zu einer weiteren Erhöhung von F^2 beitragen. Es sei noch erwähnt, daß die hier gegebene Darstellung (34) nicht im Widerspruch zum ersten Hauptsatz steht, da sich der Spitzendetektor bei Stromdurchgang nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

[22] R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte. Julius Springer, Berlin 1941.

Hrn. Dr. H. Welker danke ich für anregende Diskussionen.

Über das Verhalten von Phosphoren und Photoleitern in hohen elektrischen Feldern

Von Erich Krautz

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **4a**, 284—296 [1949]; eingegangen am 27. November 1948)

Durch die Herstellung von Phosphorrasterzellen mit Elektrodenabständen von 10 μ und darunter ist es gelungen, die von B. Gudden, R. W. Pohl und F. Schmidt gefundenen „Feldausleuchteffekte" bei Phosphoren, die bei der Einwirkung hoher elektrischer Felder auftreten, so intensitätsstark zu erhalten, daß der zeitliche Verlauf der Lichtemission genau registriert und ausgewertet werden konnte. Diese Feldeffekte sind nicht nur auf einige wenige ausgezeichnete Sulfid- und Selenidphosphore beschränkt, sondern konnten an über 250 bisher untersuchten „Kristallphosphoren" mit Photoleitung nachgewiesen werden. Diese Feldlumineszenzeffekte sind besonders gut bei den Sulfid-Selenid-Mischphosphoren des Zinks und Cadmiums ausgeprägt, aber auch nachleuchtende photoleitende Silikatphosphore weisen diese Effekte auf. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenz bei kurzzeitiger Einwirkung hoher elektrischer Felder läßt sich bei den untersuchten Sulfid-Selenid-Mischphosphoren am besten durch ein hyperbolisches Gesetz beschreiben, es liegt somit ein behinderter bimolekularer Reaktionsmechanismus der Rekombination vor. Die Abklingung des Phosphors bei Einwirkung hoher elektrischer Feldstärken nach Überschreiten des Intensitätsmaximums erfolgt in 10^{-2} bis 10^{-3} sec auf unter 5% der erreichten maximalen Ausleuchtintensität. Der Feldlumineszenzeffekt bei Feldabschaltung weist wesentlich geringere Intensität auf und zeichnet sich durch langsamere Anklingung und noch langsamere Abklingung aus. In diesem Fall erfolgt der Intensitätsabfall erst nach etwa 10^{-2} sec auf unter 10% des erzielten Intensitätsmaximums. Der Exponent α der Abklingfunktion liegt für die untersuchten Sulfide, Selenide und deren Mischkristalle im beobachteten Feldstärkebereich von etwa 50 bis 150 kV/cm bei 77° abs zwischen 0,6 und 2 und ist nicht nur von der Korngröße und der Temperatur, sondern auch von der wirksamen Feldstärke abhängig. Durch wiederholte Feldanlegung gleicher Feldstärke an den Phosphor wird nicht die gesamte, durch vorausgegangene UV-Belichtung erzeugte Lichtsumme des Phosphors ausgetrieben, wie nachträgliches Phosphoreszenzleuchten bei anschließender Erwärmung des Phosphors beweist. Daher erscheint es unzweckmäßig, bei den untersuchten Feldlumineszenzeffekten von einer „Feldausleuchtung" im eigentlichen Sinne zu sprechen. — Die neue Phosphorzellenausführung gestattet außerdem, Änderungen der Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von Phosphoren und Photoleitern mit einfachen Meßbrücken statt komplizierten Überlagerungsmeßsendern zu messen. Als neue Photoleiter werden aufgefunden Indiumsulfid, Indiumselenid, Germaniumdisulfid und Germaniumdiselenid. Die angegebene Demonstrationsanordnung erlaubt, die bisher nur schwachen Lumineszenz- und Photoeffekte einem größeren Kreise leicht vorzuführen.

Mit der Einwirkung hoher elektrischer Felder auf das Phosphoreszenzleuchten haben sich als erste Gudden und Pohl[1] befaßt. Von der grundlegenden Vorstellung Lenards[2] über den Mechanismus des Phosphoreszenzleuchtens ausgehend, hatten sie gefolgert, daß z. B. Ausleuchtung und Tilgung der im Phosphor bei vorausgegangener Anregung aufgespeicherten Lichtsumme nicht nur durch Erwärmung oder Bestrahlung mit ultrarotem Licht, sondern auch durch die Einwirkung hoher elektrischer Feldstärken erzielbar sein müßte. Durch Versuche mit Zinksulfid-Phosphoren, die als Zusätze Mangan, Kupfer oder Uran enthielten, gelang es ihnen in der Tat, bei Feldstärken zwischen 3 und 16 kV/cm ein Aufleuchten des abklingenden Phosphors bei Feldanlegung nachzuweisen. Der Feldausleuchteffekt war an ZnS·Mn-Phosphoren, die auch am besten UR-Ausleuchtung zeigten, besonders gut ausgeprägt. Die erzielten Lichtintensitäten der Ausleuchtblitze im untersuchten Bereich waren um so größer, je höher die angewandte Feldstärke

[1] B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **2**, 192 [1920].

[2] Ph. Lenard, Hand. d. Experimentalphysik **23**, 1. Tl. [1928].

war. Der Abklingkurve des erregten nachleuchtenden Phosphors überlagerten sich Spitzen erhöhter Leuchtintensität bei mehrmaliger Feldeinschaltung gleicher Feldstärke von etwa 10 sec Dauer.

In Fortführung dieser Arbeit steigerte Schmidt[3] den Feldausleuchtungseffekt durch Anwendung von elektrischen Feldstärken bis zu 24 kV/cm, indem er die Phosphorzelle, wie wir den Doppelkammraster-Phosphorkondensator im Anschluß an Gudden und Pohl kurz bezeichnen wollen, in evakuierten, mit Phosphorpentoxyd gefüllten Gefäßen unterbrachte und damit die Grenze des Eintretens von elektrischen Durchbruchserscheinungen heraufsetzte. Außer dem weiteren Nachweis eines Feldeffektes bei CaSe·Zn·Ca,K,Na und SrSe·Cu·Ca,K,Li brachten diese Untersuchungen das neue Ergebnis, daß auch das Erden des im Feld erregten abklingenden Phosphors bzw. das Abschalten des elektrischen Feldes ein Aufleuchten in der Phosphorzelle hervorruft. Bemerkenswerterweise wurden die neuen Feldausleuchterscheinungen nur bei sehr wenigen Erdalkalisulfidphosphoren gefunden. Auch die meisten übrigen Phosphore zeigten weder bei Einschaltung noch bei Ausschaltung des elektrischen Feldes einen Lumineszenzeffekt.

Im Anschluß an diese Arbeiten untersuchte dann Hinderer[4] mit ähnlichen experimentellen Hilfsmitteln die Abhängigkeit dieser Leuchterscheinungen von der Frequenz der angelegten Wechselspannung. Je höher deren Frequenz gewählt wurde, desto schneller nahm die Intensität der aufeinander folgenden Lichtblitze ab. Für die Dauer des Feldausleuchtungsblitzes werden unabhängig von der Zentrengröße und angewandten Feldstärke bei ZnS·Mn-Phosphoren 9 bis 10 sec angegeben. In werkstofflicher Hinsicht wurde ein schwacher Feldeffekt auch noch bei BaS·Bi·K und BaS·Cu·Li gefunden. Auch in diesen Arbeiten konnten wegen zu großer Isolationsschwierigkeiten keine höheren Feldstärken zur Anwendung gelangen. Da die Feldausleuchtungserscheinungen allgemein nur recht lichtschwach erhalten wurden, konnten auch hier für die unternommenen quantitativen Messungen nur die Mittel der subjektiven Photometrie eingesetzt werden. Damit aber wurde nur der Bereich der Abklingung für spätere Zeitabschnitte erfaßbar. Es entzog sich allen diesen Autoren daher gerade das Anfangsstadium des Feldausleuchtungsvorganges, in dem sich die Reaktion mit größter Intensität vollzieht. Dieser erste Zeitabschnitt der Feldeinwirkung ist jedoch für die Deutung der Elementarvorgänge unerläßlich.

Leuchterscheinungen bei direktem Durchgang von Elektronen durch Phosphore wurden auch schon von Güntherschulze und Gerlach[5] am Calciumwolframat und von Betz[6] an oxydierten Ventilanoden aus Aluminium untersucht, das mit verschiedenen Schwermetallen legiert war, von denen sich das Mangan als merklich intensitätssteigernd erwies. Auch andere elektrolytisch mit einer dünnen Oxydschicht lückenlos bedeckte Ventilmetalle zeigen Lumineszenz bei Elektronendurchgang unter höheren Feldstärken. So leuchten z. B. dünne Ta_2O_5-Schichten, auf Tantalelektroden in Elektrolyte eingebracht, bei Elektronendurchfluß deutlich grüngelb. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei dem SiC bekannt. In Ergänzung hierzu konnte an selbst hergestellten größeren, als Anode dienenden CdS-Kristallen ebenfalls deutliche, und zwar gelbliche, Lumineszenz beobachtet werden, dies sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei tiefen Temperaturen.

Eine wesentliche Abänderung der Untersuchungsmethoden über den Einfluß starker elektrischer Felder findet sich in neueren Arbeiten von Déchêne[7] und Destriau[8]. Déchêne beschäftigte sich besonders mit der Erscheinung der Helligkeitsverminderung stromdurchflossener Phosphore, während Destriau besonders die Feldanregung zuvor nicht erregter Phosphore in starken Wechselfeldern untersuchte. Bei den meisten Versuchen bettete er die Phosphore in Öl zwischen eine Metallplatte und eine Glimmerplatte ein, über die eine leitende, durchsichtige Elektrode unter Verwendung von Glycerin oder einem Elektrolyten angeordnet war. Auf diese Weise konnte er seine Versuche bei Wechselfeldern durchführen, deren Spitzenspannung Feldstärken von 100 bis 700 kV/cm entsprach. Gleichspannungseffekte wurden dagegen nicht beobachtet.

[3] F. Schmidt, Ann. Physik (4) **70**, 161 [1923].
[4] H. Hinderer, Ann. Physik (5) **10**, 265 [1931].
[5] A. Güntherschulze u. M. Gerlach, Z. Physik **88**, 355 [1934].
[6] H. Betz, Z. Physik **95**, 189 [1935].
[7] G. Déchêne, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 139 [1935]; J. Physique Radium Sér. VII, **IX**, 109 [1938].
[8] G. Destriau, J. Chim. Physique **34**, 117, 327, 462 [1937]; C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 891; **209**, 36—37 [1939].

Zur Begegnung vieler Einwände gegen die Einbettung des Phosphors in flüssige, nicht entgaste Medien wiederholte Destriau einige Versuche auch im Vakuum ohne Öl als Einbettungsmittel, allerdings bei merklich kleineren Feldstärken (< 100 kV/cm).

Im Anschluß an die Ergebnisse der quantenmechanischen Beschreibung der Halbleiter und Isolatoren wird nunmehr von Destriau entgegen abweichenden früheren Formulierungen zwischen der erzielten Leuchtintensität H der Elektrolumineszenz des Phosphors und der angelegten Feldstärke F die Beziehung $H = A \cdot F^2 \cdot e^{-B/F}$ und als Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzhelligkeit $H = a \cdot T^n \cdot e^{-b/T}$ mit $n < 0$ angegeben, wobei letztere Beziehung, soweit bekannt, nur im Temperaturbereich von etwa 15 ° C bis 120 ° C geprüft wurde. Innerhalb dieses Meßbereiches ergab sich experimentell, insbesondere bei verschiedenen aktivierten Zinksulfiden, deutlich zunehmende Intensität der Elektrolumineszenz mit zunehmender Feldstärke und zunehmender Temperatur. Die gleichzeitige Erhöhung der Feldstärke und Temperatur stößt indes wegen der beschränkten elektrischen Belastbarkeit der zu untersuchenden Phosphore auf erhebliche Schwierigkeiten.

Da die eigenen Versuche nicht nur die Elektrolumineszenz von zuvor nicht durch Licht erregten Phosphoren umfassen sollten, sondern sich auch auf die sogenannte Feldausleuchtung von zuvor erregten Phosphoren erstrecken sollten, und da mit zunehmender Temperatur die Lebensdauer der Anregungszustände der Phosphore rasch abnimmt und sehr bald zusätzlich störende Zersetzungsprozesse bei vielen phosphoreszierenden Verbindungen auftreten, richtete sich das Hauptaugenmerk vor allem auf die Steigerung der elektrischen Feldstärke. Diese wurde vor allem dadurch erreicht, daß eine Teilvorrichtung entwickelt wurde, die äußerst feine Doppelkammraster auch für größere Flächen herzustellen gestattet. Außerdem kamen in Erweiterung unseres Erfahrungsbereiches wesentlich tiefere Temperaturen zur Anwendung.

1. Herstellung der Elektrodenraster

Während früher Zellen geringer Elektrodenzahl und eines Elektrodenabstandes von etwa 0,5 mm und mehr benutzt worden waren, erfolgten die neuen Untersuchungen im allgemeinen mittels Doppelkammraster sehr großer Elektrodenzahl (von über 400) und mit Elektrodenabständen von nur 10 bis 15 µ und sogar noch darunter. Das Prinzip der Elektrodenanordnung der benutzten Raster zeigt Abb. 1.

Die Konzentrierung vieler Elektroden mit geringen Elektrodenabständen auf einer kleinen Kreisfläche von etwa 42 mm ∅ bringt mehrere grundlegende Vorteile. Erstens erreicht man hohe Feldstärken auch ohne hohe stabilisierte Spannungsquellen schon mit Netzspannungen. Zweitens werden recht große Lichtstärken und Lichtmengen erhalten, was sich meßtechnisch sehr günstig auswirkt. Ferner erlaubt der geringe Elektrodenabstand auch die Untersuchung verhältnismäßig feinkristalliner Werkstoffe, wie sie bei

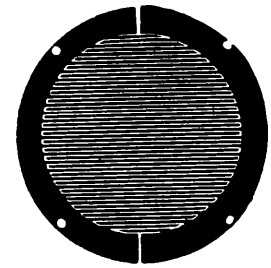


Abb. 1. Prinzip der verwendeten Elektrodenraster (10-fach kleinere Elektrodenzahl, Elektroden schwarz).

synthetisch hergestellten, hochgereinigten Phosphorpräparaten häufig vorliegen. Zudem sind nach diesem Verfahren Untersuchungen bereits mit geringsten Substanzmengen durchführbar.

Die präzise Herstellung solcher Zellen mit gleichmäßigen Elektrodenabständen unter 15 µ gelang erst nach der Entwicklung einer entsprechenden Teilvorrichtung. Die Trägerplatte mit dem zu rasternden Spiegel, der entweder durch Metallverdampfung im Hochvakuum oder durch Kathodenzerstäubung in H_2 erzeugt worden war, wurde auf einem Schlittentisch fest eingespannt. Die seitliche Verschiebung des Schlittens erfolgte durch eine Präzisionsspindel, die Hin- und Herbewegung der Graviernadel zentral über eine doppelt spitzengelagerte Halterung innerhalb eines festen Anschlagringes. Der horizontal bewegte Teil der Nadelhalterung war aus Aluminium gefertigt und mit einem verstellbaren Gegengewicht versehen, um die Teilnadel beliebigen Belastungen unterwerfen zu können. Die leicht auswechselbare Graviernadel wird zweckmäßig dem Spiegel- und Trägermetall angepaßt. Im allgemeinen wurden Graviernadeln aus Stahl oder Hartmetall verwendet. Es konnten Raster bis zu einer Größe von 240 × 240 mm bzw. 240 mm ∅ hergestellt werden.

Die mit den neuen Zellen erzielbare Leistungssteigerung erkennt man am besten an der ge-

samten Elektrodenlänge S dieses Rasters. Ist r = Radius des Kreisrasters, z = Zahl der Ritzbahnen und d = Abstand der Elektroden, so ist für $z \gg 1$ und $r \gg d$; $S = \frac{\pi}{2} r\,(z+2)$. Für die zumeist benutzten Raster war $r = 2{,}1$ cm, $z = 420$, $d = 10\,\mu$. Ein gleichwertiger Zweiplattenkondensator müßte demnach eine Plattenlänge von $S = 13{,}9$ m aufweisen.

2. Ausbildung der Phosphorkondensatorzellen

Als Träger der Metallraster und der Phosphorschicht wurden vorwiegend Glas-, Kunstglas- (Plexiglas, Trolitul usw.) oder Quarzglasplatten benutzt. Die Metallraster bestanden im allgemeinen aus Aluminium oder Platin, um Reaktionen zwischen den zu untersuchenden Stoffen und den Elektrodenmetallen

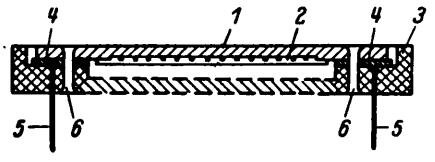


Abb 2. Querschnitt durch die Phosphorkondensatorzelle. 1 durchsichtige Trägerplatte, 2 Raster mit Phosphorschicht, 3 Grundfassung, 4 Elektrodenbleche, 5 Stromzuführungen, 6 Verschraubung oder Vernietung.

auszuschalten, wie sie gerade bei Sulfiden, Seleniden und Telluriden sonst leicht aufzutreten pflegen.

Über diese Rasterfläche wurde der zu untersuchende, verhältnismäßig kleinkristalline Phosphor unter Verwendung von in Estern gelösten Stoffen der Collodiumgruppe in dünner Schicht von im allgemeinen weniger als 0,2 mm aufgetragen, und diese Zelle im Vakuum entgast und getrocknet. Der dünne Collodiumfilm erfüllt dabei mehrere Funktionen. Er sorgt für eine feste Lagerung der Kristallite und verhindert Überschläge, da er die nicht von Kristalliten bedeckten Stellen des Rasters vollständig ausfüllt. Wird während der Trocknung der Schicht an den Raster ein Feld angelegt, so läßt sich durch Kataphorese zwischen den Rasterelektroden und den Kristalliten ein besonders enger Kontakt erreichen. Die Verwendung von Bindemitteln, wie Öl oder Fett, oder das bloße Aufstreuen der Kristallite auf das Raster erweist sich für Untersuchungen in starken elektrischen Feldern in Temperaturbädern bei tiefsten Temperaturen als ungeeignet. Bei den zumeist benutzten Zellen auf Kunststoffbasis wurden alsdann halbkreisförmige Elektrodenbleche aus 0,1 mm starkem Nickelblech mit Stromzuführungen zwischen der Rasterplatte und einer isolierenden Gegenplatte oder einem isolierenden Ring angeordnet und dann alle drei Teile miteinander eng verschraubt oder vernietet (Abb. 2). Bei nur mit kurzwelligem UV anregbaren Phosphoren, z. B. aktivierten Zinksilikaten oder Berylliumzinksilikaten, mußte infolge allzu starker Absorption der Hg-Resonanzlinie 2537 Å durch den meist als Tieftemperaturbad benutzten flüssigen Stickstoff oder die flüssige Luft die Zelle in anderer Weise ausgeführt werden. Als Träger des Rasters und der Phosphorschicht wurden hierfür zylindrisch gewölbte Quarzunterlagen benutzt, die sich dicht an das aus Quarzglas bestehende Dewargefäß anlegen ließen, so daß die Absorptionsverluste der einfallenden anregenden Strahlung klein gehalten werden konnten. Die Kontaktgebung erfolgte über mehrere, in festen Messingrahmen angeordnete Kontaktbolzen (Abb. 3).

Ist eine merkliche Absorption der erregenden oder emittierten Strahlung durch die Thermostatenflüssigkeit zu befürchten, so kann der Doppelkammraster natürlich auch direkt auf die Innenwandung des Dewargefäßes aufgebracht werden. Handelt es sich

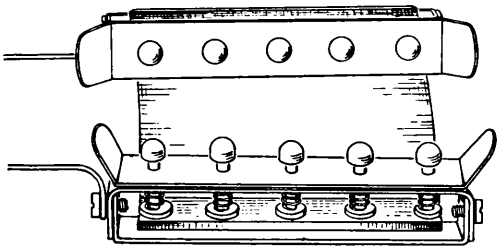


Abb. 3. Zellenausführung für nur durch kurzwelliges UV anregbare Phosphore.

um ganz kurzwellig anregbare Phosphore, so kann man natürlich auch Flußspatplatten als Träger der Raster und Phosphorschicht benutzen bzw. die Anregung der Leuchtstoffe nicht von der wirksameren Rasterseite, sondern von der Schichtseite vornehmen, wobei die Schichtdicke entsprechend gering zu bemessen ist, damit eine Vollerregung der maßgeblichen, tiefer zwischen den Elektroden sitzenden Phosphorkristallite gesichert ist.

Durch die Verringerung der Elektrodenabstände und Steigerung der Gesamtelektrodenzahl auf über 400 auf einer im Durchmesser nur etwa 45 mm großen Fläche wird eine ganz wesentliche Erhöhung der gesamten abgestrahlten Lichtmenge erreicht und damit gute objektive Photometrierung ermöglicht. Die bei der flächenhaften Ausführung der Phosphorzelle notwendigerweise herabgesetzte Tiefe der Elektroden ist nicht nachteilig, da die Eindringtiefe des erregenden Lichtes in den Phosphor gering ist. Der Ersatz der früher benutzten Cellon-Abstandsscheiben mit ihrem stark störenden Nebenschluß durch hochisolierende anorganische und organische, plattenförmige Unterlagen als Träger des Rasters und der

Phosphorschicht ist weiterhin für die Steigerungsmöglichkeit der Feldstärke von entscheidender Bedeutung. Vorteilhaft bei der neuen Zellenausführung ist auch die Vermeidung stärkerer kapazitiv parallel geschalteter, unerregter Phosphorschichten.

3. Meßanordnung

Die zur quantitativen Untersuchung der Feldeffekte benutzte Meßanordnung ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Die Phosphorkondensatorzelle wurde in ein mit einer Thermostatenflüssigkeit gefülltes, unversilbertes Dewargefäß aus Glas oder Quarzglas gesenkt. Im all-

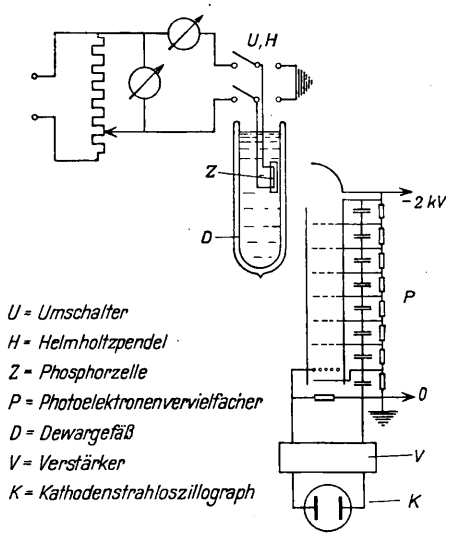


Abb. 4. Meßanordnung.

gemeinen bestand das Tieftemperaturbad aus flüssigem Stickstoff (77° abs), flüssiger Luft oder aus gekühltem Pentan. Dabei wurde die Rasterseite der Zelle der lichtelektrisch empfindlichen Photokathode zugekehrt. Die zugeführten Spannungen entstammten im allgemeinen einer Gleich- oder Wechselstromquelle von 220 V. In extremen Fällen wurden jedoch auch Gleich- oder Wechselspannungen bis über 500 V angewendet, was Feldstärken bis über 500 kV/cm entspricht. Als Photozelle diente eine kleine, siebenstufige Photoelektronen-Vervielfacherröhre der Bauart Telefunken, die den durch die Feldeffekt-Lumineszenzerscheinungen ausgelösten Elektronenstrom aus der Photokathode um das etwa 3800-fache verstärkte und die auf Grund ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit von 80 μA/lm direkte Messungen mit einem angeschlossenen Siemens-Lichtzeigergalvanometer gestattete, dessen Vollausschlag 3 μA und dessen Innenwiderstand 2454 Ohm betrug. Gelegentlich wurde an Stelle des Umschalters auch ein Polwender benutzt.

Bei der oszillographischen Erfassung des Einsatzes und kurzzeitigen Verlaufes der Feldausleuchtungseffekte mit Kathodenstrahlenoszillograph und rotierender Filmtrommel wurde der in Abb. 4 gezeichnete Umschalter durch Relaiskontakte eines Helmholtz-Pendels ersetzt, das zugleich auch die Auslösung der Relais für die Photoverschlüsse zur Freigabe des Leuchtschirmbildes und der von einem Stimmgabelsender gegebenen Zeitmarke von 1 msec vornahm.

Da die Empfindlichkeit des Kathodenstrahloszillographen, der zur Verfügung stand, nur 1 mm Ausschlag auf dem Leuchtschirm pro Volt betrug, wurde zwischen die Braunsche Röhre und den Photoelektronen-Vervielfacher zumeist noch ein Spannungsverstärker eingeschaltet, der noch eine geringe Weiterverstärkung erlaubte.

Der Übergang zu tieferen Temperaturen sichert eine ganze Reihe entscheidender Vorteile. Durch die hiermit bewirkte Überführung der Phosphore in den unteren Momentanzustand ist die Aufspeicherung maximaler ausleuchtbarer Lichtsummen gewährleistet, von denen zweckmäßig bei der Feldausleuchtung auszugehen ist. Die Messungen wurden demgemäß an sogenannten Kältebanden durchgeführt. Die Ausfilterung weiterer Banden erübrigt sich damit im allgemeinen. Außerdem ist der sonst zusätzliche thermische Ausleuchtungsanteil infolge entstehender Joulescher Wärme durch die energische Kühlung ausgeschaltet, der wegen der bekannten merklichen lichtelektrischen Leitfähigkeit der Kristallphosphore, zumal bei sehr hohen elektrischen Feldstärken, notwendig vorhanden ist. Auch die von den übrigen Autoren hervorgehobenen Isolationsschwierigkeiten sind mit einem Schlage weitgehend beseitigt und die Gefahr etwa eines Wärmedurchschlages und der chemischen Zersetzung der Phosphore, die vielfach als besonders störend empfunden wurde, ausgeschaltet. Auch die störende Ionenleitfähigkeit wird bei der Verwendung der tiefen Temperatur praktisch zum Verschwinden gebracht.

4. Meßergebnisse

Es wurden über 250 Leuchtstoffe auf ihr Verhalten gegenüber hohen elektrischen Feldstärken vorwiegend bei der Temperatur der flüssigen Luft und des flüssigen Stickstoffes untersucht. Dabei handelte es sich vor allem um aktivierte Zinksulfid-, Zinkselenid-, Cadmiumsulfid-, Zink-Cadmiumsulfid-Mischphosphore, Zinksulfid-Oxyd-Mischphosphore, Zinksilikate, Zinkberylliumsilikate und lumineszierendes Zinkoxyd. Daneben wurden zur Kontrolle auch organische Leucht-

stoffe und auch ganz kurzzeitig abklingende, fluoreszierende anorganische kristallisierte Verbindungen berücksichtigt. Vorversuche mit Zellen ohne Phosphor, mit entgastem Collodiumfilm oder mit Fluorophoren zeigten keinerlei Feldlumineszenzerscheinungen, obgleich in diesen Fällen Feldstärken bis über 300 kV/cm zur Anwendung gelangten, womit eindeutig Umweganregung der Phosphore über Gasentladungen ausgeschlossen ist.

a) Der Lumineszenzeffekt bei Feldanlegung an abklingende Phosphore

Die plötzliche intensive Steigerung der Lumineszenzintensität des abklingenden Phosphors bei Feldeinwirkung war am stärksten ausgeprägt bei den Mischkristallphosphoren der Zinksulfid-Zinkselenid-Reihe, die mit Silber aktiviert war. Von den Einstoffsystemen zeigten den Effekt am besten das reine, unaktivierte Zinksulfid bzw. das eigenaktivierte Zinksulfid ZnS·Zn sowie das bereits bekannte, mit Mangan aktivierte Zinksulfid ZnS·Mn. Der „Ausleuchtungseffekt" bei Feldeinwirkung ist aber keineswegs etwa nur auf diese und die bisher bekanntgewordenen wenigen Sulfidphosphore beschränkt. Mit der beschriebenen Anordnung konnte der Feldeffekt z. B. auch bei nachleuchtenden Zinksilikaten und Zinkberylliumsilikaten, die mit Mangan aktiviert waren, nachgewiesen werden. Dieser Feldeffekt dürfte immer dann zu erwarten sein, wenn wirkliche Kristallphosphore vorliegen, die auch Photoleitung zeigen. Der genaue zeitliche Ablauf eines solchen Lumineszenzblitzes bei Einschaltung eines Feldes von 105 kV/cm wird für den Phosphor 60 ZnS ·40 ZnSe·Ag durch das Oszillogramm der Abb. 6* wiedergegeben. Die zugleich aufgenommene Zeitmarke umfaßt von einem Strichanfang zum nächsten 1 msec. Die ganz schwach geneigte Null-Linie gibt die Abklingung des Phosphors ohne Feldeinwirkung wieder. Die über dieser Null-Linie verlaufende Kurve stellt die zusätzliche Erhöhung der Lichtintensität bei Feldeinschaltung dar. Das Oszillogramm zeigt, daß innerhalb einer tausendstel Sekunde die Lichtintensität bereits auf unter 10% der maximalen Intensität des Leuchtens abfällt. Der Anstieg des Lichtblitzes zu maximaler Helligkeit bei Feldeinschaltung 40 sec nach Unterbrechung der erregenden langwelligen UV-Strahlung erfolgt außerordentlich rasch in $< 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ sec. Der Abriß ist noch deutlich im Oszillogramm erkennbar, der Anstieg jedoch in diesem Fall zufolge der zu hohen Schreibgeschwindigkeit des Kathodenstrahles nicht durchgezeichnet. Dieser typische Verlauf zeigt sich am gleichen Phosphor auch an Abb. 7, bei der bei nahezu gleicher vorausgegangener Abklingdauer eine kleinere Feldstärke angewandt wurde.

Die absolute Höhe des Leuchtdichtemaximums hängt nicht nur von der angewandten Feldstärke, sondern auch von der vorausgegangenen Abklingzeit ab, zu der die Feldeinschaltung an dem abklingenden Phosphor vorgenommen wird. Bei gleicher Feldstärke von 100 kV/cm wird mit zunehmender Abklingzeit eine Verminderung des Maximums der Leuchtdichte gefunden (Abb. 8, 9, 10). Bei gleicher angelegter Feldstärke ist der Feldeffekt um so stärker, je kürzer die Zeit zwischen Abschaltung der Erregung und Einschaltung des Feldes ist. Daß bei subjektiver Photometrie und für Demonstrationsversuche längere Abklingzeiten günstiger erscheinen, ist lediglich physiologisch bedingt.

Abb. 11 zeigt ein entsprechendes Oszillogramm für ZnS·Mn bei einer Feldstärke von 125 kV/cm und Feldeinschaltung 42 sec nach Abschaltung der Erregung.

Abb. 12 zeigt den Verlauf der Leuchtintensität am Phosphor ZnS·Zn, bei dem viermal in kurzer Aufeinanderfolge ein Feld gleicher Feldstärke von 87,5 kV/cm ein- und abgeschaltet wurde. Hiernach läßt sich die Änderung des Kurvencharakters bei abnehmender Zahl ausleuchtfähiger, lockerer gebundener Elektronen innerhalb einer kurzen Zeitspanne genauer verfolgen.

Besonders instruktiv zeigt den zeitlichen Verlauf der Intensitätsmaxima bei rascher Folge periodisch wiederholter Feldanlegung gleicher Feldstärke das Oszillogramm der Abb. 13. In diesem Fall wurde an einen ZnS·Zn-Phosphor eine Wechselspannung einer Frequenz von 213 Hz gelegt, das Feldstärkemaximum betrug 123 kV/cm. Bei dem für die Registrierung der nachfolgenden Lichtblitze erforderlichen Verstärkungsgrad sind das zweite und dritte Maximum wieder wegen der hohen Schreibgeschwindigkeit des Kathodenstrahles nicht voll durchgezeichnet, der Abriß ist jedoch deutlich erkennbar. Der Einsatz der Wechsel-

* Die Abb. 5 kam nachträglich in Wegfall.

spannung erfolgte zu einem Zeitpunkt, in dem der Scheitelwert der Wechselspannung bereits merklich überschritten war, d. h. mit kleinerer Feldstärke. Es zeigt sich hiernach, daß durch kurzzeitige Feldeinwirkung keineswegs eine völlige „Feldausleuchtung" stattfindet und daß nicht nur bei erhöhter Feldstärke, sondern selbst bei gleichbleibender Feldstärke eine Lumineszenzsteigerung des bei tiefer Temperatur abklingenden Phosphors mit jeder neuen Feldeinwirkung beliebig häufig zu erzielen ist. Die Lumineszenzverstärkung nimmt allerdings mit abnehmender Photoelektronenkonzentration kontinuierlich ab.

Daß durch die wiederholte Feldeinwirkung die aufgespeicherte Lichtsumme nicht vollständig ausgetrieben wird, zeigt das Nachleuchten der Kristallphosphore bei Temperaturerhöhung auch nach mehrfacher längerer Feldeinwirkung, so daß man von einer „Feldausleuchtung" des Phosphors im eigentlichen Sinne nicht sprechen sollte.

b) Der Lumineszenzeffekt bei Feldabschaltung von abklingenden Phosphoren

Der Lumineszenzeffekt bei Feldabschaltung eines im Felde erregten und im Feld abklingenden Phosphors weist eine wesentlich kleinere Leuchtintensität auf und fällt zeitlich wesentlich langsamer ab. Daß der Verstärker hierbei bedeutend stärker ausgesteuert werden mußte, kommt in der zunehmenden Welligkeit der Kurven klar zum Ausdruck. Auch dieser Feldausleuchtungseffekt ist wieder am besten am Mischkristallphosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag ausgeprägt. Erst nach etwa $^1/_{100}$ sec ist die Intensität auf unter 10% der Maximalintensität abgesunken. Eine Erhöhung dieses Effektes läßt sich wieder durch Steigerung der angewandten Feldstärke und Verringerung der Zeitdifferenz zwischen Abschaltung der Erregung und Abschaltung des Feldes, d. h. bei erhöhter Elektronenkonzentration, erreichen (Abb. 14).

Eine noch weitere Aussteuerung des verwendeten Verstärkers erwies sich beim ZnS · Mn-Phosphor als notwendig (Abb. 15). Hier betrug die angewandte Feldstärke 131 kV/cm. Es zeigt sich hier bereits deutlich der Störpegel des stark ausgesteuerten Verstärkers; trotzdem ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität nach Feldabschaltung auch bei diesem Phosphor klar zu erkennen.

c) Der Lumineszenzeffekt bei Elektronendurchgang durch Leuchtstoffe

So wie beispielsweise am Karborund bei Elektronendurchgang Lumineszenz zu erzielen ist, gelingt dies auch an Leuchtstoffen hinreichender Leitfähigkeit durch Anwendung genügend hoher elektrischer Feldstärken. Besonders geeignet ist z. B. das leuchtende ZnO, das durch Abrösten aus ZnS hergestellt wird (Abb. 16). Ausgeprägt ist dieser Effekt auch beim ZnSe und CdS. Daß es sich hierbei nicht etwa um Austreibung einer großen Lichtsumme handelt, wurde durch folgende Vorsichtsmaßnahmen und Kontrollversuche gesichert. Der Leuchtstoff wurde 1 Stde. bei 700° C im Ofen ausgeheizt und die Zelle bei dunkelrotem Licht hergestellt. Trotzdem trat bei Feldanlegung der Lumineszenzeffekt ein. Außerdem wurde über mehrere Stunden bei konstanter, nicht zu großer Stromstärke konstante Lumineszenzintensität gemessen.

5. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

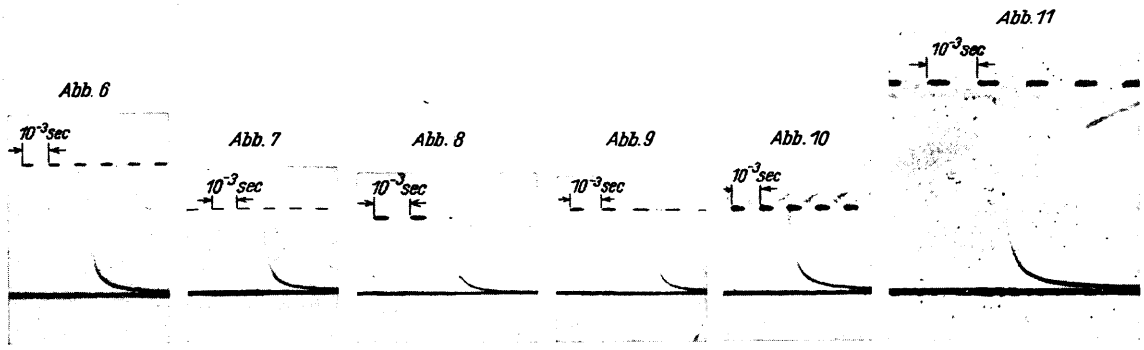
Die Analyse des glatten Kurvenverlaufes der Abklingkurve bei Feldeinwirkung gibt uns eine wichtige Auskunft über den Reaktionsmechanismus, der bei der „Feldausleuchtung" abläuft. Je nachdem, ob der Reaktionsmechanismus monomolekularer oder bimolekularer Natur ist, sind grundsätzlich verschiedene Abklingkurven zu erwarten.

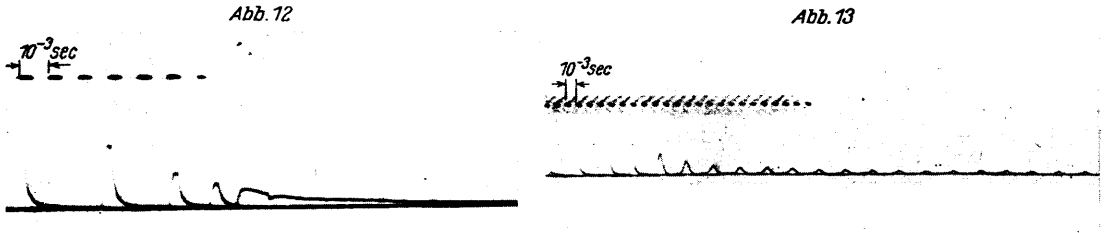
Im Fall der monomolekularen Reaktion ergibt die Theorie ein Exponentialgesetz für die Abklingfunktion, d. h. es wird zur Zeit t die Lumineszenzintensität

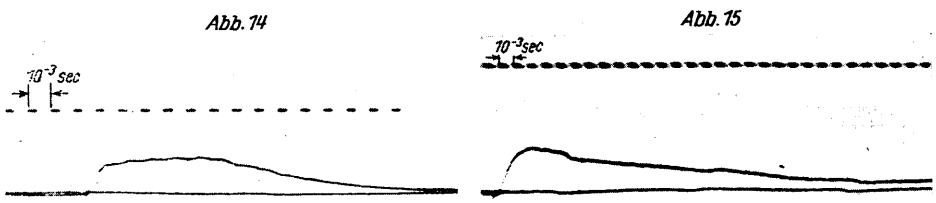
$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau}.$$

Dabei bedeutet I_0 die Anfangsintensität und τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes des Phosphoreszenzzentrums. Zwischen $\log I$ und t besteht also eine lineare Beziehung.

Im Fall der bimolekularen Reaktion dagegen ergibt die Theorie ein hyperbolisches Abklinggesetz $I = a\,(1 + \sqrt{a}\,b \cdot t)^{-2}$, wobei a ein Maß für die Stärke der Anregungsdichte bzw. für die Zahl ausleuchtfähiger Elektronen bedeutet und b die Rekombinationswahrscheinlichkeit zwischen abgespaltenen Elektronen und Aktivatorionen dar-







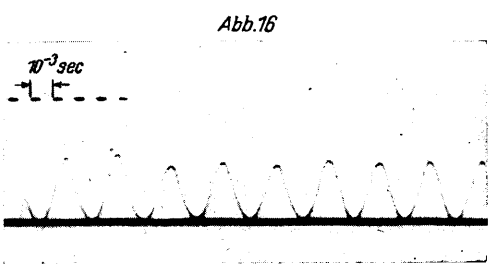


Abb. 6—16. Zeitliche Abhängigkeit der Steigerung der Lumineszenzintensität bei Einwirkung hoher elektrischer Feldstärken auf Phosphore im Bereich tiefer Temperatur. In der gestrichelten Zeitmarke entspricht der Abstand von einem Strichanfang zum nächsten (- |- |-) jeweils $^1/_{1000}$ sec.

Abb. 6. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 105 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 40 sec.

Abb. 7. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 83,4 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 40 sec.

Abb. 8. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 100 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 240 sec.

Abb. 9. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 100 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 122 sec.

Abb. 10. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 100 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 60 sec.

Abb. 11. Phosphor ZnS · Mn, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 125 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit 40 sec.

Abb. 12. Phosphor ZnS · Zn, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke 87,5 kV/cm =.

Abb. 13. Phosphor ZnS · Zn, Temperatur $T = 77°$ abs, Feldstärke maximal 123 kV/cm, Frequenz 213 Hz.

Abb. 14—16. Zeitliche Abhängigkeit der Steigerung der Lumineszenzintensität bei Abschaltung hoher Feldstärken an Phosphoren im Bereich tiefer Temperatur.

Abb. 14. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Temperatur $T = 77°$ abs, abgeschaltete Feldstärke 136 kV/cm =, vorausgegangene Abklingzeit im Feld 20 sec.

Abb. 15. Phosphor ZnS · Mn, Temperatur $T = 77°$ abs, abgeschaltete Feldstärke 131 kV/cm =.

Abb. 16. Zeitlicher Verlauf der Elektrolumineszenz von lumineszierendem ZnO im Wechselfeld bei tiefer Temperatur. $T = 77°$ abs; Feldstärke maximal 66 kV/cm.

stellt. In diesem Fall besteht eine lineare Beziehung zwischen $\log I$ und $\log t$. Für große Zeiten, $t \gg 1/\sqrt{ab}$, wird $I(t)$ unabhängig von der Anregungsdichte. Es soll dann ein hyperbolisches

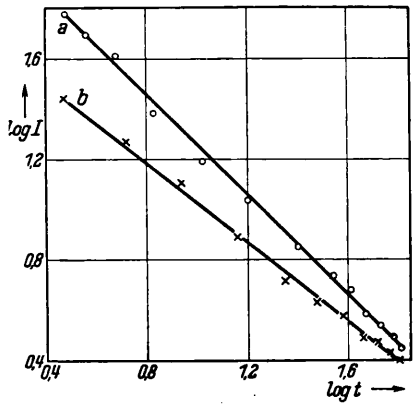


Abb. 17. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzerhöhung eines abklingenden Phosphors bei der Einwirkung hoher elektrischer Feldstärken nach gleicher Abklingdauer. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, vorausgegangene Abklingzeit 40 sec, $T = 77°$ abs. a) Feldstärke 105 kV/cm; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}97$. b) Feldstärke 83,4 kV/cm; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}80$.

Gesetz der Abklingung mit dem Exponenten $\alpha = 2$ gelten, falls beide Reaktionspartner, in unserem Fall Elektronen und Aktivatorionen, unabhängig miteinander zu rekombinieren vermögen, d. h. falls jedes befreite Elektron mit jedem Aktivatorion sich ungehindert zu vereinigen vermag. In vielen Fällen läßt sich die Intensität des Nachleuchtens von Phosphoren, wie Lewschin und Antonow-Romanowsky[9] nach UV-Anregung zeigen konnten, durch folgende noch einfachere Abklingfunktion $I = A \cdot t^{\alpha}$ darstellen, wobei A und $\alpha \leqq 2$ Konstanten sind.

Übertragen wir nun zur Beantwortung der Frage nach dem Reaktionsmechanismus des Lumineszenzprozesses bei Feldeinwirkung die oszillographisch aufgenommenen Abklingkurven in das Koordinatensystem mit $\log I$ als Ordinate und t bzw. $\log t$ als Abszisse, so zeigt sich, daß die doppeltlogarithmische Darstellung den experimentellen Befund in weiten Grenzen als Gerade am besten wiedergibt. Dies sei an den hier in Oszillogrammen wiedergegebenen Abklingkurven nachgewiesen. Die Bestimmung des Exponenten des hyperbolischen Abklinggesetzes aus der Neigung dieser Geraden wurde nach dem Verfahren von Awberry[10] durchgeführt. Zunächst seien wieder die Zinksulfid-Zinkselenid-Mischphosphore herangezogen, bei denen der Feldeinschalteffekt besonders intensiv auftritt. Die Abb. 17 bezieht sich auf einen Phosphor der Zusammensetzung 60 ZnS · 40 ZnSe. Bei gleicher vorausgegangener Abklingzeit betrug im Fall a) die wirksame Feldstärke 105 kV/cm, im Fall b) 83,4 kV/cm. Die zugehörigen α-Werte sind 0,97 und 0,80. Mit zunehmender Feldstärke erhöht sich offensichtlich der α-Wert, es werden dann auch noch fester gebundene Elektronen, d. h. energetisch tiefer gelegene Anlagerungsterme erfaßt. Abb. 18 zeigt den Einfluß verschieden langer vorausgegangener Abklingzeiten ($\tau = 60$ sec; $\tau = 122$ sec; $\tau = 240$ sec) zwischen Abschaltung der UV-Anregung und Feldeinschaltung gleicher Feldstärke (100 kV/cm). Die zugehörigen α-Werte sind 0,89, 0,90 und 0,89. Es bleibt bei dieser Variation vorausgegangener Abklingzeiten der

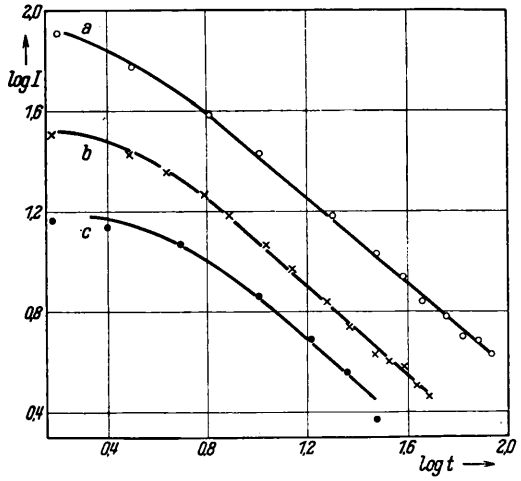


Abb. 18. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzerhöhung eines abklingenden Phosphors bei der Einwirkung einer hohen elektrischen Feldstärke nach verschiedenen vorausgegangenen Abklingzeiten τ. Phosphor 60 ZnS · 40 ZnSe · Ag, Feldstärke 100 kV/cm, $T = 77°$ abs. a) $\tau = 60$ sec; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}89$. b) $\tau = 122$ sec; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}90$. c) $\tau = 240$ sec; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}89$.

Kurvencharakter der Lumineszenzintensitätserhöhung durch Feldeinwirkung weitgehend erhalten.

[9] W. L. Lewschin u. W. W. Antonow-Romanowsky, Physik. Z. Sowjetunion **5**, 796—810 [1934].

[10] J. H. Awberry, Proc. Physic. Soc. **41**, 384 [1928/29].

Abb. 19 beweist, daß auch bei dem Phosphor ZnS·Mn die Steigerung der Lumineszenzintensität durch Feldeinwirkung sehr gut durch ein hyperbolisches Gesetz zu beschreiben ist. Unter den angegebenen Bedingungen ergibt sich ein α-Wert von 0,75.

Für ZnS·Zn wird bei viermal wiederholter Feldanlegung gleicher Feldstärke gemäß dem Oszillogramm der Abb. 12 ebenfalls das hyperbolische Gesetz näherungsweise für jeden Lumineszenzblitz erfüllt (Abb. 20), doch haben sich durch jede neue Feldeinwirkung die Rekombinationsverhältnisse geändert, und zwar in dem Sinne, daß mit der durch Feldeinwirkung stark verminderten Konzentration locker gebundener Elektronen die α-Werte beträchtlich abnehmen. Für den ersten Ausleuchtungsblitz findet man $\alpha_a = 1{,}67$, für die nächsten $\alpha_b = 1{,}47$, $\alpha_c = 1{,}31$ und $\alpha_d = 1{,}25$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für alle bisher untersuchten Kristallphosphore sich die Meßwerte für die zeitliche Abhängigkeit der Steigerung der Lumineszenzintensität bei Feldeinwirkung in der doppelt logarithmischen Darstellung recht gut um eine Gerade ordnen, deren verschiedene Neigungen durch die α-Werte

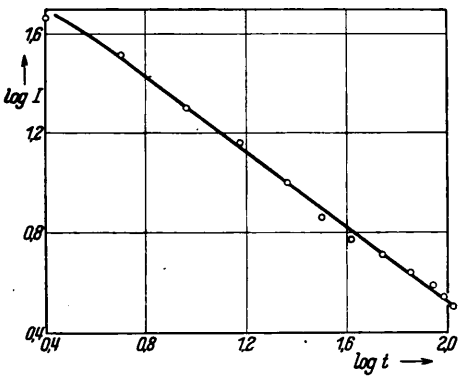


Abb. 19. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzerhöhung eines abklingenden Phosphors bei der Einwirkung einer hohen elektrischen Feldstärke. Phophor ZnS·Mn; $T = 77°$ abs; vorausgegangene Abklingzeit $\tau = 42$ sec; Feldstärke 125 kV/cm; Exponent der hyperbolischen Abklingfunktion $\alpha = 0{,}75$.

festgelegt werden. Für die bisher quantitativ genauer durchgemessenen Sulfid- und Selenid-Mischphosphore bei tieferen Temperaturen (77 ° abs) liegen diese α-Werte zwischen 0,6 und 2,0. Solche Abweichungen der α-Werte vom Erwartungswert 2 bei ungestörter Rekombination sind auch schon für feldfrei abklingende polykristalline Phosphorschichten festgestellt worden. Geringe Abweichungen von der linearen Beziehung in der doppelt logarithmischen graphischen Dar-

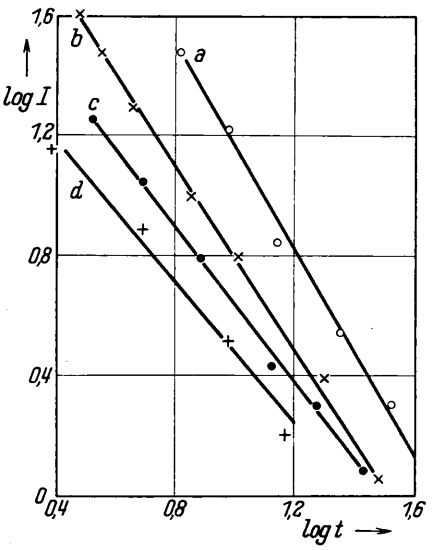


Abb. 20. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzerhöhung eines abklingenden Phosphors bei der Einwirkung einer hohen elektrischen Feldstärke. Phosphor ZnS·Zn; $T = 77°$ abs; Feldstärke 87,5 kV/cm. Exponenten der hyperbolischen Abklingfunktionen bei viermaliger kurzzeitig aufeinanderfolgender Feldeinwirkung $\alpha_a = 1{,}67$; $\alpha_b = 1{,}47$; $\alpha_c = 1{,}31$; $\alpha_d = 1{,}25$.

stellung bei größeren t-Werten erklären sich zwanglos aus der etwas verminderten Genauigkeit bei der Auswertung der kleinen Ordinatenabstände im Ausläufer der Abklingkurve, wo der Störpegel des Verstärkers und die Breite der Oszillogrammkurve stärker ins Gewicht fallen. Bei der Auswertung wurde keinerlei Ausgleichung der Abklingkurve in bezug auf den Störpegel vorgenommen, vielmehr sind die Meßwerte unmittelbar übertragen worden. Bei kleinen t-Werten, d. h. zu Beginn der Lumineszenzerhöhung, wird die Auswertung wegen schwächerer Durchzeichnung der Oszillogrammkurve auf Grund der erhöhten Schreibgeschwindigkeit des Kathodenstrahloszillographen erschwert, so daß auch hier geringe Abweichungen verständlich sind. Auf jeden Fall ist bemerkenswert, daß der Abklingexponent α in recht komplizierter Weise nicht nur von der Temperatur und der Kristallgröße, sondern auch von der Feldstärke abhängt. Bei festgehaltener Temperatur und vorgegebener Kristallitgröße des Phosphors wird der α-Wert um so

größer, je höher die wirksame Feldstärke ist. Die Rekombinationsverhältnisse werden also durch die Feldeinwirkungen und die dadurch hervorgerufene Änderung der Konzentration und der Bindungsverhältnisse der Elektronen, d. h. durch die Änderung der Besetzung der energetisch verschiedenen Anlagerungsterme, entscheidend beeinflußt. Die Wahrscheinlichkeit der Elektronenanlagerung statt Rekombination ist bei höheren Feldstärken offensichtlich beträchtlich geringer.

6. Versuche über die Photoleitung und den D.K.-Effekt im Bereich hoher elektrischer Feldstärken

Die hier für die Untersuchung der Lumineszenzerscheinungen von Phosphoren bei hohen elektrischen Feldstärken benutzte Zellenausführung ist übrigens auch für die Untersuchung des sogenannten D.K.-Effektes bei Phosphoren geeignet, bei dem die Dielektrizitätskonstante des phosphoreszierenden Dielektrikums in einem Kondensator und damit seine Kapazität durch Belichtung geändert wird, und der inneren lichtelektrischen Leitung, die als Änderung des Widerstandes bei Belichtung zu beschreiben ist, insbes. dann, wenn es sich um hochisolierende, kleinkristalline Substanzen handelt. Für solche Photoleiter sind zweckmäßig ebenfalls sehr feine Raster mit geringen Elektrodenabständen $\leqq 15\ \mu$ anzuwenden, damit störende interkristalline Übergangswiderstände weitgehend ausgeschaltet und mit verhältnismäßig niedrigen Spannungen hinreichend hohe Photoströme erhalten werden. Für die bisher technisch vorwiegend eingesetzten Photohalbleiter mit merklicher Dunkelleitfähigkeit genügen indessen zumeist gröbere Raster mit größeren Elektrodenabständen $\geqq 0.1$ mm, wie sie u. a. z. B. auch von Thirring und Fuchs[11] benutzt worden sind.

Trotz der bekannten Trägheits- und Ermüdungserscheinungen der Photowiderstände dürfte der Einsatz hochisolierender Photowerkstoffe für nicht zu schnelle photoelektrische Steuerungszwecke bei hinreichend geringer Belastung durchaus in Frage kommen. Dafür spricht insbesondere auch die außerordentlich hohe, durch einen inneren Verstärkungsmechanismus erzeugte lichtelektrische Empfindlichkeit, die mit diesen Festkörpern in einfachen Schaltungen zu erzielen ist. Lassen sich doch mit isolierenden Photoleitern Empfindlichkeiten erhalten, die über drei bis vier Zehnerpotenzen höher als die der bisher üblichen Photohalbleiter liegen. Dies ersieht man auch aus der Definitionsgleichung für die lichtelektrische Empfindlichkeit $n = j_H/j_D - 1$. Darin bedeutet j_H die Elektronenstromdichte bei Belichtung, j_D die Dunkelstromdichte. Durch die Wahl hinreichend feiner Raster lassen sich die Betriebsspannungen ohne weiteres unterhalb der Netzspannung halten, wodurch ihrer Anwendung keinerlei unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen.

Die Verwendung von Bindemitteln bei diesen Strichrasterzellen ist für Photoleiter an sich bekannt. Nähere Angaben darüber findet man jedoch, da es sich vorwiegend um Arbeiten handelt, denen technische Zielsetzungen zugrunde liegen, zumeist nur in der Patentliteratur. Gegenüber vielen ähnlichen Ausführungen und Vorschlägen besitzt die beschriebene eigene den Vorzug, hohe mechanische Festigkeit mit guter Temperaturbeständigkeit in sehr weiten Grenzen, von tiefen Temperaturen bis über 150 °C, zu vereinen. Damit hat man ein leichtes Verfahren in der Hand, um zu entscheiden, ob vorgegebene kristallisierte Verbindungen Photoleitung besitzen oder nicht, und zwar auch dann, wenn sie nur im kleinkristallinen Zustande vorliegen.

So gelang mit den hier entwickelten experimentellen Hilfsmitteln die Entdeckung der Photoleitung am Indiumsulfid, Indiumselenid und Germaniumdisulfid. Ihre Photoleitung ist insbesondere deswegen bisher nicht gefunden worden, weil sie in der Natur nicht als Mineralien vorkommen und zudem im reinen Zustand zu den guten Isolatoren zu rechnen sind. Bisher wurden vorwiegend nur diejenigen Photoleiter näher untersucht, die in der Natur als Kristalle oder Mineralien vorhanden sind. Dabei fehlen zumeist alle näheren Angaben über den Reinheitsgrad der betreffenden Substanzen, so daß beobachtete Photoleitung verschiedentlich durch Verunreinigungen bedingt sein kann. Diese Lücken dürften mit Hilfe der hier dargestellten Methode und durch Verwendung chemisch reinster Substanzen sich bald schließen lassen. Für die genannten neuen photoelektrisch empfindlichen Verbindungen wurden die reinsten Präparate der Fa. Dr. Franke, Frankfurt a. M., benutzt. Das verwendete Indiummetall hat nach Angabe einen Reinheitsgrad von mindestens 99.99%. Die reine gefällte chemische Verbindung wurde sowohl mit, als auch ohne

[11] H. Thirring u. F. Fuchs, Photowiderstände, Verl. J. A. Barth, Leipzig 1939.

Schwefelzusatz in evakuierten Quarzröhren unterhalb ihres Schmelzpunktes bei Temperaturen bis zu 1000° C zur Kristallisation gebracht. Auch bei Galliumsulfid wurde eine Photoleitung gefunden. In diesem Fall ist jedoch eine weitergehende chemische Reinigung des Metalles beabsichtigt.

Diese an den Verbindungen In_2S_3, In_2Se_3 und GeS_2 entdeckte Photoleitung befindet sich in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Im Anschluß an die Arbeit von de Boer und Verwey[12] über die Leitfähigkeit ausgezeichneter anorganischer Verbindungen und Halbleiter, deren Ionen Elektronenkonfigurationen mit unvollständig besetzter 3d-Schale besitzen, darf man wohl annehmen, daß Photoleitfähigkeit immer dann zu erwarten ist, wenn die Komponenten der kristallisierten Verbindung hinsichtlich ihrer Elektronenkonfiguration bei der Verbindungsbildung geschlossene Elektronengruppen oder Untergruppen bilden, d. h. wenn im Kristall die zugehörigen Brillouin-Zonen gerade voll besetzt sind und die weiteren von den besetzten durch energetisch für die Elektronen verbotene Gebiete getrennt sind. Auch die Frage des Einflusses von Zusätzen und Aktivatoren zu isolierenden Photoleitern läßt sich auf der neuen experimentellen Grundlage wesentlich leichter behandeln.

Auch die Untersuchung des D.K.-Effektes an Phosphoren ist mit den neuen Hilfsmitteln wesentlich erleichtert, denn dieser lichtelektrische Effekt konnte ebenfalls um über eine Zehnerpotenz gegenüber den bisherigen Ausführungsformen der D.K.-Zellen gesteigert werden, da nunmehr mit dünnen, voll erregten Phosphorschichten gearbeitet werden kann und unwirksame, parallel geschaltete Kapazitäten wegfallen. Die erzielbare Kapazitätsänderung bei den im Dunkeln isolierenden Phosphoren ist nunmehr so groß, daß die Messungen direkt mit einer Scheringschen Kapazitätsmeßbrücke durchgeführt werden können statt mit komplizierteren Überlagerungsmethoden gekoppelter Sender, wie sie von Wesch[13] und Mitarbeitern bei ihren eingehenden umfangreichen Untersuchungen benutzt werden mußten.

7. Demonstrationsanordnungen zum Nachweis der Wirkung hoher elektrischer Feldstärken auf Phosphore und Photoleiter

Die mit Hilfe der neuen Zellenausführung erzielte Intensitätssteigerung der Feldlumineszenzeffekte ermöglicht, den bisher nur recht lichtschwach erhaltenen Effekt aus dem Stadium der Einzelbeobachtung mit Lupen oder Mikroskopen zum Demonstrationsversuch auszubauen, so daß er ohne weiteres im größeren Kreis weithin sichtbar vorgeführt werden kann. Eine hierfür geeignete Anordnung zeigt Abb. 21. In einem großen, durchsichtigen Dewargefäß sind 12 der beschriebenen Phosphorzellen zu einem zylindrischen System vereinigt und elektrisch parallel geschaltet. Die wirksame Elektrodenlänge des Gesamtsystems beträgt dann rd. 160 m bei einem Elektrodenabstand von 10 μ. Zur besseren Abführung der verdampfenden flüssigen Luft ist um den oberen Rand des Dewargefäßes ein breiter Cellonring gelegt. Im lichtdichten Gehäuse befindet sich die UV-Lampe. Zweckmäßig wird hierfür eine Osram-Lampe HQV 500 mit UV-durchlässigem Lampenkolben benutzt. Als Spannungsquelle für das Zellensystem reicht das Netz oder eine Anodenbatterie aus.

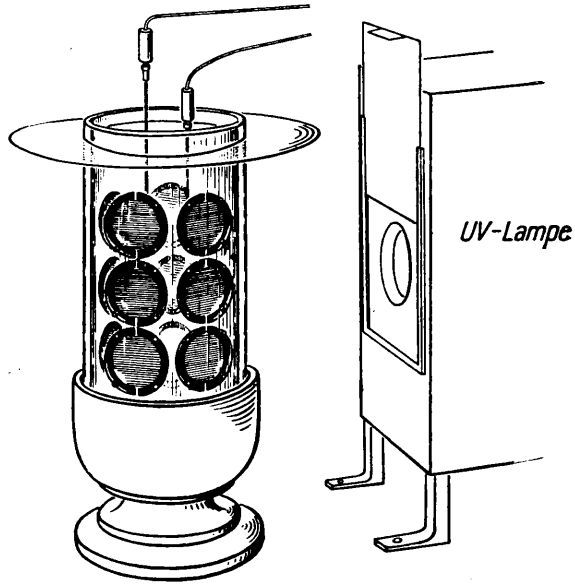


Abb. 21. Demonstrationsanordnung zum Nachweis der Wirkung hoher elektrischer Feldstärken auf Phosphore.

Einen für die im Dunkeln hochisolierenden Photoleiter anschaulichen Demonstrationsversuch ergibt die Reihenschaltung der neuen Photowiderstandsrasterzelle mit einer Batterie und einer

[12] J. H. de Boer u. E. J. W. Verwey, Proc. Physic. Soc. **49**, 59 [1937].
[13] L. Wesch, Ann. Physik (5) **40**, 249—294 [1941].

Glimmindikatorröhre mit langgestreckter, stabförmiger Kathode. Bei Belichtung der Zelle kann das An- und Abklingen des Photowiderstandes sehr gut aus der unterschiedlichen Glimmlichtbedeckung der Kathode verfolgt werden, da die zur Verfügung stehende Spannungsänderung bei Verwendung von im Dunkeln hochisolierenden Photowiderständen wesentlich größer ausfällt als bei den sonst gebräuchlichen Photohalbleitern.

Die benutzten Phosphore wurden mir freundlicherweise von den HHrn. Dr. Riehl, Dr. Kamm und Dr. Schlegel zur Verfügung gestellt. Für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel gilt mein besonderer Dank der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung und Hrn. Dr. A. Rothe.

Über die Eigenschaften eines einstufigen 2-Röhren-Gleichspannungsverstärkers

Von Max Pahl und Oswald Riedel

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 296—300 [1949]; eingegangen am 10. Dezember 1948)

Frequenzgang und Konstanz eines einstufigen Verstärkers, dessen Außenwiderstand durch eine Penthode dargestellt wird, werden untersucht.

O. H. A. Schmitt[1] hat einen Gleichspannungsverstärker erstmalig beschrieben, in welchem als Anodenwiderstand eine Penthode Verwendung findet. Der für die Verstärkung maßgebende Außenwiderstand ist dann relativ hoch und gegeben durch den Sättigungsverlauf der Anodenstrom-Anodenspannungskennlinie der Penthode, während der Gleichspannungsabfall an diesem hohen dynamischen Außenwiderstand klein bleibt. Es lassen sich deshalb mit einer solchen Schaltung in einer einzigen Stufe bereits außergewöhnlich hohe Spannungsverstärkungen erzielen, ohne daß hierzu eine besonders hohe Betriebsspannung nötig ist. Für zwei gleiche Röhren ist der Verstärkungsgrad[2]

$$V = \frac{S}{I_a}\, b\, \frac{U_b}{4} = \frac{\mu}{2}. \qquad (1)$$

Dabei ist S = Steilheit, I_a = Anodenstrom, b = Innenwiderstandskonstante, U_b = Batteriespannung; μ ist der nach der Barkhausenschen Röhrenformel durch das Produkt aus Steilheit und differentiellem Innenwiderstand gegebene sog. Verstärkungsfaktor.

Wie aus Gl. (1) hervorgeht, erzielt man die beste Verstärkung mit kleinen Anodenstromstärken, d. h. im Gebiet des Anlaufstromes ($< 0{,}1$ mA).

Über die praktische Verwendung dieser Schaltung ist keine Literaturangabe bekannt geworden. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen[3] verfolgen mehr das Ziel, die theoretisch geforderte Proportionalität zwischen der Innenwiderstandskonstanten b und der maximalen Verstärkung experimentell nachzuweisen bzw. den Verstärkungsfaktor μ der einzelnen Röhrentype zu ermitteln.

Für die Verstärkung sehr niederer Frequenzen (etwa 0—20 Hz) ist eine solche Schaltung jedoch von praktischem Interesse, da sie bei geringstem Aufwand relativ hohe Spannungsverstärkung liefert. Die Stabilität ist — zumindest für physikalische Messungen — völlig ausreichend. Im folgenden seien deshalb einige Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Prüfung dieser Verstärkerschaltung gewonnen worden sind.

1. Beschreibung von Schaltung und Messung

Abb. 1 zeigt die ausgeführte Schaltung, mit der die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung gemessen und ihre Linearität geprüft wurde. Zur Röhrenbestückung standen die Typen AF 7 und AF 100 zur Verfügung. Alle vier möglichen Kombinationen derselben wurden erprobt. Wesentliche Unterschiede ergaben sich dabei nicht. Die endgültigen Messungen wurden mit 2 Röhren AF 7 ausgeführt. Für die optimale Verstärkung kann das günstigste Verhältnis

[1] O. H. A. Schmitt, Rev. sci. Instruments **4**, 661 [1933].

[2] H. Rothe u. W. Kleen, Telefunken-Röhre **2**, 109 [1936].

[3] H. Rothe u. W. Kleen, Elektronenröhren als Anfangsstufen-Verstärker, 2. Aufl., 7. u. 9. Kapitel. Hier auch Erwähnung von Arbeiten, die statt einer Penthode andere gesättigte Elektronenstrecken als Außenwiderstand verwenden.

Glimmindikatorröhre mit langgestreckter, stabförmiger Kathode. Bei Belichtung der Zelle kann das An- und Abklingen des Photowiderstandes sehr gut aus der unterschiedlichen Glimmlichtbedeckung der Kathode verfolgt werden, da die zur Verfügung stehende Spannungsänderung bei Verwendung von im Dunkeln hochisolierenden Photowiderständen wesentlich größer ausfällt als bei den sonst gebräuchlichen Photohalbleitern.

Die benutzten Phosphore wurden mir freundlicherweise von den HHrn. Dr. Riehl, Dr. Kamm und Dr. Schlegel zur Verfügung gestellt. Für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel gilt mein besonderer Dank der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung und Hrn. Dr. A. Rothe.

Über die Eigenschaften eines einstufigen 2-Röhren-Gleichspannungsverstärkers

Von Max Pahl und Oswald Riedel

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 296—300 [1949]; eingegangen am 10. Dezember 1948)

Frequenzgang und Konstanz eines einstufigen Verstärkers, dessen Außenwiderstand durch eine Penthode dargestellt wird, werden untersucht.

O. H. A. Schmitt[1] hat, einen Gleichspannungsverstärker erstmalig beschrieben, in welchem als Anodenwiderstand eine Penthode Verwendung findet. Der für die Verstärkung maßgebende Außenwiderstand ist dann relativ hoch und gegeben durch den Sättigungsverlauf der Anodenstrom-Anodenspannungskennlinie der Penthode, während der Gleichspannungsabfall an diesem hohen dynamischen Außenwiderstand klein bleibt. Es lassen sich deshalb mit einer solchen Schaltung in einer einzigen Stufe bereits außergewöhnlich hohe Spannungsverstärkungen erzielen, ohne daß hierzu eine besonders hohe Betriebsspannung nötig ist. Für zwei gleiche Röhren ist der Verstärkungsgrad[2]

$$V = \frac{S}{I_a}\, b\, \frac{U_b}{4} = \frac{\mu}{2}. \qquad (1)$$

Dabei ist S = Steilheit, I_a = Anodenstrom, b = Innenwiderstandskonstante, U_b = Batteriespannung; μ ist der nach der Barkhausenschen Röhrenformel durch das Produkt aus Steilheit und differentiellem Innenwiderstand gegebene sog. Verstärkungsfaktor.

Wie aus Gl. (1) hervorgeht, erzielt man die beste Verstärkung mit kleinen Anodenstromstärken, d. h. im Gebiet des Anlaufstromes ($< 0{,}1$ mA).

Über die praktische Verwendung dieser Schaltung ist keine Literaturangabe bekannt geworden. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen[3] verfolgen mehr das Ziel, die theoretisch geforderte Proportionalität zwischen der Innenwiderstandskonstanten b und der maximalen Verstärkung experimentell nachzuweisen bzw. den Verstärkungsfaktor μ der einzelnen Röhrentype zu ermitteln.

Für die Verstärkung sehr niederer Frequenzen (etwa 0—20 Hz) ist eine solche Schaltung jedoch von praktischem Interesse, da sie bei geringstem Aufwand relativ hohe Spannungsverstärkung liefert. Die Stabilität ist — zumindest für physikalische Messungen — völlig ausreichend. Im folgenden seien deshalb einige Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Prüfung dieser Verstärkerschaltung gewonnen worden sind.

1. Beschreibung von Schaltung und Messung

Abb. 1 zeigt die ausgeführte Schaltung, mit der die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung gemessen und ihre Linearität geprüft wurde. Zur Röhrenbestückung standen die Typen AF 7 und AF 100 zur Verfügung. Alle vier möglichen Kombinationen derselben wurden erprobt. Wesentliche Unterschiede ergaben sich dabei nicht. Die endgültigen Messungen wurden mit 2 Röhren AF 7 ausgeführt. Für die optimale Verstärkung kann das günstigste Verhältnis

[1] O. H. A. Schmitt, Rev. sci. Instruments **4**, 661 [1933].

[2] H. Rothe u. W. Kleen, Telefunken-Röhre **2**, 109 [1936].

[3] H. Rothe u. W. Kleen, Elektronenröhren als Anfangsstufen-Verstärker, 2. Aufl., 7. u. 9. Kapitel. Hier auch Erwähnung von Arbeiten, die statt einer Penthode andere gesättigte Elektronenstrecken als Außenwiderstand verwenden.

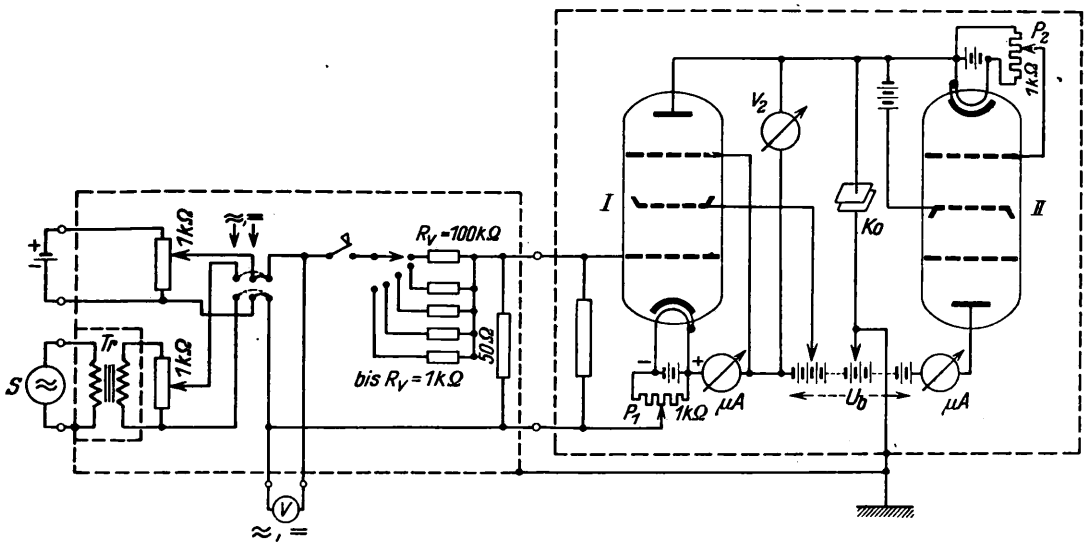


Abb. 1. Meßschaltung eines Gleichspannungsverstärkers nach O. H. A. Schmitt. Bezeichnungen und Werte: I und II die beiden Penthoden, P_1 und P_2 Gitterspannungspotentiometer, Tr Transformator, S Schwebungsmesser, V_2 statisches Voltmeter, V Voltmeter (Multavi, frequenzgeeicht), μA Mikroampèremeter, KO Kathodenstrahloszillograph, Batteriespannung U_b = 450 V.

von Gitterspannung und Schirmgitterspannung an jeder Röhre empirisch leicht ermittelt werden. Die Schirmgitterspannungen liegen zwischen 0 und 60 Volt, je nach der einzelnen Röhre. Sämtliche fest am Anodenpotential I liegenden Teile müssen gut gegen Erde isoliert sein, also besonders Heizstromquelle und Schirmgitterbatterie der Röhre II. Alle Spannungsquellen standen offen, ohne Abschirmung, nur die Röhren selbst befanden sich in einem geerdeten Metallkästchen. Störungen durch Wechselspannungen zeigten sich nur, wenn Wechselstromleitungen in unmittelbarer Nähe der Batterie lagen. Das statische Voltmeter V_2 dient zur bequemen Einstellung des Anodenpotentials auf halbe Batteriespannung (was besonders bei Messungen mit Kathodenstrahloszillograph zu empfehlen ist) und zur Messung der Gleichspannungsverstärkung. Die Stromverteilung in den Penthoden wird an den eingezeichneten Strommeßinstrumenten abgelesen. Die Erzeugung und Messung kleiner Spannungen und ihre Zuführung an das Gitter geht aus dem linken Teil der Abb. 1 hervor[4]. Das Voltmeter V (Multavi) war zuvor frequenzgeeicht mit Hilfe des Schwebungssummers und des Kathodenstrahloszillographen. Die Messung der Verstärkung ist mit dieser Schaltung dann in bekannter Weise auszuführen.

2. Die Stabilität des Verstärkers

Im Hinblick auf die praktische Verwendbarkeit des Verstärkers kann man sagen, daß seine Stabilität völlig ausreichend ist für physikalische Messungen von kürzerer Dauer. Ohne besondere Maßnahmen blieb das Anodenpotential über 10 Min. lang auf ± 1 Volt konstant bei 7600-facher Verstärkung. Die Nachregelung vollzieht man am einfachsten am Gitter L mit Hilfe des Drehpotentiometers P_1.

3. Die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung

Der verwendete Schwebungssummer (Fabrikat Philips) lieferte frequenzunabhängige konstante Spannungen von etwa 25 Hz an aufwärts. Es war deshalb leider nicht möglich, in dem besonders interessierenden Gebiet der ganz niederen Frequenzen von 0—20 Hz zu messen. Abb. 2 zeigt zwei typische Meßkurven, wiedergegeben in reduzierter Form, indem das Verhältnis von Frequenz- zu Gleichspannungsverstärkung V_ω / V_0 als Funktion der Frequenz ω aufgetragen ist. Die absoluten Werte von V_0 sind jeweils noch besonders angegeben. Wie zu erwarten, ist für sehr hohes V_0 (= 7200 bei Kurve II) der Verstärkungsabfall anfangs bei niederen Frequenzen wesentlich steiler als für kleineres V_0 (= 1600 bei Kurve I). Der Abfall der Verstärkung mit wachsender Frequenz rührt ja davon her, daß der dynamische Außenwiderstand bereits die Größenordnung 10^7 besitzt. Infolgedessen liegt die Zeitkonstante der Schaltung auch schon in der Größenordnung von 10^{-2} sec. Gibt man sich mit einer 1000-fachen Ver-

[4] Wir danken Hrn. Dr. G. Bergold, K.W.I f. Biochemie, Tübingen, für die leihweise Überlassung eines Schwebungssummers, wodurch allein diese Messungen ermöglicht wurden.

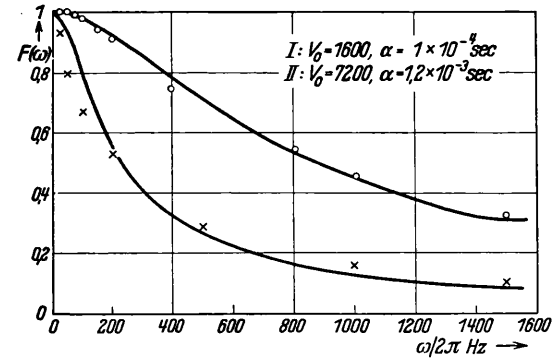


Abb. 2. Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Verstärkung in reduzierter Form. Punkte gemessen, ausgezogene Kurven nach Gl. (5) berechnet auf Grund der angegebenen Werte von α, welche aus Meßwerten gewonnen sind.

stärkung in einer einzigen Stufe zufrieden, so läßt sich aus dem Anfang von Kurve I entnehmen, daß die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung von 0—100 Hz sicher vernachlässigt werden kann. Die besondere Eignung der Schmittschen Schaltung für Messungen im allerniedrigsten Frequenzgebiet, einschließlich der Frequenz 0, ist damit erwiesen.

4. Die Linearität der Verstärkung

Aus den Meßergebnissen insgesamt hat sich ergeben, daß bei jeder verwendeten Kombination der beiden Röhrentypen AF 7 und AF 100 die Verstärkung weitgehend unabhängig ist von der Anodenspannungsamplitude. Diese Linearität war zahlenmäßig auf etwa ± 5% genau erfüllt innerhalb eines Amplitudenbereiches ΔU_a von 25 bis 145 Volt. Bei kleineren Amplituden traten Abweichungen bis zu ± 15% auf, die eine gewisse Systematik aufwiesen. Diese Erscheinung läßt sich verstehen auf Grund der Krümmung der I_a-U_a-Kennlinien, welche einen merklichen Wert von $\Delta R_i / \Delta U_a$ besonders bei kleinerer Amplitude bedingt, während für große ΔU_a ein weiterer Bereich überstrichen wird, in welchem sich die Krümmungen beider Kennlinien entgegengesetzt auswirken und kompensieren. (S. hierzu noch die Abb. 4 und die letzten Ausführungen des Abschn. 5.)

5. Theoretische Behandlung des Verstärkers

In Abb. 3 ist das Ersatzschaltbild des Verstärkers gezeichnet, von welchem ausgehend nun die

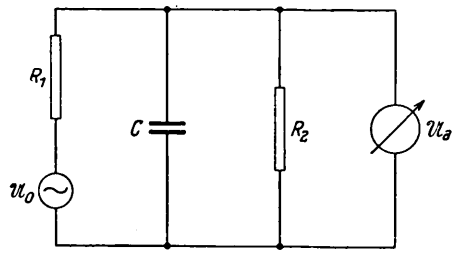


Abb. 3. Ersatzschaltbild von Abb. 1.

rechnerische Darstellung der gemessenen Kurven in Abb. 2 erfolgen soll. Nach Definition ist der Verstärkungsgrad $\mathfrak{V}$ gegeben durch

$$\mathfrak{V} = \frac{U^a}{U_0} = \mu \frac{\mathfrak{R}_a}{R_1 + \mathfrak{R}_a}, \text{ mit } \frac{1}{\mathfrak{R}_a} = \frac{1}{R_2} + j\omega C \quad (2)$$

(ω = Kreisfrequenz). Für lineare Verzerrung, die hier allein auftritt, ist nur $|\mathfrak{V}| = V$ maßgebend als Funktion von ω. Man erhält somit durch Einsetzen des Ausdrucks für $1/\mathfrak{R}_a$ in Gl. (2) und Erweitern mit

$$\frac{R_1}{R_2} + 1 - j\omega C$$

die Frequenzabhängigkeit des Verstärkungsgrades zu

$$V_\omega = \mu \frac{1}{\sqrt{(1 + R_1/R_2)^2 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (3)$$

worin $\tau = R_1 C$ die Zeitkonstante des Verstärkers bedeutet. Aus (3) folgt für reine Gleichspannungsverstärkung ($\omega = 0$) sofort

$$V_0 = \mu \frac{1}{1 + R_1/R_2}. \quad (4)$$

Die experimentellen Kurven sind des besseren Vergleichs wegen reduziert auf $V_0 = 1$. Sie sollen demnach einer Funktion

$$F(\omega) = \frac{V_\omega}{V_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 a^2}} \quad (5)$$

entsprechen, in welcher a eine Konstante ist mit dem Wert

$$a = \frac{\tau}{1 + (R_1/R_2)}. \quad (6)$$

Die Werte von C, R_1 und R_2 können jedoch nicht genügend genau aus den allgemeinen Röhren-

daten entnommen werden. α läßt sich aber aus Gl. (5) explizit angeben zu

$$\alpha = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{1}{[F(\omega)]^2} - 1}. \qquad (7)$$

Damit ist eine Prüfung möglich, ob die gemessenen Kurven der theoretischen Rechnung entsprechen. Dies ist nun nicht exakt der Fall. Man

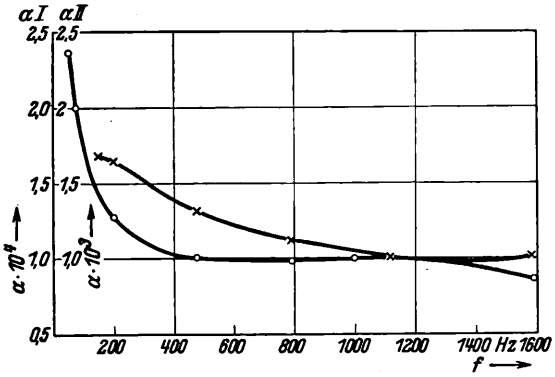


Abb. 4. Änderung von α mit der Frequenz auf Grund $\Delta R_i / \Delta U_a \neq 0$.

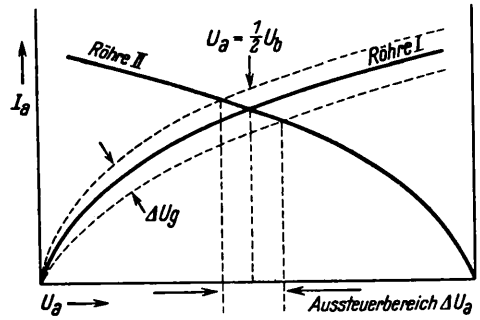


Abb. 5. Schematische Darstellung der Kennlinienverschiebung von I gegen die konstante Kennlinie II bei einer Gitterspannungsänderung ΔU_g. Bei Änderung von ΔU_a ändert sich der zugehörige Mittelwert der Kennlinienneigung sowohl für I wie für II.

sieht bereits in Abb. 2, daß die nach Gl. (5) mit einem den Meßwerten entnommenen festen Wert von α berechneten Kurven in ihrem Verlauf sich nicht völlig mit den gemessenen Punkten decken. Berechnet man α nach Gl. (7) aus den Meßdaten, so erhält man eine Frequenzabhängigkeit von der Form der Abb. 4, die sich folgendermaßen verstehen läßt: Die Anodenstromkennlinien von Penthoden sind im Sättigungsteil keine Geraden, sondern Parabeln von höherer Ordnung. Die Abb. 5 mag anschaulich wiedergeben, wie bei verschiedener Aussteuerung ΔU^a wegen der stets vorhandenen, wenn auch geringen Kennlinienkrümmung der dynamische Widerstand sich etwas ändert. Nach niederen Frequenzen hin nimmt mit der Verstärkung auch der Aussteuerbereich rascher zu, so daß in diesem Gebiet sich die Neigungsänderung der Widerstandsgeraden stärker bemerkbar macht. Dem entspricht die Zunahme von α mit kleiner werdender Frequenz in Abb. 4. Aus den Abb. 2 und 4 ist auch zu entnehmen, daß $d\alpha/d\omega$ sich im selben Sinne ändert wie $dF(\omega)/d\omega$. Rechnerisch läßt sich eine Korrektur von α nicht vornehmen, ohne auf Feinheiten der Penthodenkennlinie einzugehen. Diese schwanken aber bereits von einer Röhre zur andern. Die Gln. (5) und (6) reichen jedoch befriedigend aus, um die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung für die Praxis wiederzugeben.

Für die formgetreue Verstärkung von nichtsinusförmigen Wechselspannungen und von Impulsen muß außer der Frequenzabhängigkeit des Verstärkungsgrades auch noch berücksichtigt werden, daß die Phasenlaufzeit ebenfalls von ω abhängt. Bezeichnet man mit $\varphi(\omega)$ die Phasenverschiebung zwischen der Eingangs- und Ausgangsspannung bei einer Frequenz ω, so ist die zugehörige Phasenlaufzeit $t(\omega)$ gegeben durch

$$t(\omega) = \frac{\varphi(\omega)}{\omega}. \qquad (8)$$

φ ist gegeben durch

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\mathfrak{Im}\,\mathfrak{B}}{\mathfrak{Re}\,\mathfrak{B}} = -\omega a, \qquad (9)$$

so daß man aus (5) erhält

$$F(\omega) = \cos\varphi \qquad (10)$$

bzw.

$$\varphi = \arccos\frac{1}{\sqrt{1+\omega^2 a^2}}. \qquad (11)$$

Nach Einsetzen des Ausdrucks für φ in Gl. (8) lautet diese

$$t(\omega) = \frac{1}{\omega}\arccos\frac{1}{\sqrt{1+\omega^2 a^2}}. \qquad (12)$$

Für $\omega \to 0$ liefert eine Limesbetrachtung den Wert $t(0) = a$, woraus die Bedeutung der theoretischen Konstanten a als Phasenlaufzeit bei reiner Gleichspannungsverstärkung hervorgeht. Für die Praxis wichtig ist die Phasenlaufzeitdifferenz

zwischen den Frequenzen 0 und ω, also

$$t^* = a - t(\omega). \qquad (13)$$

Abb. 6 zeigt diese Funktion, berechnet aus den Gln. (12) und (13) mit den α-Werten der Kurven I und II in Abb. 2. Danach beginnt die Laufzeitdifferenz dort merklich zu werden, wo die Frequenz die Größenordnung $1/\alpha$ erreicht. Der Wendepunkt von t^* liegt in der Nähe von $\omega \approx 1/\alpha$. Bis

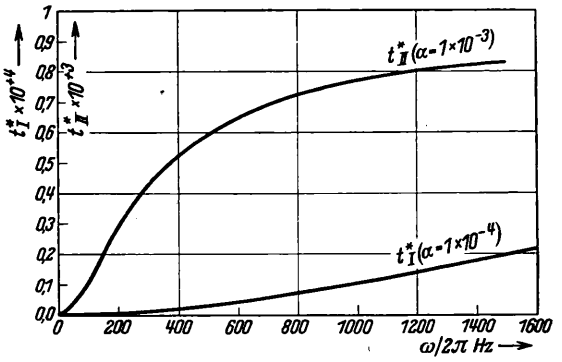


Abb. 6. Frequenzabhängigkeit der Phasenlaufzeit. Aufgetragen $t^* = \alpha - t(\omega)$.

herauf zu einer Frequenz von rund $1/10\alpha$ wird also die Formtreue der Verstärkung nicht-sinusförmiger Spannungen durch die Phasenlaufzeit nicht beeinträchtigt.

Aus Gl. (10) geht hervor, daß im Bereich niedriger Frequenzen der Verlauf von $F(\omega)$ durch die cos-Funktion gegeben ist. Die Kurve trifft also stets senkrecht auf die Ordinate. Der Wert von α bestimmt jeweils die Ausdehnung des bei $\omega = 0$ beginnenden Frequenzbereichs, in welchem die Verstärkung als annähernd frequenzunabhängig gelten darf, weil die Kurve $F(\omega)$ in diesem Bereich durch ihre horizontale Tangente ersetzt werden kann. Mit zunehmender Frequenz geht dann die Kurve in eine Hyperbel über, gemäß Gl. (5).

6. Verstärkung einer Rechtecksspannung

An den Verstärkereingang wurde eine Rechteckspannung einer Frequenz von 16 Hz und einer Impulsdauer von 10^{-2} sec angelegt, wobei der Anstieg an den Flanken der Impulse in etwa 10^{-7} sec erfolgte. Das Oszillogramm dieser Rechteckspannung zeigt Abb. 7a. Die Verzerrung durch den Verstärker erkennt man am Vergleich von Abb. 7a mit Abb. 7b, welche das Oszillogramm des Spannungsverlaufs am Verstärkerausgang darstellt. V_0 beträgt hier etwa 1700; der Verstärkungsgrad

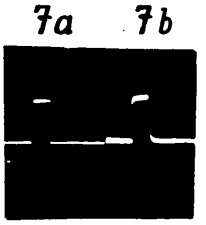


Abb. 7. Verstärkung einer Rechteckspannung.
a) Spannungsverlauf am Eingang des Verstärkers.
b) Spannungsverlauf am Ausgang des Verstärkers.

für die Rechteckspannung, gemessen im geradlinigen Teil der Impulse, hat innerhalb der Meßungenauigkeit denselben Wert. Mit einem RC-gekoppelten Verstärker kann man in diesem Frequenzgebiet nur eine wesentlich schlechtere Formtreue erreichen.

Die ausgeführten Messungen sowie die Rechnungen auf Grund des zugehörigen Ersatzschaltbildes erlauben die Feststellung, daß mit der Verstärkerschaltung nach O.H.A. Schmitt im Gebiet von 0—50 Hz eine nahezu frequenzunabhängige Spannungsverstärkung der Größenordnung 10^3 in einer einzigen Stufe erreichbar ist. Hier liegt der besondere Vorteil dieses Gleichspannungsverstärkers gegenüber RC-gekoppelten, mehrstufigen Verstärkern.

Über Legierungselektroden im galvanischen Element

Von HELMUT JEDLICKA*

(Z. Naturforschg. 4a, 301—302 [1949]; eingegangen am 27. November 1948)

Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Legierungselektroden, etwa der Amalgamelektroden, weisen den Weg, im galvanischen Element Stoffe mit erheblicher freier Energie, z. B. die Alkalimetalle und Ammoniumradikale, die wegen ihrer Reaktionsfähigkeit nicht unmittelbar in wäßrigen Lösungen benutzt werden können, in Legierungselektroden als elektromotorisch wirksame Aktivstoffe zu verwenden.

Kortüm[1] gibt für das Potential einer Zn-Amalgam-Elektrode die Formel:

$$\varepsilon = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{m^*_{Zn^{\cdot\cdot}}}{C_{Zn}\,\gamma^*} = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{m}{C_{Zn}\,\gamma^* + C_{Hg}(1-\gamma^*)} \qquad (1)$$

an. m^* und γ^* bedeuten dabei die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung und in der Metallphase. C stellt den von Nernst eingeführten „elektrolytischen Lösungsdruck" der beiden Metalle der Legierung dar. Für C_{Zn} wird ein Wert von $10^{+25,8}$ und für C_{Hg} von $10^{-29,1}$ errechnet, so daß sich für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{m^*_{Hg^{\cdot\cdot}}}{m^*_{Zn^{\cdot\cdot}}} \simeq 10^{-55} \cdot \frac{1-\gamma^*}{\gamma^*} \qquad (2)$$

ergibt. Selbst bei sehr geringem Zinkgehalt der Amalgamelektrode ist im Gleichgewicht die Konzentration der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung außerordentlich viel größer als die der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Aus (1) ergibt sich wegen der Kleinheit von C_{Hg}, daß das Glied $C_{Hg}(1-\gamma^*)$ für sämtliche Werte von γ praktisch vernachlässigt werden kann, so daß *im gesamten Mischungsbereich der Legierung das unedle Metall allein potentialbestimmend ist.* Das gleiche gilt für alle homogenen Legierungselektroden, sofern die elektrolytischen Lösungsdrucke der beiden Metalle genügend verschieden sind.

Je größer die Affinität des Legierungsmetalls zum Quecksilber ist, um so mehr weicht ε vom Normalpotential des reinen Metalls ab. Aus diesem Grunde zeigen z. B. die Alkali- und Erdalkalionen bei der Messung an der Quecksilber-Tropfelektrode von Heyrovsky Halbwellenpotentiale, die gegenüber ihren Normalpotentialen beträchtlich gegen positive Werte verschoben sind. Trotzdem wird beispielsweise für Na-Ionen noch ein Halbwellenpotential von —2,15 V, bezogen auf die Normal-Kalomelelektrode, gefunden[2].

Diese Erkenntnisse weisen den Weg, wie sich im galvanischen Element Stoffe mit erheblicher freier Energie, die wegen ihrer Reaktionsfähigkeit nicht unmittelbar in wäßrigen Lösungen benutzt werden können, in Legierungselektroden als elektromotorisch wirksame Aktivstoffe verwenden lassen.

Vom Verfasser konnten kürzlich derartige Elemente, die die Oxydation der Alkalimetalle ausnutzen, beschrieben werden[3].

Im Element Na-Amalgam/NaOH/CuO wird bei Verwendung von Kupferelektroden, die mittels Elektrolyse oberflächlich oxydiert sind, einer Amalgamkonzentration von 0,3 % und 10-proz. NaOH eine Spannung von etwa 1,87 V gemessen. Mit CuO-Granulat in einem Kupferdrahtnetzbeutel mißt man, bei sonst gleicher Anordnung, etwa 1,65 V. Im Vergleich zum Lalande-Element Zn/NaOH/CuO mit seiner Spannung von etwa 0,8 bis 1,1 V (je nach der Vorbehandlung der CuO-Elektrode), müßte jedoch, unter Berücksichtigung des experimentell an der Quecksilber-Tropfelektrode gefundenen Halbwellenpotentials für Na-Ionen, die Spannung des Elementes Na-Amalgam/NaOH/CuO etwa 1,92 bis 2,22 V betragen, errechnet aus der Differenz der Normalpotentiale von Na und Zn, abzüglich der Differenz $P_{1/2}$-ε, d. h. der Differenz Halbwellenpotential minus Normalpotential der Na-Ionen, nach Kortüm[2] 0,83 V.

* (14b) Schwenningen a. N., Austraße 20.

[1] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Dieterich'sche Verlagsbuchhdl., Wiesbaden 1948, S. 239/40.

[2] G. Kortüm[1], S. 390, Tab. 35.

[3] H. Jedlicka, Angew. Chem. (A) **60**, 282 [1948]; Z. Naturforschg. **3a**, 670 [1948]; Z. Funkschau **21**, 2 [1949].

Diese Differenz $P_{1/2}$-ε, von Kortüm als Maß für die freie Energie der Amalgambildung bezeichnet, kennzeichnet gerade den Energiebetrag, dessen Verlust die Reaktion

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$$

bei Verwendung von Amalgam so verlangsamt, daß sie im galvanischen Element mit wäßrigem Elektrolyten nutzbar gemacht werden kann.

Neben der Oxydation der Alkalimetalle gelingt im Element mit Alkali-Amalgam-Elektrode auch die Ausnutzung der Reaktion Alkalimetalle + Halogene. Das Element Cl_2(C)/NaCl/(Hg)Na, realisiert durch eine Kohle-Diffusionselektrode, der Cl_2-Gas zugeführt wird, wäßrige NaCl-Lösung als Elektrolyt und eine Na-Amalgam-Elektrode mit kleiner Na-Konzentration, besitzt eine Spannung von rd. 3 Volt. Auch hier wird, wie bei den Elementen, die die Reaktion Alkalimetalle + Sauerstoff nutzen, in bezug auf den Na-Verbrauch ein Ah-Nutzeffekt von rd. 90% beobachtet, so daß mit 1 g Na + $^1/_2\,Cl_2$ etwa 3 Wh elektrische Energie erzielt werden. Da zur Gewinnung von 1 g Na + $^1/_2\,Cl_2$ bei der Zersetzung von NaCl technisch rd. 5,5 Wh aufzuwenden sind, ergibt die Auswertung der Zersetzungsprodukte im beschriebenen Element einen Wirkungsgrad von etwa 55%.

Grundsätzlich erhebt sich die Frage, ob der begangene Weg nicht auch zu galvanischen Elementen führen kann, deren Aktivstoff kein Metall im üblichen Sinne mehr ist. Als Legierungselektrode dürfte dabei im Hinblick auf die obigen Gesetzmäßigkeiten die Amalgamelektrode zunächst besonders geeignet sein. Aber es ist denkbar, daß noch ganz andere geeignete flüssige, oder im Betrieb leicht zu verflüssigende „Legierungselektroden" gefunden werden.

Einige orientierende Versuche scheinen die obige Frage positiv zu beantworten. Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß die NH_4-Gruppe der Ammoniumverbindungen ebenso wie Kalium ein Amalgam bildet, also metallähnliche Eigenschaften besitzt, wurden kleine Zellen Hg/(NH_3 + H_2O)/Cu elektrolysiert und dabei sehr ähnliche Beobachtungen wie bei der Elektrolyse an Hg/NaOH/Cu-Zellen gemacht. Die an den Ammoniumzellen auftretende reversible Polarisation ergibt eine Spannung, die etwa derjenigen der Natriumzellen entspricht.

In gleicher Weise wurde dann die organische Ammoniumbase Tetramethylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_4NOH$, die bekanntlich eine sehr starke Base ist und im Gegensatz zu dem Ammoniumhydroxyd keine dem Ammoniak entsprechende, nicht ionisierbare Verbindung abspaltet, untersucht. Auch hier ergab die auftretende reversible Polarisation eine mit der Natriumzelle vergleichbare Spannung. Bemerkenswert ist, daß diese Polarisationsspannung noch längere Zeit nach der Elektrolyse meßbar ist und daß sie auch bei Belastung des Elementes beachtlich konstant bleibt. Die Beständigkeit des hier offensichtlich gebildeten $(CH_3)_4N$-Amalgams scheint demnach, soweit es sich jedenfalls um sehr kleine $(CH_3)_4N$-Konzentrationen handelt, derjenigen des Na-Amalgams ähnlich zu sein.

Es liegt nahe, die gleichen Vorgänge bei allen Alkyl-Ammonium-Salzen und -Laugen zu erwarten, da hierbei das Ammoniumion, wie von P. Karrer[4] erwähnt, dieselbe Rolle wie das Natrium im Kochsalz spielt, so daß sich voraussehen läßt, daß das freie Ammonium bzw. seine Alkylderivate ähnliche chemische Eigenschaften besitzen müssen wie ein Alkalimetall.

In solchen galvanischen Zellen sind also Ammoniumradikale als Aktivstoff elektrochemisch wirksam. Ihre Isolierung als freie Radikale würde eine Verwendung wie die des Natriums in den jetzt bereits technisch versuchten Na-Hg/NaOH/CuO-Zellen gestatten. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß in jüngster Zeit Schlubach[5] nachgewiesen hat, daß Tetraäthylammonium, $(C_2H_5)_4N$, in Lösung in flüssigem Ammoniak hergestellt werden kann.

Es muß zukünftigen Arbeiten überlassen bleiben, zu untersuchen, inwieweit sonstige freie Radikale, die z. Tl. bereits in Lösung und auch kristallinisch erhalten wurden[6], und Stoffe nach Art der Aluminiumtrialkyle oder Zinkdialkyle in galvanischen Zellen mit Legierungselektroden als Aktivstoff Verwendung finden können.

[4] P. Karrer, Lehrbuch der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Leipzig 1943, S. 141.

[5] Schlubach, zit. von P. Karrer[4].

[6] Hinweis von K. Freudenberg, Organische Chemie, Quelle & Meyer Verlag, Leipzig 1940, S. 32; P. Karrer[4], S. 419, 159.

Über die Entstehung der solaren Komponente der Ultrastrahlung

Von LUDWIG BIERMANN und ERICH BAGGE
Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen,
und dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. 4a, 303—315 [1949]; eingegangen am 24. Dezember 1948)

Die Beobachtungen von Forbush und Ehmert machen es sehr wahrscheinlich, daß gelegentlich Ultrastrahlung von der Sonne emittiert wird und daß hierfür Vorgänge in der Umgebung aktiver Sonnenflecken verantwortlich sind.

Die Änderungen der Magnetfelder aktiver Flecken ergeben, wie schon Swann bemerkt hat, induzierte elektrische Felder, deren Ringintegrale Werte bis zu 10^9—10^{10} V annehmen. Bisher war jedoch nicht zu verstehen, auf welchem Wege geladene Teilchen in diesen Feldern die diesen Potentialdifferenzen entsprechenden Energien erlangen können.

Es wird zunächst ein sehr spezieller Modellmechanismus betrachtet, bei dem die Bewegungsgleichung geschlossen integriert werden kann. Dann werden die Bewegungsverhältnisse allgemein diskutiert, und es wird gezeigt, daß gerade in komplizierteren aktiven Fleckengruppen Beschleunigungen $\| \mathfrak{H}$ auftreten werden, welche auf Ultrastrahlenergie führen können; wenn dies auf magnetischen Feldlinien geschieht, die in große Entfernung vom Fleck führen, können die beschleunigten Teilchen die Sonne verlassen.

Diese Diskussion gilt zunächst nur für sich ändernde Magnetfelder in derart verdünnter Materie, daß ihre Rückwirkung auf die Ausbreitung der Magnetfelder vernachlässigt werden darf. Tatsächlich erweist sich die Frage dieser Rückwirkung der Sonnenatmosphäre als sehr verwickelt. Andererseits ist es für die Entstehung der Ultrastrahlung hinreichend, wenn im Koronaniveau die Magnetfelder nur (größenordnungsmäßig) ihre Vakuumintensität haben und hinsichtlich der Regellosigkeit ihrer Gestalt und Veränderungen den Erscheinungen im Niveau der sichtbaren Oberfläche entsprechen; die ausführliche Diskussion erweist diese Vorstellung als begründet.

Schließlich werden die energetischen Verhältnisse diskutiert; es wird gezeigt, daß die beobachteten Intensitäten der Ultrastrahlungsspitzen verstanden werden können. Falls die hier ausgeführten Vorstellungen zutreffen, ist zu erwarten, daß das Energiespektrum der solaren Ultrastrahung keine untere Grenze bei 10^9 Volt besitzt, sondern daß viel mehr Energie durch weniger energiereiche Teilchen transportiert wird. Ferner zeigt sich, daß eine lokale Erniedrigung der Teilchendichte wesentlich für die Entstehung von Ultrastrahlung ist.

Im letzten Abschnitt wird die Frage diskutiert, ob die gesamte Ultrastrahlung durch Mechanismen der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Art entstanden sein und entstehen könnte: in diesem Zusammenhang wird der Einfluß der Expansion der Welt auf das Energiespektrum der Ultrastrahlung diskutiert.

Es gibt heute bereits eine Reihe von unabhängigen Hinweisen dafür, daß auf der Sonne gelegentlich aktive Bereiche vorhanden sind, die kosmische Strahlung emittieren und so Intensitätsschwankungen dieser Strahlung auf der Erde hervorrufen können. Hierauf haben neuerdings Forbush[1] und Ehmert[2] hingewiesen, welche deutliche Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von chromosphärischen Eruptionen und Intensitätsspitzen der Höhenstrahlung beobachteten. Diese Feststellungen wurden, z. Tl. jedenfalls, durch Messungen anderer Autoren[3] bestätigt, so daß Zweifel an der Realität des Phänomens kaum mehr möglich sind.

Andererseits hat Heß[4] schon im Jahre 1933 bemerkt, daß man den mit der Ortszeit des jeweiligen Beobachters veränderlichen Tagesgang dieser Strahlung mit seinem Teilchenmaximum in den frühen Nachmittagsstunden am einfachsten

[1] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946].

[2] A. Ehmert, Vortrag auf d. Physikertagung Göttingen, Sept. 1947. Vgl. Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

[3] A. Duperier, Proc. physic. Soc. **57**, 473 [1947]; D. W. N. Dolbear u. H. Elliot, Nature [London] **159**, 58 [1947]; H. V. Neher u. W. C. Roesch, Rev. mod. Physics **20**, 350 [1948].

[4] V. F. Heß, Nature [London] **159**, 58 [1947].

mit einer Eigenproduktion von Ultrastrahlung durch die Sonne erklären könne. Darüber hinausgehend weist Duperier[5], der seinen Registrierungen ein deutliches Minimum der Amplitude des Tagesganges in den Wintermonaten entnimmt, darauf hin, daß dieser Effekt als Folge der veränderlichen Zenithdistanz der Sonne im Laufe des Jahres zu verstehen ist. Es ist dabei möglich, diese Erscheinungen als Folge einer mäßigen Anzahl kleiner Intensitätsspitzen aufzufassen.

Schließlich aber kann die 27-Tage-Periode der kosmischen Strahlung, die nach den Untersuchungen von Broxon[6] eine sehr enge positive Korrelation zur relativen Größe der Fleckengebiete und deren durch die Sonnenrotation erzeugten 27-Tagesgang besitzt, in der Eigenproduktion von Höhenstrahlung durch die Sonne ihre einfache und natürliche Erklärung finden.

In Anbetracht dieser Sachlage scheint es uns berechtigt, die Frage nach dem Mechanismus aufzuwerfen, der den Ultrastrahlungspartikeln auf der Sonne die erforderlichen hohen Energien der Größenordnung 10^9—10^{10} eV verleiht.

Wenn Ultrastrahlung von der Sonne zur Erde gelangt, so ist dies nur möglich, sofern kein allgemeines Magnetfeld der Sonne der von Hale postulierten Art besteht; hierauf hat schon Forbush[1] hingewiesen. Die Beobachtungsbefunde über dieses Feld sind bekanntlich sehr widerspruchsvoll; daß es mindestens zeitweise unmeßbar klein ist, scheint schon sicher zu sein. Wir werden es daher im folgenden außer Betracht lassen.

Von Swann[7] wurde schon im Jahre 1933 ein Mechanismus beschrieben, der es erlauben sollte, Ladungsträger in elektrischen Ringfeldern um die sich ändernden Magnetfelder der Sonnenflecken zu beschleunigen. Bei der Diskussion dieses Vorganges ergibt sich aber die schon von Swann selbst besprochene Schwierigkeit, daß dieser Beschleunigungsmechanismus im Grunde nur im ersten Augenblick des eben beginnenden Aufbaus eines Fleckens ablaufen kann. Es ist nämlich erforderlich, daß zwar $\dot{H}$ sehr groß, H selbst aber noch verschwindend klein ($H \approx 10^{-3}$ G) ist. Nur dann nämlich werden die vereinigten Wirkungen des elektrischen und des magnetischen Feldes auf die Teilchen die nötigen Energien der Größenordnung 10^9—10^{10} eV übertragen.

In einer früheren Note[8] haben wir schon darauf hingewiesen, daß es jedoch andere Möglichkeiten gibt, auf Ladungsträger größere Energien zu übertragen, ohne daß hier die Swannschen Schwierigkeiten auftreten, und wir wollen im folgenden verschiedene Modelle im einzelnen diskutieren.

Die Vorgänge in Sonnenfleckengruppen

Es ist bekannt, daß sich der Verlauf der magnetischen Kraftlinien in Fleckenfeldern in einiger Näherung durch eine geeignete Verteilung magnetischer Dipole darstellen läßt. Die entsprechenden Dipolmomente erreichen[9] in Extremfällen Werte der Größenordnung einiger 10^{31} Gauß cm^3. Außerdem wird beobachtet, daß bei Fleckengruppen oft Zentren verschiedener Polarität nahe beieinander liegen und diese rasche Bewegungen ausführen, indem sie sich gegenseitig annähern oder auseinanderstreben[10]. Häufig treten auch neben zeitlich langsam veränderlichen Flecken plötzlich neue Flecken anderer oder gleicher Polarität auf und verschwinden dann wieder. In allen diesen Fällen müssen die sich ändernden magnetischen Felder auch elektrische Wirbelfelder induzieren, die geladene Teilchen beschleunigen können, und es erhebt sich nur die Frage, ob es unter den vielen Möglichkeiten für die räumliche Verteilung der elektrischen und magnetischen Felder auch solche gibt, die einerseits den Teilchen Energien der Größenordnung 10^9—10^{10} eV übermitteln und die andererseits auch so gerichtet sind, daß die Partikel die Sonne verlassen können. Um diese Frage entscheiden zu können, idealisieren wir die Vorgänge in den Fleckengruppen in bestimmter Weise und diskutieren die dort auftretenden Möglichkeiten der Teilchenbewegungen. Hierbei nehmen wir an, daß die Fleckfelder sich in der Korona etwa

[5] A. Duperier, Nature [London] **158**, 196 u. 974 [1946].
[6] F. W. Broxon, Physic. Rev. **62**, 507 [1942].
[7] W. F. G. Swann, Physic. Rev. **43**, 217 [1933].
[8] E. Bagge u. L. Biermann, Naturwiss. **1948**.
[9] S. dazu Chapman, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **103**, 117 [1913], u. F. W. Broxon[6].
[10] Welche hydrodynamischen Vorgänge diese Bewegungen hervorrufen und welcher Art die elektromotorischen Kräfte sind, die letzten Endes die Magnetfelder erzeugen, soll hier nicht diskutiert werden. T. G. Cowling hat gezeigt, daß die Magnetfelder der Flecken nicht im Photosphärenniveau primär erzeugt werden können, und daß in diesem Niveau Bewegungen quer zu den magnetischen Feldlinien sehr stark behindert werden. Vgl. Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **94**, 39 [1934].

wie im Vakuum ausbreiten. Diese Annahme werden wir noch näher diskutieren; hier bemerken wir nur, daß sie im Einklang ist mit den Schlüssen, die sich aus den Beobachtungen an Protuberanzen in der Nähe von Flecken ziehen lassen.

Die Teilchenbewegung in sich ändernden bipolaren Fleckenpaaren

Es werde angenommen, daß zwei magnetische Dipole der Momente μ_1 und μ_2, die die zwei Sonnenflecken repräsentieren sollen, im Abstand $2D$ voneinander sich mit der Geschwindigkeit v aufeinander zubewegen. Ihre Achsen seien senkrecht zur Sonnenoberfläche gerichtet; der Dipol B

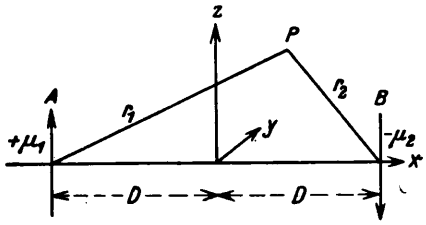


Abb. 1. Lage der Dipole.

(Abb. 1) bewege sich mit der Geschwindigkeit v auf A zu ($v/c \approx 10^{-6}$). Dann hat das Potential V der beiden Dipolfelder im Punkte P den Wert:

$$V = \frac{\mu_1 z}{r_1^3} - \frac{\mu_2 z}{r_2^3}. \tag{1}$$

Daraus folgt das Feld $\mathfrak{H}$:

$$\mathfrak{H} = -\operatorname{grad} V, \tag{2}$$

oder ausführlich

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_x &= 3z\left(\mu_1 \frac{x+D}{r_1^5} - \mu_2 \frac{x-D}{r_2^5}\right), \\ \mathfrak{H}_y &= 3zy\left(\frac{\mu_1}{r_1^5} - \frac{\mu_2}{r_2^5}\right), \\ \mathfrak{H}_z &= 3z^2\left(\frac{\mu_1}{r_1^5} - \frac{\mu_2}{r_2^5}\right) + \frac{\mu_2}{r_2^3} - \frac{\mu_1}{r_1^3}. \end{aligned} \tag{2a}$$

Zur Vereinfachung werde nun noch angenommen, daß der Dipol A (Abb. 1) relativ zur Sonnenoberfläche ruhe, dann entsteht für einen Beobachter auf der Sonne durch die Bewegung von B allein ein induziertes elektrisches Feld vom Betrage

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c}[v, \mathfrak{H}_B], \tag{3}$$

wobei $\mathfrak{H}_B$ das Magnetfeld darstellt, welches sich für $\mu_1 = 0$ aus (2a) ergibt[11].

Für ein Teilchen der Ladung Ze gilt daher die Bewegungsgleichung (p relativistischer Impuls):

$$\frac{dp}{dt} = Ze\,\mathfrak{E} + \frac{Ze}{c}[v\,\mathfrak{H}]. \tag{4}$$

Es ist im folgenden nicht unsere Absicht, alle möglichen Lösungen von (4) aufzusuchen und zu diskutieren. Wir wollen vielmehr zeigen, daß es überhaupt Lösungen gibt, die zu Teilchenbeschleunigungen im Bereich der Höhenstrahlungsenergien führen und die zugleich den Bewegungsvorgang voll zu übersehen gestatten. Dies scheint uns wichtig, da bisher kein Mechanismus bekannt war, der die Aussendung von Ultrastrahlungsteilchen durch die Sonne wirklich hat verstehen lassen.

Es soll darum hier unter allen möglichen Lösungen von (4) nur *die einfachste und analytisch streng integrierbare* angegeben und diskutiert werden. Natürlich ist es nicht unsere Meinung, daß dieses etwa der einzige in der Natur realisierte Vorgang dieser Art ist. *Wir werden im zweiten Teil dieser Arbeit die Beschleunigungsvorgänge unter allgemeineren Gesichtspunkten diskutieren* und zeigen, daß diese auch in komplizierteren Fällen möglich sind und wahrscheinlich *gerade dann* auftreten werden. Hier soll nur *die prinzipielle Möglichkeit der Partikelbeschleunigung zu hohen Energien an einem besonders durchsichtigen Beispiel*, das in vollem Umfang analytisch streng zu behandeln ist, vorgeführt werden.

Die Integration der Bewegungsgleichung im einfachsten Falle

Aus den Gln. (2a) entnimmt man, daß offenbar besonders einfache Verhältnisse vorliegen, wenn es Teilchenbahnen gibt, die nur in der Tangentialebene zur Sonnenoberfläche ($z = 0$) verlaufen. Dann nämlich verschwinden die Feldkomponenten $\mathfrak{H}_x$ und $\mathfrak{H}_y$ für beliebige Werte von μ_1 und μ_2. Außerdem aber sieht man, daß $\mathfrak{H}$ sogar zu Null werden kann, wenn $\mu_1 = \mu_2$ und $r_1 = r_2$ ist. Letzteres ist allerdings nur längs der y-Achse, also auf dem Mittellot zur Verbindungslinie der Fleckzentren, möglich.

[11] Man kann ebensogut annehmen, daß beide Flekken sich mit gleicher Geschwindigkeit aufeinander zubewegen.

Da andererseits in der x-y-Ebene überall das Magnetfeld nur eine einzige nicht verschwindende Komponente in Richtung von z besitzt, der Geschwindigkeitsvektor hingegen in Richtung der negativen x-Achse weist, so ist das elektrische Feld E nach (3) in Richtung von y orientiert.

Es ist damit unmittelbar klar, daß ein Teilchen, das sich einmal auf der y-Achse in Richtung dieser Geraden bewegt, diese nicht mehr verläßt, da es einerseits durch das Magnetfeld nicht mehr beeinflußt wird ($H = 0$), und andererseits die an ihm angreifende Kraft ZeE es genau in dieser Richtung beschleunigt.

Wir können deshalb durch Spezialisierung der Differentialgleichung (4) für die Bewegung in der $\dot{y}$-Richtung die Gleichung ableiten:

$$(x = z = 0\,;\ \dot{x} = \dot{z} = 0\,;\ \ddot{x} = \ddot{z} = 0\,;\ \mu_1 = \mu_2 = \mu)$$

$$m_0 \frac{d}{dt} \frac{\dot{y}}{\sqrt{1 - \dot{y}^2/c^2}} = \frac{Zev\mu}{c} \frac{1}{\sqrt{y^2 + D^2}^3}\,. \tag{5}$$

Hierbei ist m_0 die Ruhemasse des zu beschleunigenden Teilchens.

Die Integration der Gl. (5) gelingt in bekannter Weise durch Multiplikation mit $\dot{y}$ auf beiden Seiten:

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \dot{y}^2/c^2}} = \frac{Zev\mu}{cD^2} \left(\frac{y/D}{\sqrt{1 + y^2/D^2}} + E \right). \tag{6}$$

Wenn wir annehmen, daß das Teilchen in der Entfernung y_0 vom Zentrum startet, so besitzt es demnach beim Verlassen der Sonne die Energie:

$$E = \frac{Zev\mu}{cD^2} \left(1 - \frac{y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}} \right). \tag{7}$$

Die weitere Integration der Bewegungsgleichung (5) führt auf elliptische Integrale.

Aus (5) folgt nämlich

$$\dot{y}/c = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{a\,y/D}{\sqrt{1 + y^2/D^2}} - \frac{a\,y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}}\right)^2 - 1}}{1 + \frac{a\,y/D}{\sqrt{1 + y^2/D^2}} - \frac{a\,y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}}}\,, \tag{8}$$

mit der Abkürzung:

$$a = \frac{Zev\mu}{m_0 c^3 D^2}\,. \tag{9}$$

Der zeitliche Ablauf der Bewegung des Teilchens kann damit dem Ausdruck entnommen werden

$$t = \frac{D}{ca} \int_{y_0}^{y} d\left(\frac{a\,y}{D}\right) \frac{1 + \frac{a\,y/D}{\sqrt{1 + y^2/D^2}} - \frac{a\,y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}}}{\sqrt{\left(1 + \frac{a\,y/D}{\sqrt{1 + y^2/D^2}} - \frac{a\,y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}}\right)^2 - 1}}\,. \tag{10}$$

Daraus ergibt sich die für den Bewegungsablauf charakteristische Zeit t_0:

$$t_0 = \frac{D}{ca} = \frac{m_0 c^2 D^3}{Zev\mu}\,. \tag{11}$$

Die Größe t_0 stellt bis auf Faktoren der Größenordnung Eins diejenige Zeit dar, die das Teilchen etwa benötigt, um den für den Beschleunigungsvorgang wesentlichen Teil des Fleckfeldes zu durcheilen.

Diskussion der Ergebnisse für das bipolare Dipolfeld

Die im letzten Abschnitte eingeführten Annahmen über die Feldverläufe sind bei den auf der Sonne auftretenden Magnetfeldern natürlich nie in mathematischer Strenge erfüllt, insbesondere ist der von uns diskutierte Spezialfall $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ nur ganz selten realisiert. Weiter ist zu bedenken, daß es nur in einer gewissen Näherung erlaubt ist, die Magnetfelder der Flecken durch solche von Dipolen zu idealisieren. Nach Untersuchungen von Chapman[9] ist man mindestens ebenso berechtigt, das Feld eines Sonnenflecks durch das eines magnetischen „Einzelpols" approximativ darzustellen.

Schließlich aber ist zu beachten, daß die realen Flecken natürlich keine Singularitäten in den Fleckzentren besitzen, sondern daß diese vielmehr im Mittelbereich über weite Gebiete hinweg (einige 1000 km) einen Maximalwert der Feldstärke von einigen Tausend Gauß haben können.

Bei anderen Annahmen über die Feldverläufe lassen sich leider die Bewegungsgleichungen der Teilchen auch in ausgesuchten Spezialfällen nicht so einfach integrieren wie in dem eben besprochenen Falle. Man muß dann andere Betrachtungen durchführen, die weiter unten besprochen werden. Wir wollen hier nur feststellen, daß allein aus dimensionsanalytischen Gründen für einen Modellvorgang, der dem von Abb. 1 nachgebildet ist, bei dem aber die Dipole A und B durch zwei gleich-

namige Einzelpole ersetzt sind, die Energie, die ein Teilchen bei Beschleunigungsvorgängen in diesem Felde gewinnen kann (hinsichtlich des Mechanismus vergleiche hierzu den folgenden Abschnitt), den Wert besitzen muß:

$$E \cong \frac{Z e v p}{c D} . \qquad (12)$$

Hierbei sei p die „Polstärke" der Flecken. Wir werden sogleich zeigen, daß sich in diesem Falle etwa die gleichen Teilchenenergien ergeben wie nach Gl. (7).

Zunächst mögen die nach (7) zu erwartenden Energiewerte abgeschätzt werden.

Bei Wanderungsgeschwindigkeiten von etwa einem Fleckdurchmesser pro Tag, kann man mit Werten von v rechnen

$$v/c \sim 10^{-6} . \qquad (13)$$

Für die „magnetischen Momente" von Flecken setzt man an:

$$\mu \approx \frac{4\pi}{3} \bar{H} R^3 \sim 10^{31} \quad \text{Gauß cm}^3 \qquad (14)$$

(H=magnet. Feldstärke; R=Fleckradius 10^9 cm),

$$\bar{H} \approx 2000 \text{ Gauß} . \qquad (15)$$

Als Abstand wählen wir $D = 1{,}5 \cdot 10^9$ cm. Mit diesen Zahlwerten ergibt sich für E nach (7):

$$E \approx 10^9 \text{ eV (für } y_0/D = 0{,}3 \text{ und } Z = 1) . \qquad (16)$$

Diese Zahlwerte sind natürlich nur als grobe Richtwerte zu betrachten, die nach beiden Seiten beträchtlich abweichen können. So sind, wie schon oben erwähnt, Fleckfelder mit einem äquivalenten $\mu = 10^{31}$ Gauß cm^3 keine Seltenheit; auch kommt es ziemlich häufig vor, daß zwei verschiedenpolige Flecken, die erst getrennte Bereiche vorstellten, sich nahe kommen und äußerlich zu einem einzigen Fleck verschmelzen, so daß für das Auge die bipolare Natur des Flecks gar nicht mehr erkennbar ist.

Die D-Werte können dann um Faktoren von 2—4 kleiner sein als die oben angenommenen Werte. Schließlich aber stellt die Wanderungsgeschwindigkeit $v/c = 10^{-6}$ einen Wert dar, der sich aus Mittelbildungen über aktive Flecken bei Beobachtungen von Tag zu Tag ergeben. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß kurzfristig höhere v/c-Werte auftreten.

Jedenfalls aber zeigt die Abschätzung (16), daß unter den hier diskutierten Umständen Teilchen der Ladung Ze Energien vom Betrage $Z \cdot 10^9$ eV erhalten können.

Die oben angeführten Argumente machen es weiterhin plausibel, daß diese Energiewerte in besonderen Fällen leicht um eine Zehnerpotenz höher liegen können, und es scheint uns damit verständlich, daß die von Forbush, Ehmert u. a. beobachteten Effekte wirklich von Teilchen ausgelöst wurden, die ihre Energien von den veränderlichen Magnetfeldern der Sonnenflecken bezogen.

Daß diese Energieabschätzung dabei weitgehend von der speziellen Annahme über den Feldverlauf im Fleck selbst unabhängig ist, zeigt ein Vergleich der Gln. (7) und (12), wenn man dabei vom „Geometriefaktor"

$$1 - \frac{y_0/D}{\sqrt{1 + y_0^2/D^2}} \quad \text{absieht.}$$

Da sich ja p näherungsweise ergibt aus der Beziehung: $p \sim \pi R^2 H$, so sieht man, daß sich (12) aus (7) ableiten läßt, indem man den letzteren Ausdruck mit dem Faktor $3D/4R$ multipliziert. Dieser aber ist unter Berücksichtigung von (14) und (15) von der Größenordnung *Eins*, so daß wir nach (7) zu den gleichen E-Werten gelangen.

Weiterhin sei vermerkt, daß sich mit den hier angenommenen Zahlwerten nach (11) für die „Beschleunigungszeit" t_0 ergibt:

$$t_0 = \frac{m_0 c^2 D^3}{Z e v \mu} \sim \frac{1}{30} \text{ sec} \quad \text{(für Protonen } Z = 1) . \qquad (17)$$

Diese Zeit ist sehr klein gegen die Zeiträume, in denen sich die Feldverläufe von H und E merklich ändern, so daß jedenfalls damit unsere Betrachtungen (1) bis (11) nachträglich gerechtfertigt sind, denen die stillschweigende Annahme zugrunde liegt, daß während des Beschleunigungsvorganges die elektrischen und magnetischen Felder als konstant angesehen werden können.

Schließlich werde kurz noch der Einfluß der Bremsung durch die Sonnenmaterie diskutiert. Es ist klar, daß es für diesen Effekt wesentlich auf den Verlauf der Gesamtelektronendichte N_e^* (gebundene + freie Elektronen) am Sonnenrand ankommt. Wir haben deshalb in Abb. 2 diese dargestellt und die daraus folgende Bremsung von Protonen im „Minimum der Ionisation" angegeben.

Diesen geringen Bremsverlust (~ 3000 eV/cm in Luft unter Normalbedingungen) erleiden Protonen zwar erst, wenn sie schon Energien der Größenordnung $5 \cdot 10^8$ eV besitzen. Für energieärmere wächst er stark an und erreicht etwa den 200-fachen Wert für Protonen einer Energie von ~ 1 MeV; um etwa einen weiteren Faktor 100 vergrößert er sich für ganz langsame Protonen der Energie 100—1000 eV.

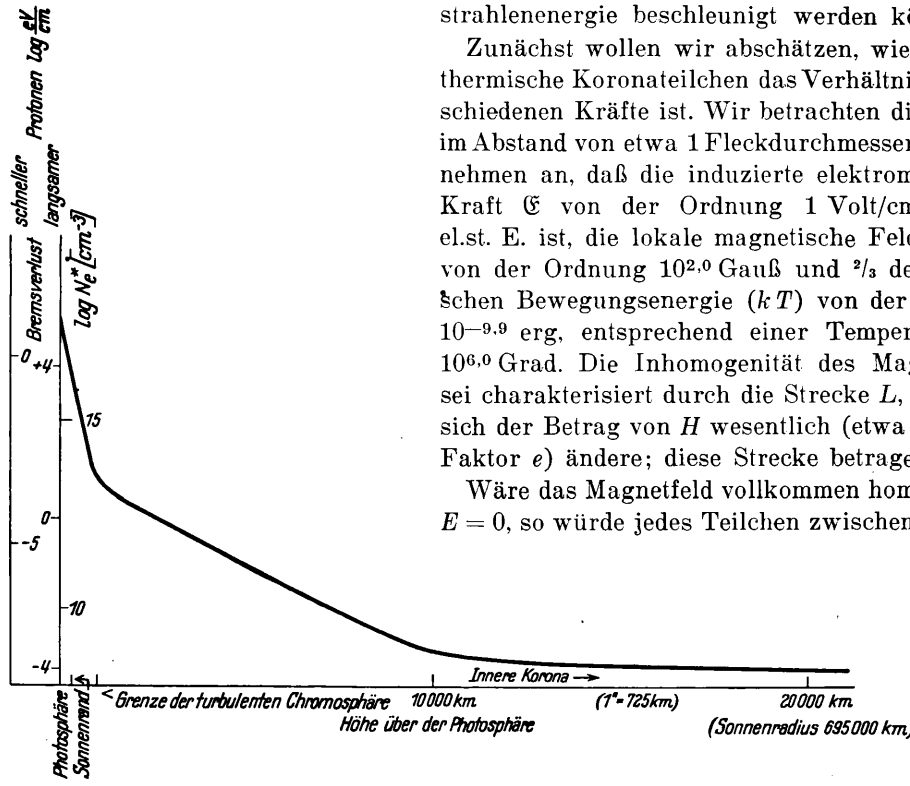


Abb. 2. Gesamtelektronendichte und Bremsverlust von Protonen in Abhängigkeit von der Höhe über der Photosphäre.

Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse zeigt im Zusammenhang mit Abb. 2, daß bei elektrischen Feldstärken der Größenordnung 1 eV/cm, wie sie in sehr aktiven Fleckfeldern auftreten, Beschleunigungen vom Bereiche der mittleren Chromosphäre ab, d. h. 3000—5000 km oberhalb der Photosphäre, stattfinden können. Jedenfalls überwiegt von da ab selbst bei langsamen Protonen die beschleunigende elektrische Kraft den Einfluß der Bremsung durch die Sonnenmaterie.

Für höher geladene Teilchen (Fe XVI oder Ni XIV) setzen entsprechend günstige Verhältnisse bei etwas größeren Höhen, sicher aber von der unteren Grenze der Korona ab ein, in einem Bereiche also, in dem diese Teilchen ohnehin erst in merklicher Anzahl auftreten.

Die Beschleunigung längs ins Unendliche führender magnetischer Kraftlinien

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie geladene Teilchen längs der magnetischen Feldlinien, die ins Unendliche laufen, auf Ultrastrahlenenergie beschleunigt werden können.

Zunächst wollen wir abschätzen, wie groß für thermische Koronateilchen das Verhältnis der verschiedenen Kräfte ist. Wir betrachten die Korona im Abstand von etwa 1 Fleckdurchmesser, und wir nehmen an, daß die induzierte elektromotorische Kraft $\mathfrak{E}$ von der Ordnung 1 Volt/cm $= 10^{-2,5}$ el.st. E. ist, die lokale magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ von der Ordnung $10^{2,0}$ Gauß und $^2/_3$ der thermischen Bewegungsenergie (kT) von der Ordnung $10^{-9,9}$ erg, entsprechend einer Temperatur von $10^{6,0}$ Grad. Die Inhomogenität des Magnetfeldes sei charakterisiert durch die Strecke L, längs der sich der Betrag von H wesentlich (etwa um einen Faktor e) ändere; diese Strecke betrage $10^{9,5}$ cm.

Wäre das Magnetfeld vollkommen homogen und $E = 0$, so würde jedes Teilchen zwischen 2 Stößen seinen Larmor-Kreis um eine feste magnetische Feldlinie beschreiben. Der Radius R_L desselben beträgt $mvc/ZeH = c\sqrt{2mkT}/ZeH$. Für Protonen ergeben sich z. B. 4 cm, für Elektronen 1 mm, für 14-fach geladene Fe-Ionen 2 cm. Wenn die Teilchen (Protonen oder Elektronen) sich dagegen senkrecht zum Magnetfeld mit Höhenstrahlenenergie bewegen, ist der Larmor-Radius für beide etwa 10^4 cm.

Wirkt nun außerdem ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$, dessen Betrag $\ll H$ ist, so wirkt die Komponente von $\mathfrak{E}$, die $\| \mathfrak{H}$ ist (wir nennen sie $E\|$), direkt beschleunigend. Das Teilchen gewinnt daher pro cm

Weg längs der magnetischen Feldlinie Z eV Energie, falls $E \parallel 1$ Volt/cm beträgt. Die Komponente von $\mathfrak{E}$ dagegen, welche $\perp \mathfrak{H}$ ist (wir bezeichnen sie durch $E_\perp$), bewirkt nur eine Drift $\perp$ zu $\mathfrak{H}$ und $\perp \mathfrak{E}$, mit der Geschwindigkeit $cE_\perp/H = 10^6$ cm/sec = 10 km/sec. In einem Koordinatensystem nämlich, das mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ sich gegen die Sonne bewegt, ergibt die Lorentz-Transformation eine elektromotorische Kraft $\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]$, so daß in dem $\perp \mathfrak{H}, \mathfrak{E}$ mit der Geschwindigkeit $cE_\perp/H$ driftenden Koordinatensystem $\mathfrak{E}$ durch $\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]$ gerade kompensiert wird. Im driftenden Koordinatensystem beschreibt das Teilchen (Ion oder Elektron) daher seine ungestörte Kreisbahn.

Die Beschleunigung beträgt für $E \parallel = 1$ Volt/cm für ein Proton $10^{11,8}$ cm/sec², für ein Elektron $10^{15,2}$ cm/sec², für ein Fe-XV-Ion $10^{11,4}$ cm/sec². Die Endgeschwindigkeit wird gemäß Gl. (17) erreicht in Zeiten einer Größenordnung von 10^{-1} sec oder weniger. Die seitliche Drift spielt keine Rolle für die Bahn des Teilchens während des Beschleunigungsvorganges.

Die Wirkung der Inhomogenität des Magnetfeldes läßt sich im Falle $R_L \nabla \ln|\mathfrak{H}| \ll 1$ auf folgende Art überblicken[12]. Das um eine magnetische Kraftlinie umlaufende Ion oder Elektron stellt (unabhängig vom Betrag oder Vorzeichen von Z) ein magnetisches Doppelblatt dar vom mittleren Moment

$$\mathfrak{M} = -\mathfrak{H} \cdot (\text{kinetische Energie} \perp \mathfrak{H}) : H^2 = -\frac{|\mathfrak{M}|}{H}\mathfrak{H}. \quad (18)$$

Dieses Moment bleibt auch bei der Bewegung in einem inhomogenen oder sich ändernden Magnetfeld konstant, d. h. der Larmor-Kreis umschließt eine gleichbleibende Anzahl magnetischer Feldlinien[13]. Die Kraft, die das Magnetfeld H auf ein Moment $\mathfrak{M}$ ausübt, ist gegeben durch den Ausdruck

$$(\mathfrak{M}\,\text{grad})\,\mathfrak{H} = -\frac{\mathfrak{M}}{H}(\mathfrak{H}\,\text{grad})\,\mathfrak{H}, \quad (19)$$

mit der x-Komponente

$$\frac{|\mathfrak{M}|}{H}\left(H_x\frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y\frac{\partial H_x}{\partial y} + H_z\frac{\partial H_x}{\partial z}\right). \quad (20)$$

Für rot $\mathfrak{H} = 0$ beträgt die Kraft $M\nabla H$, sie ist also von der Größenordnung $kT/L \approx 10^{-19,5}$ dyn, und für ein Ion und Elektron zusammen das Doppelte hiervon. Die Komponente dieser Kraft, welche senkrecht zu H ist, bewirkt wie im Feld der elektrischen Feldstärke eine Drift, welche aber noch sehr viel langsamer ist, da $kT/L \ll eE$ ist. Die Komponente $\parallel \mathfrak{H}$ ist jedenfalls $\ll eE$, kann also gegen diese außer Betracht bleiben. Dagegen ist sie bei hoher Ionisation von der Größenordnung der Schwerkraft. Daher sollte diese Kraft ein gewisses Raumgebiet über aktiven Flecken weitgehend materiefrei halten können.

Es zeigt sich also, daß im Bereich der gemachten Approximationen[14], d. h. jedenfalls in einer sehr weiten Umgebung der Flecken, geladene Teilchen nur längs der magnetischen Kraftlinien beschleunigt werden. Um die Sonne zu verlassen, müssen sie daher auf Feldlinien starten, welche in einer noch zu bestimmenden Annäherung ins Unendliche führen.

Der Verlauf der magnetischen Kraftlinien über Flecken

a) Stationäre Flecken

Die Beobachtung zeigt, daß das Flächenintegral $\int H_z\,dF$ (H_z Normalkomponente der magnetischen Feldstärke) bei den Einzelflecken einer bipolaren Fleckengruppe im allgemeinen ganz verschiedene Werte annimmt. Mindestens die von dem größeren Fleck ausgehenden magnetischen Feldlinien müssen daher größtenteils in einer so weiten Umgebung des Flecks zur Oberfläche zurückkehren, daß die magnetische Feldstärke unter die Meßgrenze rückt[15]. Nehmen wir an, daß diese bei $^1/_{20}$ der mittleren Feldstärke eines großen Flecks liegt, so muß die Fläche der fraglichen Umgebung mindestens 20-mal so groß sein, d. h. von der Ordnung 10^{10} km². Wenn andererseits die Feldlinien des schwächeren Flecks der Gruppe (deren magnetische Polarität der des Hauptflecks entgegengesetzt angenommen sei) größtenteils in den

[12] Alfvén, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **27**. Nr. 22 [1940].

[13] Die Fläche des Larmor-Kreises ist unter diesen Umständen $\sim 1/H$.

[14] Zu denen die Kleinheit der Zentrifugalbeschleunigung infolge der Krümmung der magnetischen Feldlinien hinzutritt; die Winkelgeschwindigkeit längs $\mathfrak{H}$ muß klein sein gegen die um H.

[15] Man darf vermutlich annehmen, daß die die Flekken umgebenden chromosphärischen Fackelgebiete, wie sie auf den Spektroheliogrammen im Lichte der Linie K erscheinen, die Ausdehnung der Magnetfelder im Niveau der Chromosphäre anzeigen.

Hauptfleck hineinliefen, sollte man irgendeine Asymmetrie der Feldverteilung erwarten; diese ist nie beobachtet worden, doch mag dies an der Anlage der bisherigen Beobachtungen liegen.

Viele Beobachtungen an Protuberanzen in der Nähe von Flecken sprechen dafür, daß die Bewegungen einzelner Teilelemente derselben von magnetischen Feldlinien geführt werden[16], die bogenförmig hoch über der Sonnenoberfläche verlaufen und in einen Fleck einmünden.

Endlich kann man leicht sehen, daß eine Abschirmung des Magnetfeldes einer stationären Fleckengruppe gegen die Korona hin durch entsprechende Flächenströme in der Chromosphäre auf unmöglich hohe magnetische Druckgradienten führen würde. Die Höhe der Chromosphäre (etwa 10000 km) ist nämlich klein gegen die Ausdehnung großer Flecken und vergleichbar mit derjenigen kleiner Teilflecken einer Gruppe. Wegen $\operatorname{div}\mathfrak{H}=0$ müßte dann in der Chromosphäre $|\mathfrak{H}|$ überall von derselben Ordnung wie in der Photosphäre sein. Da $\dot{\mathfrak{E}}$ sicher $\ll \mathfrak{i}$ ist, müßte $\mathfrak{i}/c = \operatorname{rot}\mathfrak{H}/4\pi$ sein, und der magnetische Druckgradient wäre

$$\mathfrak{k} = \frac{1}{4\pi}[\mathfrak{H}\ \operatorname{rot}\mathfrak{H}] \approx \frac{\mathfrak{H}^2}{4\pi} \div 10000\ \mathrm{km} \approx 10^{-4}\left[\frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}^3}\right]. \tag{21}$$

Diesem müßte das Gleichgewicht gehalten werden durch eine Masse pro Flächeneinheit der Ordnung $\mathfrak{H}^2/4\pi g$, welche also einen Druck der Ordnung $\mathfrak{H}^2/4\pi \approx 10^5\ \mathrm{dyn/cm^2}$ erzeugen würde. Dies ist aber um einige Zehnerpotenzen höher als der nach aller sonstigen Erfahrung in der Chromosphäre herrschende Druck. Flössen andererseits derartige abschirmende Ströme in der Photosphäre, so müßten die magnetischen Feldlinien im wesentlichen horizontal verlaufen, was ebenfalls aller Erfahrung widerspricht. Eine generelle Abschirmung der Fleckfelder gegen die Korona scheint demnach ausgeschlossen zu sein, und für stationäre Flecken kann das Magnetfeld im Raum über den Flecken nicht wesentlich verschieden sein von dem, welches durch die Flecken im Vakuum erzeugt würde.

Es ergibt sich nun das Problem, für aktive (zeitlich veränderliche) Fleckengruppen ein Bild über die entsprechenden Änderungen von $\mathfrak{H}$ im Raum über den Flecken zu gewinnen.

[16] T. G. Cowling, Proc. Roy. Soc. [London] **183**, 453 [1945].

b) Aktive Flecken

Wir betrachten zunächst einige Grenzfälle. Die einfachste und schon mehrfach behandelte Näherung* besteht darin, die Atmosphärenschichten über dem Fleck als unbewegliche leitende Schicht einer festen elektrischen Leitfähigkeit σ mit der magnetischen Permeabilität 1 und der Dielektrizitätskonstante 1 anzusehen. Für einen Überblick genügt folgende Betrachtung. Bezeichnet man das Vektorpotential der magnetischen Feldstärke durch $\mathfrak{A}$ und nimmt an, daß wegen der hohen Leitfähigkeit keine Raumladungen auftreten, so gilt

$$\Delta\mathfrak{A} - \frac{1}{c^2}\ddot{\mathfrak{A}} = -\frac{4\pi}{c}\mathfrak{i} = \frac{-4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E} = +\frac{4\pi\sigma}{c^2}\dot{\mathfrak{A}}. \tag{22}$$

Nur für räumlich konstantes σ kann man auch die entsprechende Gleichung für $\mathfrak{H}$ hinschreiben. Da die betrachteten Zeiträume $\gg \sigma^{-1}$ sind, bleibt im wesentlichen die Diffusionsgleichung für jede Komponente von $\mathfrak{A}$ übrig[16]. Wird das Anwachsen von $\mathfrak{H}$ durch die Zeitkonstante ω (sec^{-1}) charakterisiert, so ist die Entfernung Δx, welche die Änderung von $\mathfrak{H}$ erreicht, größenordnungsmäßig gegeben durch die Beziehung

$$\Delta x^2 \approx \frac{c^2}{4\pi\sigma\omega}, \quad \Delta x^2\,\omega^2 \approx c^2\frac{\omega}{4\pi\sigma}\left[\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}\right]^2. \tag{23}$$

Die Störung pflanzt sich also fort mit der Geschwindigkeit $c\sqrt{\omega/4\pi\sigma}$. Bei bestimmten einfachen Symmetrieverhältnissen lassen sich die Lösungen auch explizit hinschreiben.

Setzt man $\omega = 10^{-5}$ und $\sigma = 10^{+12}$ (etwa entsprechend der ungestörten Photosphäre), so folgt für die Geschwindigkeit $10^{1.5}$ cm/sec und für Δx $10^{6.5}$ cm.

Daß die Ausbreitung von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{H}$ nicht mit Lichtgeschwindigkeit erfolgt, wird bewirkt durch die Induktionsströme, welche jeder Änderung von $\mathfrak{H}$ entgegenwirken. Die Wechselwirkung dieser Induktionsströme mit dem Magnetfeld bewirkt wieder einen Druck quer zu den magnetischen Feldlinien, dessen Kraftdichte gegeben ist durch

$$\mathfrak{k} = \left[\frac{\mathfrak{i}}{c}\mathfrak{H}\right] = -\frac{\sigma}{c^2}[\dot{\mathfrak{A}}\ \operatorname{rot}\mathfrak{A}] \approx \frac{\mathfrak{H}^2}{4\pi\Delta x}, \tag{24}$$

* S. z. B. Kiepenheuer, Ann. d'Astrophysique 8, 210 [1945]; **9**, 42 [1946].

bis auf einen Faktor der Größenordnung π. Um festzustellen, ob unsere Annahme einer ruhenden Schicht gerechtfertigt war, haben wir f. den magnetischen Druckgradienten, zu vergleichen mit dem Gradienten des Gasdrucks $|\nabla P|$. Nun ist $\mathfrak{H}^2/4\pi$ über Flecken von der Ordnung 10^5. Andererseits ist

$$|\nabla P| = \frac{d \log P}{dr} P = \frac{P}{h}, \qquad (25)$$

wobei h (die sog. homogene Dicke der Schichtung) in der Photosphäre und der unteren Chromosphäre etwa 100 km, in der mittleren und oberen Chromosphäre etwa 1000 km, in der Korona sogar größenordnungmäßig 100000 km beträgt. Der Gasdruck P beträgt in der Photosphäre 10^5 dyn/cm^2, in der unteren Chromosphäre etwa 10^3, in der mittleren und oberen Chromosphäre 10^2 bis 10^{-1}.

Es folgt hieraus, daß die oft gemachte Annahme einer unbeweglichen leitenden Atmosphäre zwar unterhalb der Photosphäre berechtigt ist, oberhalb derselben aber nicht. Die eintretenden Bewegungen sind primär von der Art, daß die magnetische Flußänderung durch jeden materiellen Querschnitt klein bleibt; die durch die eintretenden Bewegungen induzierten elektromotorischen Kräfte wirken den durch die Änderung von $\mathfrak{H}$ induzierten entgegen, mit der Einschränkung allerdings, daß hierdurch nur die Komponenten von $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ kompensiert werden können.

Es zeigt sich also, daß die Ausbreitung von Störungen des Magnetfeldes einer aktiven Fleckengruppe zwar im Photosphärenniveau und erst recht darunter sehr langsam erfolgt, in die Chromosphäre und erst recht in die Korona hinein aber weitaus rascher, als die Rechnung für eine ruhende Atmosphäre andeutet. Die Tatsache, daß nur Bewegungen und hierdurch induzierte elektromotorische Kräfte $\perp \mathfrak{H}$ primär hervorgerufen werden können, bedingt, daß die Gestalt des Feldes sich bei der Ausbreitung ändern muß. Es kommt hinzu, daß die eintretenden Bewegungen noch von der relativen Lage von $\mathfrak{H}$ und ∇P abhängen. Bewegungen $\perp \nabla P$ treten sehr viel leichter ein als solche $\parallel \nabla P$.

c) Die Ausbreitung der Feldstörungen ins Koronaniveau

Nun ist noch ein weiterer wesentlicher Umstand zu berücksichtigen. Die elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld hängt bei den Dichten, die in der Sonnenatmosphäre vorkommen, sehr stark ab von dem Winkel zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$. Die elektrische Leitfähigkeit $\parallel \mathfrak{H}$ ist praktisch die gleiche wie die für $\mathfrak{H} = 0$, während die Leitfähigkeit quer zum Magnetfeld dadurch reduziert ist, daß jedes Elektron und Ion zwischen zwei Stößen seinen Larmor-Kreis beschreibt und daher überhaupt nur durch Stöße quer zu $\mathfrak{H}$ fortschreiten kann. Das Maß dieser Behinderung hängt ab von der Zahl der Larmor-Umläufe zwischen zwei Stößen, und diese wieder vom Verhältnis H/p_e (p_e Elektronendruck); die Grenze liegt etwa bei $H/p_e \approx 2$ Gauß cm^2/dyn. Die Verminderung von σ für $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ beträgt schon in der Chromosphäre eine ganze Anzahl von Zehnerpotenzen.

Betrachtet man nun, wie das aus Gründen der Einfachheit gewöhnlich geschehen ist, zylindersymmetrische Magnetfelder, so ist $\mathfrak{E}$ stets $\perp \mathfrak{H}$, und es kommt nur die maximal reduzierte elektrische Leitfähigkeit in Betracht. Dies bewirkt, daß in solchen Fällen die induzierten Ströme schwach sind und die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Feldes besonders groß ist.

Geht man auf die Diffusionsgleichung von $\mathfrak{A}$ zurück, so kann man sagen, daß die Komponenten von $\mathfrak{A}$, welche $\perp \mathfrak{H}$ sind, rasch diffundieren, die Komponente von $\mathfrak{A}$, die $\parallel \mathfrak{H}$ ist, nur langsam. In Fleckengruppen ohne besondere Symmetrieeigenschaften werden daher die Induktionsströme immer nur partiell das Fortschreiten eines Feldes zu hindern vermögen.

Als einfaches Modell denke man sich ein Bündel an den Enden verbundener, zur x-Achse paralleler isolierter Metalldrähte, welche die Leitfähigkeit $\parallel x$ groß machen, während die Leitfähigkeit $\perp x$ sehr klein ist. Schicken wir nun durch eine flache Spule in der x-y-Ebene, deren Durchmesser klein sei gegen die Ausdehnung des Bündels, einen Strom, so fließen induzierte Ströme nur in der x-Richtung. Demnach wird die Ausbreitung der H_x-Komponente des durch die Spule erzeugten Magnetfeldes überhaupt nicht affiziert, während die H_y-Komponente sich nur sehr langsam durch das Drahtbündel hindurch ausbreiten wird. Der Teil der H_z-Komponente, der von dem Vektorpotential A_y herrührt, breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus, während der von A_x herrührende Teil von H_z sich wieder nur sehr langsam ausbreitet ($A_z = 0$). Aus Symmetrie-

gründen sind beide Anteile in der Spulenachse im Endzustand ($t = \infty$) gleich.

Wäre die Achse der Spule $\| x$, so würde die Ausbreitung des Magnetfeldes nicht behindert, da keine Induktionsströme fließen würden. In diesem Fall ist $A_x = 0$.

Das besprochene Modell bildet den Fall nach, daß das sich ändernde Störmagnetfeld sehr schwach ist gegen das schon vorhandene Magnetfeld, dessen Feldlinien die bevorzugten Strombahnen festlegen. Auf der Sonne sind in aktiven Fleckengruppen beide vergleichbar.

Endlich wird die gewöhnliche Theorie der elektrischen Leitfähigkeit unzuständig, wenn der zwischen 2 Stößen aus dem Feld gewonnene Impuls vergleichbar wird mit $\sqrt{3mkT}$ ($\approx 10^{-19}$ für die Chromosphäre). Dies ergibt eine Grenze für E, die recht niedrig liegt. Berücksichtigt man nur die Stöße mit anderen Elektronen oder Ionen (Chromosphäre) und setzt den mittleren Stoßquerschnitt für thermische Elektronen zu $10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ an, so wird die freie Weglänge $10^{+13}/N_e$ cm und die Stoßzeit $\approx 10^{+5}/N_e$ sec. Der Impulsgewinn zwischen zwei Stößen wird somit $(10^{-4}/N_e)\cdot E$, wenn E in el.st. Einheiten gemessen wird. In der mittleren Chromosphäre ($N_e = 10^{10}$) liegt die Grenze somit bei $E = 10^{-5}$ oder 1 Volt/300 cm. Wird diese Grenze überschritten, so steigt die Leitfähigkeit abrupt an. Es liegt nahe, diesen Vorgang für das Auftreten chromosphärischer Eruptionen in aktiven Fleckengruppen verantwortlich zu machen[17].

Man kann demnach damit rechnen, daß über aktiven Flecken vorzugsweise längs der magnetischen Kraftlinien elektrische Entladungen vorkommen, die ihrerseits wieder sekundäre Magnetfelder hervorrufen, welche quer zu dem primären Hauptfeld liegen.

In der Korona, welche nicht mehr als leitendes Kontinuum behandelt werden kann, ist das Mißverhältnis zwischen der Dichte der kinetischen und der potentiellen Energie der dort vorhandenen Materie gegen die magnetische Energiedichte über Flecken besonders groß. In der unteren Korona beträgt die Massendichte etwa $10^{-16}\,\mathrm{g/cm}^3$ (entsprech. einer Elektronendichte von $10^8\,\mathrm{cm}^{-3}$), und die kinetische und die potentielle Energie betragen etwa $10^{15}\,\mathrm{erg/g}$. Die hieraus resultierende Energiedichte von $10^{-1}\,\mathrm{erg/cm}^3$ ist vergleichbar der magnetischen Energiedichte bei 1 Gauß magnet. Feldstärke. Über Flecken überwiegt die letztere also weitaus. Nun bedingt aber eine Behinderung der Ausbreitung eines Magnetfeldes durch Materie in jedem Fall eine entsprechende Rückwirkung auf die letztere (wie wir sie für die als Kontinuum anzusehenden tieferen Schichten schon diskutierten), und diese Rückwirkung wird immer von der Art sein, daß die Behinderung der Ausbreitung des Magnetfeldes reduziert wird. Wir haben gesehen, daß die magnetische Energie groß genug ist, um die gesamte über den Flecken vorhandene Materie wegzuschaffen; man darf also wohl annehmen, daß die Korona über Flecken die Ausbreitung variabler Magnetfelder nicht wesentlich behindert. Dies gilt mit der Einschränkung, daß die Massendichte gewisse Grenzen unterschreiten muß, die im folgenden Abschnitt begründet werden.

Wir schließen aus dieser Diskussion, *daß die Magnetfelder über aktiven (komplizierteren) Fleckengruppen in jedem Moment auch oberhalb der Chromosphäre hinsichtlich der Unregelmäßigkeit ihrer Struktur, ihrer Intensität und ihrer zeitlichen Variabilität denen vergleichbar sind, die sich in einem vollkommenen Vakuum über der Photosphäre einstellen würden.** Das heißt nicht, daß das wirkliche Feld in seiner Gestalt dem Vakuumfeld ähnlich ist, sondern nur hinsichtlich seiner hervorgehobenen Eigenschaften; es ist sehr unwahrscheinlich, daß das Feld im Koronaniveau von den besprochenen verwickelten Vorgängen im Raum zwischen der Photosphäre und der Korona nicht beträchtlich verändert wird. Es besagt nur, daß oberhalb der Chromosphäre keine Lagebeziehung zwischen den Vektorfeldern $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{A}$ vorhanden sein soll, die ohne Berücksichtigung des Einflusses der Atmosphäre im Koronaniveau nicht bestehen würde. *Wir werden demgemäß das Vakuumfeld für die folgende Diskussion zugrundelegen* und haben nur nachträglich zu verifizieren, daß die durch induzierte Ströme erzeugten Rückwirkungen nicht mit den Beobachtungen unverträglich sind.

[17] Vgl. hierzu Giovanelli, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **108**, 163 [1948].

* Anm. bei der Korrektur: Einen Beweis hierfür hat inzwischen A. Schlüter gefunden im Zusammenhang mit theoretischen Untersuchungen über das elektrische und magnetische Verhalten von Elektronenplasmen, welche die in diesem Abschnitt durchgeführten Überlegungen in mancher Hinsicht weiterführen. Hrn. Schlüter sind wir für mehrere Diskussionen und für die Erlaubnis, von seinen Ergebnissen noch vor ihrer Veröff. (Z. Naturforschg., im Druck) Gebrauch zu machen, zu großem Dank verpflichtet.

Die induzierten elektromotorischen Kräfte

Denkt man sich nun einen Einzelfleck approximiert durch einen Dipol, der sich etwas unter der Oberfläche befindet, so ist klar, daß alle Kraftlinien in die Oberfläche zurücklaufen, bis auf die eine, die senkrecht über dem angenommenen Dipol startet. Steht neben diesem Dipol ein zweiter von entgegengesetzter Polarität, aber gleichem Moment, so werden die Kraftlinien der ersten (bei dem sich die Quelle von H oben befinden möge) teilweise zum zweiten (Senke oben) hinübergebogen. Die Feldlinie, die vom ersten Dipol ins Unendliche verläuft, bildet nun in größerer Entfernung einen Winkel von etwa 45° zur Achse der beiden Dipole. Es ergibt sich also, daß in komplizierten Fleckengruppen die ins Unendliche laufenden Feldlinien stets irgendwelche Winkel zwischen 0° und 90° gegen die Oberfläche bilden werden.

Über die Lage der induzierten elektrischen Kraftlinien läßt sich folgendes sagen: Falls ihre Ursache in der Verstärkung oder Schwächung eines vorhandenen Flecks besteht, umschließen die induzierten elektrischen Feldlinien die Achsen des Flecks und sind somit horizontal. Falls ein magnetischer Dipol sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so ist E senkrecht zu v und zu der von diesem Dipol allein erzeugten magnetischen Feldstärke. *In komplizierteren aktiven Fleckengruppen sind also stets Komponenten von E in Richtung der ins Unendliche führenden magnetischen Kraftlinien des magnetischen Gesamtfeldes zu erwarten.* Zwei durchsichtige Spezialfälle sind die folgenden: 1. Seitlich von einem bipolaren Doppelfleck steht ein dritter, der entweder sich in der Richtung zum Doppelfleck bewegt oder sein Moment ändert. $\mathfrak{E}$ ist dann horizontal gerichtet, während die von jedem Pol des Doppelflecks ins Unendliche verlaufenden Feldlinien etwa einen Winkel $\pi/4$ zur Oberfläche und zu $\mathfrak{E}$ bilden. 2. Der eine Pol eines bipolaren Doppelflecks bewegt sich senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Pole. Auch hier hat $\mathfrak{E}$ eine wesentliche Komponente in Richtung der vom anderen Pol ins Unendliche verlaufenden Feldlinie[18].

[18] Nach freundl. Mitt. von Hrn. Waldmeier hat dieser in einem Vortrag auf der Zeeman-Konferenz in Amsterdam (1946) diese Verhältnisse im Hinblick auf den Energiehaushalt der Korona diskutiert. Vgl. Physica, Dezember 1946.

Es zeigt sich also, daß die geometrischen Bedingungen der relativen Lage von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, welche für die Beschleunigung auf Ultrastrahlungsenergie notwendig erfüllt sein müssen, in komplizierten aktiven Fleckengruppen oft vorliegen werden.

Solange die freien Weglängen kleiner oder noch vergleichbar mit den betrachteten Dimensionen sind, wird die Rückwirkung der in der leitenden Materie induzierten Ströme Beschleunigungen einzelner Teilchen verhindern; sobald aber Massenbewegungen etwa sämtlicher Ionen einsetzen, begrenzt die zur Verfügung stehende magnetische Energie die Intensität. Wir wollen fragen, welche elektrische Stromdichte i der entstehenden Ultrastrahlungsteilchen noch keine wesentliche Rückwirkung auf die solaren Magnetfelder gibt; diese Rückwirkung mißt ja die übertragene Energie. Dies gibt für die Stromstärke J

$$J < \frac{c}{2}\bar{r}\,H \quad \text{(el. st. E.)} \tag{26}$$

und für die Stromdichte i

$$i < \frac{c}{2\pi}\,\frac{r}{a}\,\frac{H}{a}\,. \tag{27}$$

Dabei ist $\bar{r}$ der Abstand der Strombahn von der Sonnenoberfläche und a der Radius der Strombahn.

Wir fragen jetzt, von einem wie großen Teil des Flecks die Teilchen ins Unendliche entweichen. Hierzu betrachten wir zunächst die Fläche, auf welcher der Larmor-Radius gleich dem Abstand vom Fleck wird, und überlegen, ein wie großer Teil der vom Fleck ausgehenden magnetischen Kraftlinien diese Fläche noch erreicht. Für Ionen wird der Radius R_L etwa $10^{1,5}/\sqrt{H}$ cm sein, und H nimmt in größerer Entfernung r ab etwa $\sim (L/r)^3$, wo L der Abstand der entgegengesetzten Pole der angenommenen Dipole ist. Dieser darf zu etwa 10^{10} cm angenommen werden und die Feldstärke im Abstand L zu etwa 10^2 Gauß[19]. Dies gibt für $r = 10^1\,L$, $H \approx 10^{-1}$ und $R_L \approx 10^2$. das Feld würde also die Ionen bis in riesige Entfernungen führen, wenn nicht die ganze Betrachtung nur für die mit der Sonne rotierende Korona sinnvoll wäre. Man muß also fragen, welcher Bruchteil der Feldlinien so weit reicht. Offenbar

[19] Tatsächlich ist der Abfall mit der Entfernung zunächst langsamer, und andererseits die Feldstärke im Abstand L wohl etwas kleiner.

fällt die Zahl der Feldlinien, welche die Entfernung r vom Dipol erreichen $\sim 1/r$. Man darf also rechnen, daß im ganzen etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ der von einem Einzelfleck ausgehenden Feldlinien die Grenze der Korona erreichen, wenn in dieser, wie hier vorausgesetzt wird, keine abschirmenden Ströme fließen.

Die Größe a^2 in der oben stehenden Grenzbeziehung für i wird demgemäß zu 10^{17} cm^2 angesetzt werden dürfen. Mit $\bar{r} = 10^{10}$ cm gibt dies für i die obere Grenze 10^5 el.st. E. oder etwa 10^{15} Protonen pro cm^2 und sec von fast Lichtgeschwindigkeit. Wenn also über einem aktiven Fleck die Elektronendichte lokal den Wert 10^5 cm^{-3} wesentlich unterschreitet, so kann dort $E \parallel$ groß genug zur Produktion von Ultrastrahlung werden.* Die Grenzintensität ist um Zehnerpotenzen höher, als der bei einem Höhenstrahlausbruch auf der Erde ankommenden Anzahl von Höhenstrahlteilchen entspricht.. Offenbar ist die in Form von Ultrastrahlung emittierte Energie ja auch ein winziger Bruchteil der verfügbaren magnetischen Energie.

Die Elektronen sind gegenüber den Ionen benachteiligt, insofern sie sich weniger leicht von den Feldlinien loslösen können. Dies macht verständlich, warum von der Sonne vorzugsweise positive Ionen zu uns kommen. Umgekehrt sind die Metallionen (Fe XV usw.) gegenüber den Protonen noch etwas bevorzugt.

Nach diesen Überlegungen wäre zu erwarten, daß oft solche Bedingungen herrschen, daß nur hochgeladene Metallionen die Energie erreichen, die sie als Ultrastrahlteilchen zur Erdoberfläche gelangen läßt. Dann sollte es eine um Größenordnungen höhere Zahl von Teilchen mit Energien der Ordnung 10^8 Volt und weniger geben. Die Energiebilanz würde dies ohne weiteres erlauben, wie man leicht nachrechnet. Nach freundl. Mitt. von Hrn. Ehmert liegen von seiten der Beobachtungen Anzeichen hierfür vor. Man sollte demnach in hohen magnetischen Breiten in größerer Höhe über dem Erdboden Primärteilchen dieser Energie von der Sonne erwarten.

Die Rückwirkung der in der Korona induzierten Wirbelströme auf die primären Vorgänge in den Flecken und auf die Feldverteilung im Zwischengebiet tendiert dahin, die induzierten elektromotorischen Kräfte zu schwächen; aber die magnetischen Feldänderungen, die wir in der Photosphäre beobachten, enthalten diese Rückwirkung schon. *Es scheint, daß normalerweise eine automatische Kompensation dieser Art das Entstehen von Ultrastrahlung verhindert,* und *daß nur kräftige Störungen es ermöglichen*; tatsächlich entsteht ja auch nicht über jeder aktiven Gruppe Ultrastrahlung.

Diese Verhältnisse und die vorherige Abschätzung der Partikeldichten läßt auch die Bedeutung der zuvor hervorgehobenen Tatsache erkennen, daß im Magnetfeld der Flecken die Schwerkraft scheinbar kompensiert sein kann. In Bereichen mit normaler Koronadichte könnte der beschriebene Mechanismus nicht funktionieren, da viel zu hohe Stromdichten entstehen würden. Über den Flekken dagegen können, wie wir schon sahen, geeignete Störungen den Raum leerfegen, mindestens in der Umgebung der Feldlinien, die in große Entfernung vom Fleck führen. *Hierdurch erklärt sich wohl die Beobachtungstatsache, daß die Höhenstrahlausbrüche gewöhnlich von Störungen (chromosphärische Eruptionen) und normaler Korpuskularstrahlung (Laufzeit etwa 1 Tag) eingeleitet werden.*

Die Entstehung von Ultrastrahlung im Kosmos

Es ist weiterhin die Frage zu diskutieren, ob auf anderen Sternen Ionen mit noch höherer Energie als auf der Sonne entstehen könnten. Dimensionsmäßig kann die Energie geschrieben werden in der Form

$$ZeH \cdot \frac{v}{c} \cdot \text{Länge}.$$

Die Größenordnung von H ist auch auf den Sternen, auf denen bisher Magnetfelder beobachtet worden sind, nicht merklich anders als auf der Sonne. Dafür kann aber v bzw. $\dot{H}/H$ bei rasch rotierenden Sternen leicht eine oder zwei Größenordnungen größer sein. Ebenso sind die Durchmesser der Sonnenflecken nur ein kleiner Bruchteil des Sonnendurchmessers. Bei den jetzt von Babcock beobachteten intensiven Magnetfeldern auf rasch rotierenden Sternen ist die dem Fleckdurchmesser entsprechende Größe offenbar von der Ordnung des Sternradius. Ob es sich dabei um

* Diese Grenze fällt ungefähr zusammen mit der, die sich aus der Forderung ergibt, daß die Störung des Magnetfelds sich (wie im Vakuum) praktisch mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt (A. Schlüter, vgl. Anm. b. d. Korr.).

Felder nach der Art von Dipolfeldern handelt, muß als völlig offen bezeichnet werden; einmal scheint eines der von Babcock beobachteten Felder zeitlich nicht konstant zu sein, sondern seine Polarität zu wechseln, und zum anderen muß auch die Frage, ob die Sonne überhaupt ein allgemeines Magnetfeld von Dipolcharakter besitzt, noch als durchaus offen angesehen werden (es könnte z. B. auf die Photosphäre beschränkt sein). Es ist also plausibel, anzunehmen, daß es Sterne gibt, auf denen die erreichte Energie um mehrere Zehnerpotenzen über der auf der Sonne anzunehmenden liegt.

Es liegt nahe, die Frage aufzuwerfen, ob die gesamte Ultrastrahlung auf den Sternen entstehen könnte. Das Mißverhältnis der scheinbaren Helligkeiten sämtlicher Sterne und Sternsysteme zusammengenommen auf der einen Seite und der scheinbaren Helligkeit der Sonne auf der anderen Seite, scheint diesen Gedanken aber fast auszuschließen. Die Sonne dürfte höchstens 10^{-10} ihrer gesamten Energie in Form von Ultrastrahlung emittieren[20], während im interstellaren Raum die Energiedichte der Ultrastrahlung vergleichbar mit der des Lichts sein wird.

Man würde darum zunächst vermuten, daß dieses „Mißverhältnis" bei günstigeren Objekten als der Sonne, wenn auch nicht in vollem Umfange, so doch wenigstens in seinem qualitativen Charakter erhalten bleibt.

Es gibt jedoch einen Ausweg, der die Behebung dieser Schwierigkeit zu gestatten scheint.

Während nämlich das Licht sehr weit entfernter Sterne durch die mit der Expansion des Weltalls verbundene Rotverschiebung der Spektrallinien schon bei „relativ kleinen" Geschwindigkeiten aus dem sichtbaren Bereiche herausrückt und damit dessen Energie unter die Meßbarkeitsgrenze verschiebt, gilt dies für die sehr viel energiereicheren Ultrastrahlungspartikel, deren Geschwindigkeiten von der des Lichtes ja nur um Prozente und Bruchteile davon verschieden sind, noch lange nicht.

Wir müssen also erwarten, daß deshalb Höhenstrahlungsteilchen aus Raumgebieten empfangen werden, deren Sterne infolge der Doppler-Verschiebung bereits außerhalb der optischen Sichtbarkeitsgrenze liegen; die energiereichen Partikel werden sozusagen aus viel größeren Bereichen der Welt gesammelt als Licht, und dieser Effekt mag wohl in der Lage sein, die oben erwähnte Diskrepanz zu beheben. Ob er quantitativ ausreicht, ist nicht ohne ausführliche kosmologische Untersuchungen zu entscheiden, auf die wir in dieser Arbeit verzichten wollen.

Es sei jedoch noch auf einen zweiten Gesichtspunkt hingewiesen, der in diesem Zusammenhange von Interesse ist.

Bekanntlich ist die Intensität der kosmischen Strahlung im Mittel zeitlich außerordentlich konstant, wenn man von sekundären terrestrischen Einflüssen absieht. Der beobachtete Sternzeitgang besitzt eine Amplitude, deren Größe nur Bruchteile eines Prozents der Gesamtstrahlung ausmacht.

Dies ließe sich im Rahmen unseres Bildes so verstehen, daß die Wirkung der räumlich ziemlich ungleichförmig verteilten „Quellen" aus der Milchstraße und deren näherer Umgebung selbst nur von der Größenordnung eines oder einiger Prozente ist, während die mit wachsender Entfernung immer besser isotrop angeordneten Entstehungszentren der Ultrastrahlung den Hauptbeitrag liefern. Für die letzteren ist darum eine Auszeichnung bestimmter kosmischer Gegenden kaum mehr zu erwarten, und dies muß dazu führen, daß die Intensität der Ultrastrahlung aus diesen Bereichen der Welt keine Abhängigkeit von der Sternzeit aufweist.

[20] A. Ehmert, Vortrag beim Kolloquium in Weißenau, 16/17. Juli 1948.

BESPRECHUNGEN

Der Bau des Weltalls. Von Heinrich Vogt. CES-Bücherei Bd. 16. Curt E. Schwab-Verlag, Stuttgart 1949. 108 S. mit 18 Abb., Preis geb. DM 4.80.

„Dies Büchlein will darüber berichten, was der Fachastronom heute über den Bau des Weltalls aussagen kann." So umreißt Verf. im Vorwort das Ziel der kleinen, etwas über 100 Seiten umfassenden Schrift, in der er ein eindrucksvolles Bild des Universums zeichnet. Das Hauptgewicht liegt dabei auf den elliptischen und Spiralnebeln, die in großer Zahl den Weltraum erfüllen und die größten bisher bekannten Strukturelemente des Kosmos darstellen. Der Erörterung ihrer Formen, Dimensionen, Massen und physikalischen Eigenschaften sowie ihrer schein-

Das vorliegende Buch ist, wie die 1947 erschienene erste Auflage, die photomechanische Vervielfältigung eines handgeschriebenen Textes. Das Schriftbild ist klar, die wichtigsten Formeln sind durch Umrandung hervorgehoben, so daß diese Art der Veröffentlichung durchaus nicht als nachteilig empfunden wird.

In einem ersten Teil über Vektoralgebra werden nach Einführung der elementaren Verknüpfungsregeln zwischen Vektoren und einem Paragraphen über lineare Abhängigkeit und Koordinatendarstellung skalares Produkt, Vektorprodukt und zusammengesetzte Produkte erklärt und die zugehörigen Rechenregeln abgeleitet. Ein Paragraph über die allgemeine Zerlegung eines Vektors in Komponenten und Koordinatentransformation beschließt die Vektoralgebra. Der zweite Teil über Vektoranalysis bringt die Differential- und Integralrechnung bei Vektoren mit geometrischen und kinematischen Anwendungen. In den Paragraphen „Skalarfelder", „Vektorfelder" und „Wirbelfreie und quellenfreie Felder" werden Gradient, Divergenz und Rotation eingeführt und als Anwendungen die Integralsätze von Gauß, Stokes und Green behandelt. Je ein Anhang bringt Tensoren und komplexe Zahlen und Zeiger.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die eingeführten Begriffe einen möglichst anschaulichen Inhalt bekommen. Viele Beispiele (fast alle mit Lösungen) sowie zahlreiche Figuren bilden einen wesentlichen Bestandteil des Buches. Am Schluß sind die wichtigsten Formeln noch einmal zusammengestellt.

Das Buch wendet sich hauptsächlich an Studierende der Physik und Technik, aber auch der Mathematikstudent wird wertvolle Anregungen daraus entnehmen können.

Karl Nickel, Tübingen.

Kurvenintegrale und Begründung der Funktionentheorie. Von Dr. Lothar Heffter. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1948. 48 S. mit 7 Abb., 8°, Preis DM 5.40.

Der Verf. schlägt vor, die Theorie der analytischen Funktionen auf Integraleigenschaften zu begründen, statt, wie es meist geschieht, auf Differentialeigenschaften. Die Begründung wird in allen Einzelheiten durchgeführt. Ausführliche, erläuterte Literaturangaben vermitteln einen fesselnden Überblick über die Geschichte dieses Einzelproblems.

Hermann Kneser, Tübingen.

Ferner sind bei der Redaktion eingegangen:

Über einen eigenartigen neuen Bedeckungsveränderlichen. Von Paul Guthnick. Akademie-Verlag, Berlin 1948. DIN A 4, 18 S., brosch. Preis DM 2.—.

Der Sternenlauf 1949. Leibniz-Verlag, München 1949. 128 S. mit 46 Abb., Preis DM 5.80.

Warum Atom-Zertrümmerung? Von A. K. Solomon. G. Bertelsmann-Verlag, Gütersloh 1947. 264 S. mit 67 Abb., Preis DM 11.—.

Das Außenweltproblem der modernen Atomphysik, Probleme der Wissenschaft in Vergangenheit und Gegenwart. Von Gerhard Kropp. Wissenschaftliche Editionsgesellschaft mbH., Berlin 1948. 72 S. 8°, Preis geb. DM 4.50.

Eine Methode zur approximativen Vorausberechnung von Luftmassenverlagerungen. Von Hans Erstel. Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Jahrgang 1948, Nr. III. Akademie-Verlag, Berlin. DIN A 5, 23 S., Preis brosch. DM 2.—.

Elemente physikalischer Experimentierkunst. Von Wilhelm Volkmann. Ferd. Dümmlers Verlag, Bonn 1948. 2. Aufl., 173 S. mit 141 Abb., DIN A 5, Preis brosch. DM 5.80.

Sinnbestimmungen zu den Grundlagen der exakten Wissenschaften. Von Wilhelm Holzapfel. Eduard Roether Verlag, Darmstadt 1948. 221 S., Preis kart. DM 10.50.

Deutsch-Englisches, Englisch-Deutsches Technisches Wörterbuch. Darstellung des Wortschatzes der industriellen Technik einschl. Hilfswissenschaften und Bauwesen. Von Dr.-Ing. Richard Ernst. **Bd. I Deutsch-Englisch.** Tauchnitz Edition, Hamburg 1948. 612 S., Halbleinen DM 16.50.

BERICHTIGUNG

E. Walling, der Verf. der Notiz „Über die Möglichkeit von Alterseinstufungen von rubidiumfreien Mineralien nach einer indirekten Strontiummethode" (diese Z. **4a**, 153 [1949]) ist nicht jetzt, sondern war bis 1936 Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa und A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie

Von THEODOR FÖRSTER

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. 4a, 321—327 [1949]; eingegangen am 13. Januar 1949)

Im Anschluß an frühere orientierende Messungen wird die *wahre Löschwirkung* von Rhodamin B auf die Fluoreszenz von Trypaflavin in Methanol untersucht, indem diese von der durch Absorption bedingten Fluoreszenzschwächung experimentell getrennt wird. Es wird eine Theorie der Löschung durch *zwischenmolekularen Energieübergang* entwickelt und mit den Versuchsergebnissen verglichen.

In einer früheren Veröffentlichung[1] wurde über die experimentelle Untersuchung eines bisher wenig beachteten Typus von *Fluoreszenzlöschung* berichtet. Dieser liegt dann vor, wenn der Lösung eines fluoreszierenden Stoffes A ein anderer Stoff B zugesetzt wird, der bei *längeren* Wellen als der erste absorbiert. Die dabei auftretende Verringerung der Fluoreszenzintensität von A geschieht dabei außer durch Absorption des erregenden Lichtes und des Fluoreszenzlichtes durch den zugesetzten Stoff B auch durch *wahre Löschung*, die auf unmittelbarer Wechselwirkung der Moleküle von A und B beruht. Falls der Stoff B selbst fluoreszenzfähig ist, tritt dabei dessen sensibilisierte Fluoreszenz auf. Mit *Trypaflavin* als Stoff A und *Rhodamin B* als Stoff B ergab sich für die wahre Löschung in Methanol eine Halbwertskonzentration von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/*l*. Selbstverständlich ist dies eine Fluoreszenzlöschung nur insofern, als die Beobachtung auf den Spektralbereich der Trypaflavinfluoreszenz beschränkt bleibt. Die indirekt festgestellte *Verringerung* der *Abklingdauer* der Trypaflavinfluoreszenz bei der Löschung zeigt, daß diese nicht statisch durch Assoziation zu einer fluoreszenzunfähigen Molekülverbindung, sondern *dynamisch* durch einen molekularen Prozeß folgender Art zu deuten ist:

$$A + B + h\nu \rightarrow A^* + B \rightarrow A + B^* \rightarrow A + B + h\nu'$$

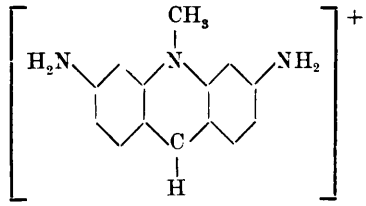
Dabei ist eine gegenseitige Annäherung der Moleküle durch Diffusion, wie sie in anderen Fällen von Fluoreszenzlöschung stattfindet, wegen der nur geringen Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittelzähigkeit nicht anzunehmen. Der Übergang der Anregungsenergie muß vielmehr über die zwischenliegenden Lösungsmittelmoleküle hinweg auf eine Entfernung von vielen Molekülduchmessern geschehen.

Wenn auch in den bereits vorliegenden Versuchen die Existenz der wahren Löschung sichergestellt werden konnte, so war deren quantitative Trennung von der durch Absorption vorgetäuschten Löschung doch unvollkommen. Da so die genaue Feststellung der Größe der Löschung, insbesondere bei geringen Konzentrationen, schwierig war, erschien die Weiterführung der Versuche mit einer verbesserten Methode erwünscht. Es wurde dazu eine solche benutzt, die bereits von J. Perrin und Choucroun[2] bei einer orientierenden Untersuchung dieser Art von Fluoreszenzlöschung angewandt wurde. Sie beruht auf einem Vergleich der Fluoreszenzintensitäten verschieden konzentrierter Mischlösungen beider Stoffe in gleich absorbierenden Schichten. Bei Gültigkeit des Beerschen Absorptionsgesetzes werden dazu die Schichtdicken umgekehrt proportional den Konzentrationen beider Stoffe in den verschiedenen Lösungen gewählt. Es ist dann bei parallelem Erregungslicht der Einfluß der Absorption auf ein paralleles Bündel des Fluoreszenzlichtes der gleiche. Die relative Veränderung der gemessenen Fluoreszenzintensität I ist in diesem Falle gleich derjenigen der inneren Fluoreszenzausbeute η und ergibt somit die wahre Löschung.

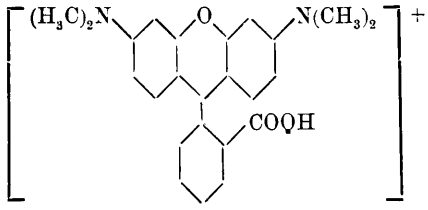
Für die Messungen wurden wieder die Farbstoffe Trypaflavin und Rhodamin B in Methanollösungen benutzt:

[1] Th. Förster, Z. Elektrochem. **53**, 93 [1949]; vgl. auch Angew. Chem. **59**, 181 [1947]; **60**, 163 [1948].

[2] J. Perrin u. Mlle. Choucroun, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 1097 [1927]; **189**, 1213 [1929].



Trypaflavin
Absorptionsmaximum 4600 Å
Blaugrüne Fluoreszenz
Fluoreszenzmaximum ~ 5200 Å



Rhodamin B
Absorptionsmaximum 5550 Å
Orange Fluoreszenz
Fluoreszenzmaximum ~ 5800 Å

Absorptionsmessungen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ergaben die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Trypaflavin. Bei Rhodamin B verschiebt sich dagegen beim Übergang von der konzentrierten zur verdünnten Lösung das Absorptionsspektrum um etwa 50 Å zu längeren Wellen. Diese Veränderung, die auf der Dissoziation der Carboxylgruppe des Rhodamins beruht, kann durch Zugabe von Wasserstoffionen vermieden werden. Bei allen Messungen wurde deshalb den Lösungen Salzsäure in einer Konzentration von 0,003 Mol/l zugesetzt. Für die Mischlösung beider Farbstoffe im Molverhältnis 1 : 1, die für die Messungen ausschließlich benutzt wurde, ist das konzentrationsunabhängige Absorptionsspektrum in Abb. 1 dargestellt[3].

Die Fluoreszenzmessungen wurden visuell mit der in der früheren Veröffentlichung ausführlicher beschriebenen Anordnung durchgeführt, deren Prinzip hier nur kurz angedeutet sei. Die Elektrode einer Punktlichtlampe wird mittels Linsen und totalreflektierender Prismen auf die Oberflächen zweier Küvetten abgebildet, welche die zu vergleichenden Lösungen enthalten. Die dort im Fluoreszenzlicht erscheinenden Bilder werden ihrerseits auf die beiden Eintrittsblendenöffnungen eines Martensschen Polarisationsphotometers abgebildet, das den quantitativen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten gestattet. Zur Erregung und Beobachtung gelangen dabei Lichtbündel geringer Öffnung, die annähernd senkrecht durch die Küvettenoberfläche hindurchtreten. Im Strahlengang des Erregungslichtes befindet sich ein Blaufilter, das im wesentlichen nur Licht unterhalb 4700 Å durchläßt und deshalb vorwiegend das kürzerwellig absorbierende Trypaflavin erregt. Im Strahlengang des Fluoreszenzlichtes befindet sich ein Blaugrünfilter mit einer langwelligen Durchlässigkeitsgrenze bei etwa 5600 Å, welches das Licht der Trypaflavin-

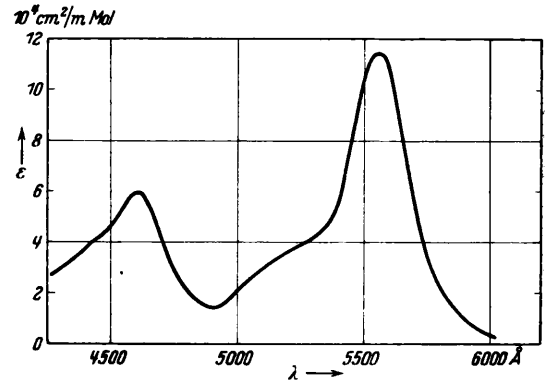


Abb. 1. Absorptionsspektrum äquimolarer Mischlösungen von Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol-Salzsäure (0,003-n.) bei Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

fluoreszenz durchläßt, aber dasjenige der Rhodaminfluoreszenz zurückhält. Abweichend von der früher benutzten Anordnung befinden sich die Küvetten in Wasserbädern, die durch eingekittete Spiegelglasscheiben Erregung und Beobachtung gestatten. Diese Bäder erfüllen neben der hier weniger wichtigen Temperierung den Zweck, die Grenzfläche Glas—Luft von der Küvettenoberfläche zu verlegen, wodurch die Störungen durch reflektiertes Primärlicht sehr gering gehalten werden können.

Es wurden zwei zylindrische Küvetten 1 und 2 benutzt, deren Schichtdicken durch Auswägen zu 0,121 bzw. 1,015 cm bestimmt wurden. Das Verhältnis der Schichtdicke von Küvette 1 zu derjenigen von Küvette 2 ist hiernach 0,119. Eine davon unabhängige Bestimmung durch Extinktionsmessungen wäßriger Lösungen von Kaliumferricyanid ergab unter Annahme der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes[4] den Wert 0,120 für das Schichtdickenverhältnis. Von den zu untersuchenden äquimolaren Lösungen der Farbstoffe Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol-Salzsäure wurde jeweils eine Lösung bestimmter Konzentration

[3] Es ist hier der „molare" Extinktionskoeffizient $\varepsilon = \frac{1}{c\,d} \log \frac{I_0}{I}$ aufgetragen, wobei I_0 und I die Lichtintensitäten vor und hinter der durchstrahlten Schicht, d deren Dicke und c die für *beide Stoffe gleiche* molare Konzentration in der Lösung ist. Diese etwas ungewöhnliche Definition ist im vorliegenden Falle der üblichen vorgezogen, in der für c die Gesamtkonzentration beider Stoffe einzusetzen wäre. Der molare Extinktionskoeffizient ist in cm²/mMol [$= (\text{Mol}/l)^{-1}\,\text{cm}^{-1}$] angegeben.

[4] Nach G. Kortüm, Z. physikal. Chem., Abt. B, **33**, 243 [1936], ist dieses hier streng gültig.

c_1	c_2	I_1/I_2	ξ	$g(\xi)$	$f(\xi)$	I_1^0/I_2^0	η/η_0 (exp.)	η/η_0 (theor.)
$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	1,061	0,38	0,47	0,946	1,004	1,00	0,99
$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	1,033	0,77	0,44	0,950	0,981	0,98	0,97
$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$7{,}55 \cdot 10^{-6}$	1,040	1,21	0,40	0,954	0,992	0,99	0,96
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,013	1,92	0,35	0,960	0,973	0,97	0,94
$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,935	3,8	0,24	0,973	0,910	0,91	0,89
$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,807	7,7	0,13	0,985	0,795	0,78	0,79
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,601	19	0,05	0,994	0,598	0,57	0,57

Tab. 1. Versuchsergebnisse. c_1, c_2 molare Konzentration jedes Stoffes in Küvette 1 bzw. 2, I_1/I_2 Verhältnis der für diese gemessenen Fluoreszenzintensitäten, ξ Absorptionsparameter nach Gl. (4), $g(\xi)$, $f(\xi)$ Korrekturgrößen nach Gln. (3) und (3a), I_1^0/I_2^0 Verhältnis der korrigierten Fluoreszenzintensitäten, η/η_0 Verhältnis der Fluoreszenzausbeute bei der Konzentration c_1 zu derjenigen bei der Konzentration 0.

c in Küvette 1 mit einer solchen der Konzentration 0,120 c in Küvette 2 verglichen. Die Elimination einer evtl. vorhandenen Unsymmetrie der optischen Anordnung geschah in üblicher Weise durch Vertauschen der Küvetten, wobei deren Vorderflächen an die gleichen Stellen gebracht wurden. Die so gemessenen Verhältnisse der Fluoreszenzintensitäten zwischen der konzentrierten Lösung in Küvette 1 und der verdünnteren Lösung in Küvette 2 sind in Tab. 1 angegeben[5].

Es erscheint zunächst überraschend, daß die Intensitätsverhältnisse bei den unter geringen Konzentrationen ausgeführten Messungen größer als 1 sind. Unter der Annahme, daß diese Verhältnisse gleich denjenigen der inneren Fluoreszenzausbeuten seien, würde dies deren Zunahme mit wachsender Konzentration, also das Gegenteil einer Löschung, bedeuten. Wie jedoch oben bereits bemerkt, gilt die Proportionalität von Fluoreszenzintensität und innerer Fluoreszenzausbeute auch bei gleich absorbierenden Schichten nur für parallelen Strahlengang des erregenden Lichtes und des Fluoreszenzlichtes. Bei der benutzten Versuchsanordnung ist — zur Erreichung genügender Intensität — diese Bedingung keineswegs erfüllt, sondern es sind im Gegenteil Erregungslichtquelle und Blendenöffnung des Photometers durch konvergente Strahlenbündel auf die Küvettenoberflächen abgebildet. Bei einem solchen Strahlengang ist die wirksame Photometeröffnung für die in tiefer Schicht erzeugte Fluoreszenz geringer als für die an der Oberfläche erzeugte; deshalb nimmt der zur Messung gelangende Teil der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Tiefe der fluoreszierenden Schicht ab. Bei parallelem Strahlengang gleiche Fluoreszenzintensitäten in verschieden dicken Küvetten erscheinen daher hier ungleich.

Durch Messung an einer Küvette geringer Schichtdicke wurde festgestellt, daß die meßbare Fluoreszenzintensität I annähernd linear mit der Tiefe x der Schicht abnimmt. Es ist also

$$I = I^0 (1 - \alpha x), \tag{1}$$

wo I^0 die Fluoreszenzintensität bei Erregung in der Oberflächenschicht $x = 0$ ist. Die Konstante α wurde für die benutzte Anordnung zu 0,13 cm^{-1} bestimmt.

In entsprechender Weise kann auch die in einer Küvette mit der Schichtdicke d erzeugte Fluoreszenzintensität durch Ansatz der folgenden Beziehung auf die Oberflächenschicht reduziert werden:

$$I = I^0 [1 - \alpha d\, g(\xi)]. \tag{2}$$

Dabei ist ξ ein noch genauer zu definierender Parameter, der die Absorptionsverhältnisse in der Küvette beschreibt. Bei sehr starker Absorption ($\xi = \infty$) ist $g(\infty) = 0$ und deshalb $I = I^0$. Die Fluoreszenz entsteht hier bereits dicht unter der Oberfläche, so daß sich die Reduktion erübrigt. Bei sehr geringer Absorption ($\xi = 0$) ist $g(0) = 1/2$, weil die Schichten vor und hinter der Mittelebene $x = d/2$ gleich stark emittieren. Eine unschwer durchzuführende theoretische Behandlung der Absorptionsverhältnisse in der Lösung ergibt für die Funktion $g(\xi)$ folgenden analytischen Ausdruck:

$$g(\xi) = \frac{1 - (1 + \xi) e^{-\xi}}{\xi (1 - e^{-\xi})}. \tag{3}$$

Der Absorptionsparameter ξ ist dabei definiert durch

[5] Die Werte sind, obwohl sie Mittel aus etwa zehn Einzelablesungen unter sehr günstigen photometrischen Bedingungen darstellen, höchstens auf 1% genau. Die letzte Dezimale ist mit angeführt, um unnötige Fehler bei den nachfolgenden Umrechnungen zu vermeiden.

$$\xi = \ln 10 \cdot (\varepsilon_e + \varepsilon_f) \cdot c\, d, \qquad (4)$$

wo c die molare Konzentration jedes der beiden Stoffe ist, und ε_e bzw. ε_f die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ihrer Mischung für erregendes Licht und Fluoreszenzlicht bedeuten. Gl. (3) ist streng nur unter der Voraussetzung gültig, daß enge Spektralbereiche für Erregung und Beobachtung der Fluoreszenz benutzt werden. Für die vorliegenden Messungen trifft dies zwar nicht zu, doch ist der Einfluß der hieraus entstehenden Unsicherheit auf die Größe der anzubringenden Korrektur so gering, daß er unberücksichtigt bleiben kann.

Die Absorption der Lösung für das Erregungslicht wurde aus der Schwächung der Fluoreszenz berechnet, die beim Anbringen einer entsprechenden Schicht in dessen Strahlengang hervorgerufen wird. Weil dieses Licht nicht monochromatisch ist, hängen die so für ε_e erhaltenen Werte allerdings von der optischen Schichtdicke der absorbierenden Lösung ab. So ergab sich für eine 1 cm dicke Schicht einer Lösung mit je $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l beider Farbstoffe $\varepsilon_e = 3{,}3 \cdot 10^4$ cm²/mMol, für eine solche mit $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $\varepsilon_e = 1{,}5 \cdot 10^4$ cm²/mMol. Analoge Messungen im Strahlengang des Fluoreszenzlichtes ergaben für die gleichen Lösungen $\varepsilon_f = 3{,}5 \cdot 10^4$ bzw. $1{,}7 \cdot 10^4$ cm²/mMol. Die durch diese Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten bedingte Unsicherheit in der Größe der anzubringenden Korrektur ist nur gering. Da es richtig erscheint, die bei geringer optischer Dicke erhaltenen Werte zu bevorzugen, wurde $\varepsilon_e + \varepsilon_f = 7{,}0 \cdot 10^4$ cm²/mMol und, dem entsprechend, $\xi = 1{,}6 \cdot 10^5\, c\, d$ angenommen. Die hiermit nach den Gln. (3) und (4) berechneten Werte von ξ und $g(\xi)$ sind in Tab. 1 eingetragen. Dort sind auch die Korrekturfaktoren

$$f = \frac{1 - a\, d_2\, g(\xi)}{1 - a\, d_1\, g(\xi)}$$

angegeben, mit welchen man nach Gl. (2) das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 multiplizieren muß, um das auf die Oberfläche reduzierte Intensitätsverhältnis I_1^0/I_2^0 zu erhalten. Die folgende Spalte enthält die Werte dieses reduzierten Intensitätsverhältnisses selbst. Diese sind gleich den Verhältnissen der Fluoreszenzausbeute η für die betreffenden Konzentrationen. Da die so für geringe Konzentrationen erhaltenen Werte sehr nahe an 1 liegen, erscheint es gerechtfertigt, unterhalb $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l η als konstant anzunehmen und gleich dem Grenzwert η_0 zu setzen. Die auf dieser Grundlage rekursiv berechneten Werte von η/η_0 sind in der vorletzten Spalte von Tab. 1 eingetragen. Die gleichen Werte sind auch in Abb. 2 als Funktion der Konzentration c des Rhodamins (die im vorliegenden Falle gleich derjenigen des Trypaflavins ist) aufgetragen. Im Bereich hoher Konzentrationen sind die Messungen durch solche aus der früheren Veröffentlichung ergänzt. Die in Abb. 2 dargestellte Kurve gibt den Konzentrationsverlauf der Löschung nach einer ebenfalls früher bereits angegebenen Formel, deren theoretische Begründung hier noch nachzutragen ist.

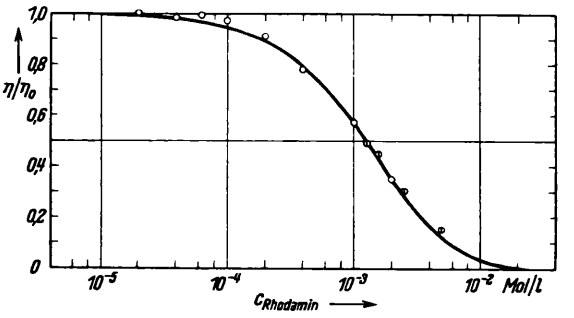


Abb. 2. Wahre Fluoreszenzlöschung von Trypaflavin in Methanol durch Rhodamin B. Relative innere Fluoreszenzausbeute als Funktion der Rhodaminkonzentration (logarithmischer Maßstab). ○ Neue Messungen, ⊙ frühere Messungen bei höheren Konzentrationen.

Es wird angenommen, daß der hier untersuchte Fall von Löschung durch Abwanderung der Elektronenanregungsenergie von Molekülen des Stoffes A zu solchen des Stoffes B zustandekomme. Aus der Theorie des zugrunde liegenden Elementarprozesses[6] ist zu entnehmen, daß die Übergangshäufigkeit der sechsten Potenz des Molekülabstandes umgekehrt proportional ist. Dabei ist sie auf Abstände bis über 50 Å mit der Ausstrahlungshäufigkeit vergleichbar. Die hierdurch bedingte Wanderung der Anregungsenergie übertrifft die Brownsche Translationsbewegung, deren mittlere Verschiebung während der Anregungsdauer für Moleküle der betrachteten Art nur etwa 20 Å beträgt. Hier soll — obwohl dies nur bedingt zu rechtfertigen ist — die Brownsche Translationsbewegung der Moleküle überhaupt vernachlässigt werden, so daß also die Molekül-

[6] Th. Förster, Naturwiss. **33**, 166 [1946]; Ann. Physik (6) **2**, 55 [1948].

abstände während der Anregungsdauer als konstant anzunehmen sind.

Es sei ein beliebiges Molekül der Sorte A (mit kürzerwelliger Absorption und deshalb höherer Anregungsenergie) betrachtet, das zur Zeit $t = 0$ gerade angeregt worden ist. Wenn keine Moleküle der Sorte B vorhanden wären, so würde es nach einer mittleren Anregungsdauer τ_0 durch Strahlung und innermolekulare Löschprozesse desaktiviert. Seine natürliche Desaktivierungshäufigkeit (Zahl dieser Prozesse in der Zeiteinheit für ein dauernd angeregtes Molekül) ist also gleich $1/\tau_0$. Ein beliebiges Molekül k der Sorte B (mit längerwelliger Absorption und deshalb geringerer Anregungsenergie), das sich im Abstand R_k von dem angeregten befindet, gibt diesem eine weitere Möglichkeit zur Desaktivierung. Deren Häufigkeit ist unter Berücksichtigung der oben angegebenen Abstandsabhängigkeit gleich $\frac{1}{\tau_0}\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6$ zu setzen. Die hier eingeführte Länge R_0 ist gleich demjenigen Abstand, für welchen die Energieübergangshäufigkeit gerade gleich der natürlichen Desaktivierungshäufigkeit ist. In dieser Weise ist die Möglichkeit des Energieüberganges von dem betrachteten Molekül A zu sämtlichen Molekülen B zu berücksichtigen, während der umgekehrte Übergang (von einem Molekül mit geringerer zu einem solchen mit höherer Anregungsenergie) vernachlässigt werden kann. Dies führt zu folgender Differentialgleichung für die zeitliche Abnahme der Anregungswahrscheinlichkeit $\varrho(t)$ des betrachteten Moleküls A:

$$-\frac{d\varrho}{dt} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_0}\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6. \tag{5}$$

Dabei sei N die Zahl der Moleküle B in einem endlichen Volumen V der Lösung. Die Integration von Gl. (5) mit der Anfangsbedingung $\varrho(0) = 1$ ergibt

$$\varrho(t) = e^{-\left[1+\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6\right]\frac{t}{\tau_0}} = e^{-\frac{t}{\tau_0}}\prod_{k=1}^{N} e^{-\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6\frac{t}{\tau_0}}. \tag{6}$$

Die Anregungswahrscheinlichkeit des betrachteten Moleküls A klingt hiernach rein exponentiell ab. Tatsächlich gelangt aber nicht der Abklingvorgang des Einzelmoleküls, sondern derjenige einer Gesamtheit von Molekülen mit statistisch verteilten Abständen R_k zur Beobachtung. Sei $w(R)dR$ die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Molekül B in der Umgebung des angeregten mit einem Abstand zwischen R und $R + dR$ anzutreffen, so ist die Abnahme der mittleren Anregungswahrscheinlichkeit $\overline{\varrho(t)}$ folgendermaßen darzustellen:

$$\overline{\varrho(t)} = e^{-\frac{t}{\tau_0}\prod_{k=1}^{N}\int_0^{R_g} e^{-\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6\frac{t}{\tau_0}} w(R_k)\,dR_k} = e^{-\frac{t}{\tau_0}}[J(t)]^N, \tag{7}$$

mit

$$J(t) = \int_0^{R_g} e^{-\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\frac{t}{\tau_0}} w(R)\,dR. \tag{8}$$

Es ist dabei angenommen, daß das Volumen V eine Kugel mit dem angeregten Molekül A als Mittelpunkt und R_g deren Radius sei:

$$V = \frac{4\pi}{3}R_g^3.$$

Die Verteilungsfunktion $w(R)$ hängt im Prinzip von den zwischen den Molekülen A und B wirkenden Kräften ab, wobei vor allem an solche elektrostatischer Natur wegen deren großer Reichweite zu denken ist. Da aber selbst deren Reichweite kleiner als R_0 ist, mögen auch diese unberücksichtigt bleiben[7]. Die Wahrscheinlichkeit $w(R)$ werde daher gleich derjenigen gesetzt, die sich für eine gleichmäßige Raumverteilung ergibt:

$$w(R)\,dR = \frac{4\pi R^2\,dR}{V}.$$

Es ist dann das in Gl. (8) eingeführte Integral

$$J(t) = \frac{4\pi}{V}\int_0^{R_g} e^{-\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\frac{t}{\tau_0}} R^2\,dR = \frac{1}{2}\sqrt{\zeta_g}\int_{\zeta_g}^{\infty} e^{-\zeta}\frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^3}}, \tag{9}$$

[7] Die Reichweite der elektrostatischen Kräfte in der Lösung ist auf solche Abstände R_{el} begrenzt, für welche die potentielle Energie die mittlere thermische Energie pro Freiheitsgrad übertrifft. Dies führt zu einem Grenzabstand $R_{el} \sim e^2/\varepsilon kT$, wo e die Elementarladung, ε die Dielektrizitätskonstante, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist. Im vorliegenden Falle ist $R_{el} \sim 20$ Å.

mit den Abkürzungen

$$\zeta = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \frac{t}{\tau_0} \tag{10}$$

und

$$\zeta_g = \left(\frac{R_0}{R_g}\right)^6 \frac{t}{\tau_0} \ll 1. \tag{11}$$

Die Ungleichung $\zeta_g \ll 1$ gilt für alle in Betracht kommenden Zeiten t, weil der Wirkungsradius R_0 des Energieüberganges sehr viel kleiner als der makroskopische Radius R_g ist. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das in Gl. (9) auftretende Integral in eine Reihe nach steigenden Potenzen von $\sqrt{\zeta_g}$ entwickeln, deren erste Glieder folgendermaßen lauten[8]:

$$\int_{\zeta_g}^{\infty} e^{-\zeta} \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^3}} = \frac{2}{\sqrt{\zeta_g}} - 2\sqrt{\pi} - 6\sqrt{\zeta_g} + \ldots \tag{12}$$

Damit ergeben die Gln. (9) und (7) unter Vernachlässigung höherer Potenzen von $\sqrt{\zeta_g}$

$$J(t) = 1 - \sqrt{\pi \zeta_g}$$

und

$$\overline{\varrho(t)} = e^{-\frac{t}{\tau_0}} (1 - \sqrt{\pi \zeta_g})^N. \tag{13}$$

Da die Molekülzahl N in dem zugrunde gelegten Flüssigkeitsvolumen V sehr groß ist, begeht man keinen Fehler, indem man statt der rechten Seite von Gl. (13) deren Grenzwert für $N \to \infty$ setzt. Man erhält so unter Berücksichtigung der bekannten Definition der Konstante e als Grenzwert von $(1 + 1/N)^N$

$$\overline{\varrho(t)} = e^{-\frac{t}{\tau_0}} \lim_{N \to \infty} \left(1 - \frac{1}{N} N \sqrt{\pi \zeta_g}\right)^N \tag{14}$$

$$= e^{-\frac{t}{\tau_0} - N\sqrt{\pi \zeta_g}} = e^{-\frac{t}{\tau_0} - \frac{\sqrt{\pi} N R_0^3}{R_g^3} \sqrt{t/\tau_0}}.$$

Obwohl also der Abklingvorgang am Einzelmolekül streng exponentiell erfolgt, ist er im Mittel über die Gesamtheit der Moleküle nicht durch eine einfache Exponentialfunktion darstellbar. Aus Gl. (14) ist zu entnehmen, daß die Anregung zunächst stärker, dann schwächer abklingt, als es nach jener Formel der Fall wäre. Dies beruht darauf, daß zunächst solche Moleküle A, welche zufällig Moleküle B in ihrer unmittelbaren Nähe vorfinden, ihre Anregungsenergie rasch verlieren, und dann solche übrig bleiben, die ihre Anregungsenergie langsamer abgeben.

Die hier durchgeführten Messungen betreffen allerdings den Abklingvorgang nicht unmittelbar. Mit der Funktion $\overline{\varrho(t)}$, der Wahrscheinlichkeit, ein zur Zeit $t = 0$ angeregtes Molekül zur Zeit t noch angeregt vorzufinden, steht aber die Fluoreszenzausbeute in Zusammenhang. Da die Zahl der Emissionsprozesse pro Zeitintervall dieser Wahrscheinlichkeit proportional ist, ergibt sich die Fluoreszenzausbeute η proportional deren Integral über die ganze Zeitdauer:

$$\eta = C \int_0^{\infty} \overline{\varrho(t)}\, dt,$$

wo C eine Konstante ist. Bei nicht vorhandener Löschung ($N = 0$) erhält man aus Gl. (14)

$$\eta_0 = C \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt = C\tau_0.$$

Daher ist die relative Fluoreszenzausbeute

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} \overline{\varrho(t)}\, dt. \tag{15}$$

Zur Berechnung dieses Integrals führt man zweckmäßig die dimensionslose Veränderliche $s = t/\tau_0$ und die Konstante

$$q = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{N R_0^3}{R_g^3} \tag{16}$$

[8] Man erhält dies durch partielle Integration

$$\int_{\zeta_g}^{\infty} e^{-\zeta} \zeta^{-3/2} d\zeta = -\left[2 e^{-\zeta} \zeta^{-1/2}\right]_{\zeta_g}^{\infty} - 2\int_{\zeta_g}^{\infty} e^{-\zeta} \zeta^{-1/2} d\zeta$$

$$= 2 e^{-\zeta_g} \zeta_g^{-\frac{1}{2}} - 2\int_0^{\infty} e^{-\zeta} \zeta^{-\frac{1}{2}} d\zeta + 2\int_0^{\zeta_g} e^{-\zeta} \zeta^{-1/2} d\zeta.$$

Das Integral im zweiten Glied dieser Summe ist* $\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$. Durch Entwicklung der Exponentialfunktion in den beiden anderen Gliedern nach Potenzen von ζ_g bzw. von ζ ergibt sich Gl. (12).

* Vgl. etwa Jahnke u. Emde, Funktionentafeln, 3. Aufl., 1938, S. 11.

ein. Es ist dann[9]

$$\eta/\eta_0 = \int_0^\infty \varrho(s)\, ds = \int_0^\infty e^{-s-2q\sqrt{s}}\, ds$$
$$= 1 - \sqrt{\pi}\, q\, e^{q^2}\,[1-\Phi(q)]. \qquad (17)$$

Dabei ist

$$\Phi(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_q^\infty e^{-x^2}\, dx \quad \text{das Gaußsche Fehlerintegral.}$$

Die hier auftretende Größe q ist nach ihrer Definition in Gl. (16) der Zahl N der löschenden Moleküle B im Volumen V und damit der molaren Konzentration c des Stoffes B proportional. (Die Konzentration des Stoffes A tritt hier überhaupt nicht auf.) Setzt man dementsprechend $q = c/c_0$, so ergibt sich schließlich

$$\eta/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi}\,(c/c_0)\, e^{(c/c_0)^2}\,[1 - \Phi(c/c_0)]. \qquad (18)$$

Durch Reihenentwicklung erhält man die beiden Grenzfälle

$$\eta/\eta_0 \sim 1 - \sqrt{\pi}\, c/c_0\,, \quad c \ll c_0$$
$$\eta/\eta_0 \sim c_0^2/2\,c^2\,, \quad c \gg c_0.$$

Für die kritische Konzentration c_0 erhält man aus Gl. (16), indem man an Stelle von N die Zahl $N' = 6{,}02 \cdot 10^{20}$ der Moleküle im Millimol einführt:

$$c_0 = \frac{3}{2\sqrt{\pi^3}} \frac{1}{N' R_0^3}. \qquad (19)$$

In Abb. 2 ist der nach Gl. (18) berechnete Konzentrationsverlauf von η/η_0 für den Wert $c_0 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l eingetragen, mit welchem die beste Darstellung der Versuchsdaten erreicht wird. Die Übereinstimmung ist mindestens so gut, wie man für die hier gegebene Theorie in Anbetracht ihrer zahlreichen Vernachlässigungen erwarten darf. Bei geringen Konzentrationen scheint die Löschung etwas schwächer zu sein, als sie durch Gl. (18) dargestellt wird.

Mit $c_0 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l berechnet man aus Gl. (19) den kritischen Abstand für den Energieübergang Trypaflavin → Rhodamin zu[10] $R_0 = 58$ Å. Wenn auch die quantitative Theorie des zwischenmolekularen Energieüberganges nur für gleichartige Moleküle entwickelt worden ist, kann die Verallgemeinerung für verschiedenartige Moleküle leicht gegeben werden. Man erhält so

$$R_0 = \frac{\lambda_m}{2\pi n} \sqrt{\frac{3}{8} \frac{\eta_0}{\tau_0 \Delta\nu}}. \qquad (20)$$

Hier treten außer den oben bereits definierten Größen η_0 und τ_0 des Moleküls A noch die folgenden auf: λ_m, eine Wellenlänge zwischen dem Fluoreszenzmaximum von A und dem Absorptionsmaximum von B; n, der Brechungsindex des Lösungsmittels und

$$\frac{1}{\Delta\nu} = \frac{\int f_A(\nu) \cdot \varepsilon_B(\nu)\, d\nu}{\int f_A(\nu)\, d\nu \cdot \int \varepsilon_B(\nu)\, d\nu}.$$

$1/\Delta\nu$ ist das normierte Überdeckungsintegral des Fluoreszenzspektrums $f_A(\nu)$ von A und des Absorptionsspektrums $\varepsilon_B(\nu)$ von B auf der Frequenzskala. Die Überdeckung dieser Spektren ist die wesentliche Voraussetzung für einen Energieübergang der betrachteten Art.

Obwohl die Daten für eine quantitative Prüfung von Gl. (20) nicht vorliegen, ist doch leicht festzustellen, daß diese die richige Größenordnung für R_0 liefert. Mit $\lambda_m = 5300$ Å, $n = 1{,}33$, $\eta_0 \sim 1$, $\tau_0 \sim 1 \cdot 10^{-8}$ sec und $\Delta\nu \sim 3 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} (ungefähre Halbwertsbreite d. Spektren) erhält man $R_0 = 63$ Å.

Aus Gl. (14) läßt sich auch die mit der Löschung verbundene Veränderung der mittleren Abklingdauer τ berechnen. Diese nimmt ab, jedoch schwächer als proportional mit der Ausbeute η. Von den üblicherweise unterschiedenen Typen der statischen und der dynamischen Löschung ist der erste mit keiner, der zweite mit einer zu η proportionalen Abnahme der mittleren Abklingdauer τ verbunden. Der hier betrachtete Fall von Löschung steht also in dieser Beziehung zwischen den Typen der statischen und der dynamischen Löschung.

[9] Zur Ausführung der hier auftretenden Integration führt man die Substitution $x = \sqrt{s} + q$ durch und erhält so

$$\eta/\eta_0 = e^{q^2} \int_0^\infty e^{-(\sqrt{s}+q)^2}\, ds = 2\, e^{q^2} \int_q^\infty e^{-x^2} (x-q)\, dx$$
$$= 1 - 2\, q\, e^{q^2} \int_q^\infty e^{-x^2}\, dx.$$

[10] In der früheren Veröffentlichung[1] (S. 321) ist auf Grund einer gröberen Abschätzung ein etwas größerer Abstand angenommen worden.

Das Gleichgewicht $H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$ und die weiteren Austauschgleichgewichte im System H_2, D_2 und H_2O

Von Hans E. Suess

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg[1]

(Z. Naturforschg. **4a**, 328—332 [1949]; eingegangen am 18. November 1948)

Die Verteilungskonstanten von Deuterium zwischen Wasserstoff und Wasserdampf wurden bei verschiedenen Deuteriumkonzentrationen im Temperaturbereich von 80 bis 200 °* neu gemessen. Sie sind innerhalb der Meßfehler (< 1%) konzentrationsunabhängig. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $H_2 + HDO = HD + H_2O$ und $HD + D_2O = D_2 + HDO$ unterscheiden sich demnach um weniger als 3%. Dies steht mit Rechnungen aus spektroskopischen Daten in Einklang.

Für die Gleichgewichtskonstanten $K_1 = [H_2][HDO]/[HD][H_2O] \approx K_2 = [HD][D_2O]/[D_2][HDO]$ ergaben sich die folgenden Mittelwerte:

t:	80°	100°	120°	140°	160°	200°
$K_1 \approx K_2$:	2,784	2,573	2,442	2,288	2,168	1,980

Diese Zahlen lassen sich durch die folgende Beziehung darstellen:

$$\log K = 928/4{,}57\,T - 0{,}1320.$$

Das Ergebnis ist eine volle Bestätigung der erstmalig von Förster[2] im Institut von K. F. Bonhoeffer ausgeführten statistischen Berechnung und der ihr zugrunde gelegten Moleküldaten, die den Arbeiten von Urey und Rittenberg[3], Mecke und Mitarbb.[4], Topley und Eyring[5] u. a. entnommen wurden. Es steht überdies in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Ergebnis der ersten orientierenden Messungen von Bonhoeffer und Rummel[6].

Trotz der zahlreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen von „isotopen Austauschgleichgewichten" ist unsere Kenntnis auf diesem Gebiet — worauf in einer Arbeit von Grafe, Clusius und Kruis[7] kürzlich besonders hingewiesen wurde — keineswegs befriedigend. Besonders bedauerlich erschien das Fehlen eines genügend exakten Beobachtungsmateriales im Falle des wohl wichtigsten Gleichgewichtes dieser Art, des Austauschgleichgewichtes von Deuterium zwischen Wasser und Wasserstoff, obwohl die Zahl der Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen, besonders groß ist.

Zur Bestimmung der Lage des Austauschgleichgewichtes

$$H_2O + HD = HDO + H_2,$$

dessen Gleichgewichtskonstante für kleine Deuterium-Konzentrationen identisch ist mit der „Verteilungskonstante"

$$V = \frac{D/H_{\text{im Wasser}}}{D/H_{\text{im Wasserdampf}}},$$

wurden erstmalig von Bonhoeffer und Rummel[8], bald danach von Farkas und Yudkin[9], orientierende Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind z. Tl. unveröffentlicht geblieben. Die erste Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurde von Förster[2] durchgeführt und ergab eine gute Übereinstimmung mit

* Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

[1] Die Arbeit ist am 21. Januar 1944 bei der Redaktion der Z. physik. Chem. eingegangen, aber dort nicht mehr erschienen.

[2] Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 1 [1934].

[3] Urey u. Rittenberg, J. chem. Physics **1**, 137 [1933].

[4] R. Mecke u. Mitarbb., Z. Physik **81**, 313, 445 [1933].

[5] Topley u. Eyring, J. chem. Physics **2**, 217 [1934].

[6] Bonhoeffer u. Rummel, Naturwiss. **22**, 45 [1934].

[7] Grafe, Clusius u. Kruis, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 1 [1939].

[8] Bonhoeffer u. Rummel[6].

[9] Farkas u. Yudkin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **115**, 373 [1934].

den damals vorliegenden experimentell gefundenen Werten. Später wurde das Gleichgewicht von A. u. L. Farkas[10] berechnet und gemessen. Während die berechneten Werte mit denen von Förster annähernd übereinstimmten, wurden bei den Messungen, die Anspruch auf größere Genauigkeit erhoben und sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckten, erheblich kleinere Werte erhalten. Zur Erklärung des Unterschiedes wurde vermutet, daß durch die Substitution eines D-Atomes im Wasserstoff oder Wasser eine leichte Änderung der Bindungsenergie hervorgerufen wird, die einen kleineren Unterschied der Nullpunktsenergien und somit kleinere Werte der Gleichgewichtskonstanten als die berechneten bedingt[11]. In der Folgezeit wurden von amerikanischen Forschern mehrmals Rechnungen durchgeführt[12], bei denen annähernd Übereinstimmung mit den Farkasschen Meßergebnissen erzielt wurde. An weiteren experimentellen Ergebnissen liegen lediglich die folgenden vor: Messungen der Verteilungskonstanten bei 525° und deren Konzentrationsabhängigkeit von Christ und Dalin[13] und ferner die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $D_2O + H_2 = H_2O + D_2$ auf indirektem Wege über das Gleichgewicht Zinnoxyd-Wasserstoff bei 600, 700 und 800° durch zwei japanische Forscher[14]. Die Messungen, über die im folgenden berichtet wird, stehen mit den ältesten Messungen und den Rechnungen aus dem Bonhoefferschen Institut in bester Übereinstimmung; die Ergebnisse der Messungen von Farkas sowie die der in der Folgezeit durchgeführten Arbeiten weichen jedoch beträchtlich ab. Lediglich die von Ichikawa und Ando[14] erhaltenen Ergebnisse können wieder mit den vorliegenden Resultaten in Einklang gebracht werden.

Die sich experimentell unmittelbar ergebende Verteilungskonstante wird von Austauschgleichgewichten bestimmt, von denen etwa die folgenden drei alle weiteren mitbestimmen:

$$HDO + H_2 = H_2O + HD, \qquad K_1 = [HDO]\,[H_2]/[H_2O]\,[HD];$$

$$D_2O + H_2 = H_2O + D_2, \qquad K_2 = [D_2O]\,[H_2]/[H_2O]\,[D_2];$$

$$D_2O + HD = HDO + D_2, \qquad K_3 = [D_2O]\,[HD]/[HDO]\,[D_2].$$

Für kleine D-Konzentrationen ist $V \to K_1$, für große $V \to K_3$[15].

K_2 und K_1 ergeben sich aus K_1 und den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$2\,HD = H_2 + D_2, \qquad K_4 = [HD]^2/[H_2]\,[D_2]$$
$$2\,HDO = H_2O + D_2O, \qquad K_5 = [HDO]^2/[H_2O]\,[D_2O]$$

durch folgende Beziehungen:

$$K_2 = K_1^2\,K_4/K_5, \quad K_3 = K_1\,K_4/K_5.$$

K_4 wurde von Urey und Rittenberg[16], K_5 von Topley und Eyring[17] berechnet:

$$\log K_4 = -158/4{,}57\,T + 0{,}6276,$$
$$\log K_5 = -156/4{,}57\,T + 0{,}6231.$$

Es ergibt sich somit für den die Konzentrationsabhängigkeit von V bestimmenden Quotienten K_4/K_5 annähernd eins (für 120° z. B. 1,01) und eine praktisch konzentrationsunabhängige Verteilungskonstante V[18].

Versuchsanordnung und Meßergebnisse

Das Gleichgewicht wurde an Platinasbest eingestellt, der etwa 1 g Pt enthielt. Durch das den Platinasbest enthaltende Gefäß von etwa 100 cm³ Inhalt, das sich in einem Paraffinthermostaten befand, strömte mit deuteriumreichem Wasserdampf bei bestimmter Temperatur gesättigter Wasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde. Die Temperaturkonstanz betrug ±1°. Da Schwankungen in dem Verhältnis Wasserdampf/Wasserstoff zu große Verteilungskonstanten vortäuschen können, wurde mit besonderer Sorgfalt darauf gesehen, daß die Sättigung des Wasserstoffs mit Wasserdampf bei konstanter Temperatur vor sich ging. Hierzu wurde ein Apparat verwendet, in dem bei etwa 83° gesättigter Wasserstoff durch eine durch siedendes Benzol konstant auf 80,5° gehaltene Glasrohrspirale geleitet wurde. Die sich dort kondensierende überschüssige kleine Wassermenge konnte in den Verdampfer zurückfließen. Hierdurch wurde eine

[10] A. u. L. Farkas, Trans. Faraday Soc. **30**, 1079 [1934].
[11] Vgl. hingegen die Diskussion dieses Effektes bei Förster[2] und bei Topley u. Eyring[5].
[12] Z. B. Jones u. Sherman, J. chem. Physics **5**, 375 [1937].
[13] Christ u. Dalin, J. chem. Physics **2**, 735 [1934].
[14] Ichikawa u. Ando, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 873 [1938].
[15] Die allgemeine Beziehung zwischen V und den Gleichgewichtskonstanten findet sich bei Christ u. Dalin[13].
[16] Urey u. Rittenberg[3].
[17] Topley u. Eyring[5].
[18] Christ u. Dalin[13] geben jedoch für ihre Meßwerte bei 527° eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit an.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	D-Konzentration Mol-% im Wasser	V
5	80	4	2,794 ± 0,025
4	100	4	2,566
10	100	20	2,568
12	100	39	2,584
			Mittelwert 2,573 ± 0,020
1	120	4	2,436
9	120	20	2,413
7	120	32	2,420
8	120	44	2,442
18	120	60	2,401
			Mittelwert 2,422 ± 0,015
11	140	20	2,288 ± 0,02
2	160	4	2,168 ± 0,02
3	200	4	1,978
6	200	27	1,983
			Mittelwert 1,980 ± 0,015

Tab. 1. Gemessene Verteilungskonstanten von Deuterium zwischen Wasserstoff und Wasserdampf bei verschiedenen D-Konzentrationen und Temperaturen.

äußerst konstante Sättigungstemperatur von 80,5° erreicht. Das Wasserstoff/Wasserdampf-Verhältnis betrug so ungefähr Eins. Nur bei dem Versuch bei 80° wurde ein geringerer Wasserdampfpartialdruck gewählt. Nach Durchstreichen des Kontaktgefäßes wurde die Hauptmenge des Wasserdampfes in einem Wasserkühler, der Rest durch Ausfrieren mit flüssiger Luft vom Wasserstoff getrennt und der Wasserstoff mit Sauerstoff in einem wassergekühlten Quarzrohr verbrannt. Um adsorbierte Wasserreste des vorhergehenden Versuches zu entfernen, wurde vor dem Sammeln der Proben die Einrichtung unter den Versuchsbedingungen jeweils etwa 2 Min. lang betrieben.

Diese Versuchsanordnung hatte den Vorteil, daß genügende Wassermengen erhalten wurden, die es gestatteten, den D-Gehalt der Proben von jeweils 5 cm³ Wasser pyknometrisch auf 0.1% genau zu messen. Bei der Berechnung des Gehaltes an Mol-% wurden die von Wirtz[19] angegebenen Dichtewerte zugrunde gelegt. Vorversuche, teils mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten, teils mit „schwerem" Ausgangswasserstoff und normalem Ausgangswasser, hatten ergeben, daß auch bei der tiefsten Versuchstemperatur von 80° das Gleichgewicht durch den Pt-Katalysator noch vollständig eingestellt wurde.

Wie der Tab. 1 zu entnehmen ist, beträgt die Streuung der Meßwerte kaum 1%. Den angegebenen Mittelwerten kommt eine entsprechend größere Genauigkeit zu.

[19] K. Wirtz, Naturwiss. **30**, 330 [1942].

Diskussion der Ergebnisse

Wie man sieht, lassen die Messungen innerhalb der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit der Verteilungskonstanten von der D-Konzentration erkennen; die Verteilungskonstante ist annähernd konzentrationsunabhängig, ihr Wert bei hohen D-Konzentrationen unterscheidet sich, wie durch Extrapolation der Meßfehlergrenzen abgeschätzt

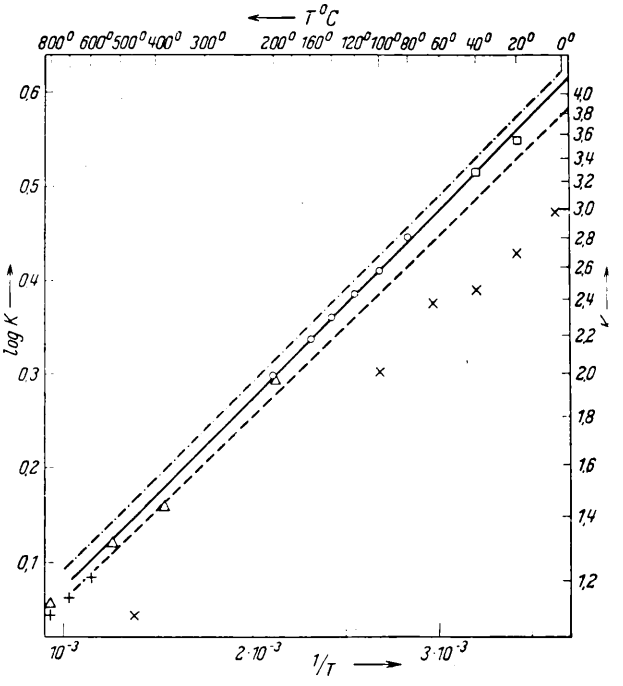


Abb. 1. Abszisse: Dekadische Logarithmen der Konstanten des Gleichgewichts $HDO + H_2 = H_2O + HD$. Ordinate: reziproke abs. Temperatur. –·–·– von Förster berechnet, ––– von Farkas berechnet, —— nach Gl. (2) berechnet, □ Meßwerte von Bonhoeffer u. Rummel, × Meßwerte von Farkas, + Meßwerte von Ichikawa u. Ando, ○ eigene Messungen, △ Meßwerte von Leugering.

werden kann, um weniger als etwa 3% von dem bei niedrigen. Das bedeutet, daß

$$K_4/K_5 = 1 \pm 0.03$$

und innerhalb der Grenzen von etwa 3%

$$V = K_1 = \sqrt{K_2} = K_3$$

gesetzt werden kann. Dieser Befund steht mit den Rechnungen von Urey und Rittenberg und denen von Topley und Eyring[20] in Einklang.

[20] Urey u. Rittenberg[3], Topley u. Eyring[5].

In Abb. 1 sind in üblicher Weise der Logarithmus der Meßwerte bzw. deren Mittelwerte in Abhängigkeit von der reziproken abs. Temperatur zusammen mit den berechneten und gemessenen Werten anderer Autoren aufgetragen. Die ausgezogene Gerade entspricht der Beziehung

$$\log K = 928/4{,}57\,T - 0{,}1320.$$

Als äußerste Extremwerte wären die folgenden Beziehungen mit den experimentellen Befunden gerade noch vereinbar:

$$\log K = 960/4{,}57\,T - 0{,}1527,$$
$$\log K = 896/4{,}57\,T - 0{,}1145.$$

Diese Fehlergrenzen lassen sich jedoch durch die folgenden theoretischen Betrachtungen wesentlich einengen.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der bekannten Formel der statistischen Mechanik[21]

$$K = \left(\frac{m_1 m_2}{m_3 m_4}\right)^{3/2} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{Q_3 Q_4}\, e^{\Delta E^0/RT} \qquad (1)$$

lassen sich die vor der e-Potenz stehenden Faktoren ohne Schwierigkeit mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Die Vernachlässigungen, die bei der Berechnung des Quotienten der Zustandssummen für die Rotationsenergien Q_1Q_2/Q_3Q_4 gemacht werden, beeinflussen, wie eine genaue Diskussion bei Topley und Eyring zeigt, den Wert sicher um weniger als 2%. Die geringen Schwankungen der Zahlenwerte bei den einzelnen Autoren sind wohl auf die verschiedene Genauigkeit zurückzuführen, mit der die recht umfangreiche numerische Rechnung von ihnen durchgeführt wurde. Größere Schwierigkeiten bereitet die Angabe der Differenz der Nullpunktsenergien ΔE^0, für die von den verschiedenen Autoren Werte zwischen 615 und 915 cal/Mol angenommen werden.

Im folgenden wird nun für das Gleichgewicht $HDO + H_2 = H_2O + HD$ die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien ΔE^0 aus einem gefundenen Meßwert für die Gleichgewichtskonstante und aus den leicht bestimmbaren ersten beiden Faktoren in Gl. (1) berechnet. Es ergibt sich bei Verwendung der genauen Atomgewichtswerte für

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_3 m_4}\right)^{3/2} = 0{,}5910.$$

Q_1/Q_3, der Quotient der Zustandssummen der Rotationsenergien des Wasserstoffes, wurde von allen Autoren der Arbeit von Urey und Rittenberg[3] entnommen[22]. Es ergeben sich aus ihr die folgenden Werte:

t:	25°	127°	202°
Q_1/Q_3:	0,770	0,765	0,760.

Dieser Quotient besitzt demnach eine, wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit, die den empirisch gefundenen Exponenten der e-Potenz um etwa 15 cal/Mol erhöht. Dieser Umstand ist bei dem Vergleich mit den berechneten Werten für ΔE^0 zu beachten.

Q_2/Q_4, das Verhältnis der Zustandssummen der Rotationsenergie der Wassermolekel, ist, da im vorliegenden Temperaturgebiet die Rotation als voll angeregt zu betrachten ist, der Wurzel aus dem Quotienten der Produkte der Hauptträgheitsmomente gleichzusetzen:

$$\frac{Q_2}{Q_4} = \sqrt{\frac{A_2 B_2 C_2}{A_4 B_4 C_4}}.$$

Die Trägheitsmomente des HDO-Moleküls können aus denen des H_2O-Moleküls berechnet werden, und zwar kann man ohne merklichen Fehler die räumlichen Abmessungen der beiden isotopen Molekelarten gleichsetzen[23]. Da die Zahlenwerte für diesen Quotienten bei den einzelnen Autoren schwanken, wurde die Rechnung noch einmal, ebenfalls unter Zugrundelegung des von Mecke[24] angegebenen Valenzwinkels von 105° 06′, durchgeführt. Es wurde mit einer ganz geringen, durch eine inzwischen eingetretene kleine Verbesserung der Atomgewichte bedingte Abweichung der Wert von Topley und Eyring[25] bestätigt:

$$Q_2/Q_4 = 1{,}653.$$

Die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante lautet daher:

$$K = 0{,}5910 \cdot 0{,}765 \cdot 1{,}653 \cdot e^{\Delta E^0/RT}.$$

Aus dieser Beziehung und dem genauesten Meßwert bei 120°, $K = 2{,}422 \pm 0{,}015$, ergibt sich für $E^0_{H_2} + E^0_{HDO} - E^0_{HD} - E^0_{H_2O}$

$$\Delta E^0 = 918{,}0 \text{ cal/Mol}.$$

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Zustandssummen der Wasserstoffmoleküle muß, wie schon erwähnt, die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit ein wenig größer sein als die, die der berechneten Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien entspricht. In der Tat ergibt sich aus den Messungen als wahrscheinlich-

[21] Die Schwingungen der Wasserstoffatome sind in dem hier betrachteten Temperaturbereich nicht angeregt; die Rotation der Wassermolekel ist voll angeregt. Mit $m_1, m_2 \ldots$ sind die Massen, mit $Q_1, Q_2 \ldots$ die Rotationszustands-Summen der beteiligten Molekel bezeichnet. ΔE^0 ist die Wärmetönung der Reaktion beim abs. Nullpunkt.

[22] Die die Kernspins enthaltenden Faktoren bleiben unberücksichtigt.

[23] Nach Förster wird der Wert von Q_2/Q_4 um höchstens 1% geändert, wenn man die bei der Substitution des Deuteriums eintretende geringe Änderung des mittleren Atomabstandes in Rechnung setzt.

[24] R. Mecke u. Mitarbb.[4].

[25] Topley u. Eyring[5].

t °C	K, gemessen	K, aus Gl. (2)
0	—	4,084
20	—	3,634
40	—	3,281
80	2,794	2,771
100	2,573	2,582
120	2,422	2,422
140	2,288	2,287
160	2,173	2,171
200	1,980	1,981
300	—	1,668
400	—	1,48

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $HDO + H_2 = H_2O + HD$.

ster Wert recht genau ein um etwa 15 cal/Mol höherer Betrag. Die genaue numerische Übereinstimmung mit der oben gemachten Angabe mag auf Zufall beruhen. der Wert für $\Delta E^0 = 918$ cal/Mol wird wohl mit einer Genauigkeit von wenigen cal/Mol als gesichert gelten können. Dieser Wert stimmt mit dem von Th. Förster[26] angegebenen in denkbar bester Weise überein[27]. Es ist zu erwarten, daß die empirisch gefundene und durch den Vergleich mit den theoretischen Überlegungen weiter belegte Beziehung

$$K = 0{,}7377\ e^{928/RT} \qquad (2)$$

die Werte der Gleichgewichtskonstante auch über das durch die experimentellen Befunde belegte Temperaturbereich hinaus etwa von 0° bis 400° mit einer Genauigkeit von rund 1% richtig wiedergibt. In der Tab. 2 sind die so berechneten Werte zusammen mit den Mittelwerten aus den Meßwerten (vgl. Tab. 1) angegeben.

In gleicher Weise kann aus einem Meßwert, z. B. für das Gleichgewicht $D_2O + H_2 = H_2O + D_2$, die Differenz der Nullpunktsenergien berechnet werden. Der Meßwert bei 120° ergibt, $K_2 = K_1^2$ gesetzt.

$$\Delta E^0 = 1819 \text{ cal/Mol.}$$

Aus den bei Förster bzw. bei Farkas für die einzelnen Molekel angegebenen Nullpunktsenergien folgt $\Delta E^0 = 1808$ cal/Mol. Die Übereinstimmung ist auch hier vollkommen.

Nachtrag (Oktober 1948):

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit sind im Euckenschen Institut (Göttingen) Messungen der Verteilungskonstanten bei höheren Temperaturen von H. Leugering ausgeführt worden, die die folgenden Werte ergaben:

t:	195°	385°	525°	805°	845°
V:	1,956	1,436	1,314	1,134	1,100

Abb. 1, in die die Werte nachträglich eingezeichnet wurden, zeigt ihre vorzügliche Übereinstimmung mit den hier angegebenen Daten. Verf. ist sehr dankbar für die Mitteilung dieser Werte vor ihrer Publikation.

[26] Th. Förster[2].

[27] Der von A. Farkas in seinem Buch angegebene Wert (s. auch K. Clusius, Angew. Chem., N. F. **56**, 241 [1943]) ist ein wenig niedriger. Der Unterschied im Wert der beiden Autoren rührt im wesentlichen von einer Verschiedenheit der angenommenen Nullpunktsenergie des H_2O-Moleküls her (13097 cal/Mol bei Farkas, 13128 cal/Mol bei Förster). Nach einer frdl. privaten Mitt. von Hrn. H. Zeise ergibt die genaueste Berechnung aus spektroskopischen Daten $\Delta E^0 = 926 \pm 60$ cal/Mol.

Der sterische Faktor bei der Rekombination von Methyl-Radikalen

Von R. A. Marcus und E. W. R. Steacie

Division of Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada

(Z. Naturforschg. **4a**, 332—334 [1949]; eingegangen am 30. September 1948)

In einer früheren Veröffentlichung[1] haben wir auf die Bedeutung der Kenntnis des sterischen Faktors bei elementaren Reaktionen von Kohlenwasserstoffen hingewiesen und die Behauptung aufgestellt, daß die gewöhnlichen Zwischenreaktionen, bei denen Atome und freie Radikale eine Rolle spielen, sehr viel niedrigere sterische Faktoren haben, als man früher annahm.

[1] E. W. R. Steacie, B. de B. Darwent u. W. R. Trost, Faraday Soc. Discussion **1947**, 2, 80.

Die Kenntnis des sterischen Faktors der Reaktion

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

ist auch von großer Bedeutung für die Feststellung des Reaktionsmechanismus, aber das hierfür vorhandene Beweismaterial ist höchst widerspruchsvoll. Zwei Faktoren spielen eine Rolle. Der eine ist die wohlbekannte Dreierstoß-Bedingung der Rekombinations-Reaktionen. Diese dürfte streng gültig sein für die Rekombination von zwei

t °C	K, gemessen	K, aus Gl. (2)
0	—	4,084
20	—	3,634
40	—	3,281
80	2,794	2,771
100	2,573	2,582
120	2,422	2,422
140	2,288	2,287
160	2,173	2,171
200	1,980	1,981
300	—	1,668
400	—	1,48

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $HDO + H_2 = H_2O + HD$.

ster Wert recht genau ein um etwa 15 cal/Mol höherer Betrag. Die genaue numerische Übereinstimmung mit der oben gemachten Angabe mag auf Zufall beruhen. der Wert für $\Delta E^0 = 918$ cal/Mol wird wohl mit einer Genauigkeit von wenigen cal/Mol als gesichert gelten können. Dieser Wert stimmt mit dem von Th. Förster[26] angegebenen in denkbar bester Weise überein[27]. Es ist zu erwarten, daß die empirisch gefundene und durch den Vergleich mit den theoretischen Überlegungen weiter belegte Beziehung

$$K = 0{,}7377\ e^{928/RT} \qquad (2)$$

die Werte der Gleichgewichtskonstante auch über das durch die experimentellen Befunde belegte Temperaturbereich hinaus etwa von 0° bis 400° mit einer Genauigkeit von rund 1% richtig wiedergibt. In der Tab. 2 sind die so berechneten Werte zusammen mit den Mittelwerten aus den Meßwerten (vgl. Tab. 1) angegeben.

In gleicher Weise kann aus einem Meßwert, z. B. für das Gleichgewicht $D_2O + H_2 = H_2O + D_2$, die Differenz der Nullpunktsenergien berechnet werden. Der Meßwert bei 120° ergibt, $K_2 = K_1^2$ gesetzt.

$$\Delta E^0 = 1819 \text{ cal/Mol.}$$

Aus den bei Förster bzw. bei Farkas für die einzelnen Molekel angegebenen Nullpunktsenergien folgt $\Delta E^0 = 1808$ cal/Mol. Die Übereinstimmung ist auch hier vollkommen.

Nachtrag (Oktober 1948):

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit sind im Euckenschen Institut (Göttingen) Messungen der Verteilungskonstanten bei höheren Temperaturen von H. Leugering ausgeführt worden, die die folgenden Werte ergaben:

t:	195°	385°	525°	805°	845°
V:	1,956	1,436	1,314	1,134	1,100

Abb. 1, in die die Werte nachträglich eingezeichnet wurden, zeigt ihre vorzügliche Übereinstimmung mit den hier angegebenen Daten. Verf. ist sehr dankbar für die Mitteilung dieser Werte vor ihrer Publikation.

[26] Th. Förster[2].

[27] Der von A. Farkas in seinem Buch angegebene Wert (s. auch K. Clusius, Angew. Chem., N. F. **56**, 241 [1943]) ist ein wenig niedriger. Der Unterschied im Wert der beiden Autoren rührt im wesentlichen von einer Verschiedenheit der angenommenen Nullpunktsenergie des H_2O-Moleküls her (13097 cal/Mol bei Farkas, 13128 cal/Mol bei Förster). Nach einer frdl. privaten Mitt. von Hrn. H. Zeise ergibt die genaueste Berechnung aus spektroskopischen Daten $\Delta E^0 = 926 \pm 60$ cal/Mol.

Der sterische Faktor bei der Rekombination von Methyl-Radikalen

Von R. A. Marcus und E. W. R. Steacie

Division of Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada

(Z. Naturforschg. **4a**, 332—334 [1949]; eingegangen am 30. September 1948)

In einer früheren Veröffentlichung[1] haben wir auf die Bedeutung der Kenntnis des sterischen Faktors bei elementaren Reaktionen von Kohlenwasserstoffen hingewiesen und die Behauptung aufgestellt, daß die gewöhnlichen Zwischenreaktionen, bei denen Atome und freie Radikale eine Rolle spielen, sehr viel niedrigere sterische Faktoren haben, als man früher annahm.

[1] E. W. R. Steacie, B. de B. Darwent u. W. R. Trost, Faraday Soc. Discussion **1947**, 2, 80.

Die Kenntnis des sterischen Faktors der Reaktion

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

ist auch von großer Bedeutung für die Feststellung des Reaktionsmechanismus, aber das hierfür vorhandene Beweismaterial ist höchst widerspruchsvoll. Zwei Faktoren spielen eine Rolle. Der eine ist die wohlbekannte Dreierstoß-Bedingung der Rekombinations-Reaktionen. Diese dürfte streng gültig sein für die Rekombination von zwei

Partialdruck des $Hg(CH_3)_2$	Mittl. Partialdruck von NO	Zeit	$\frac{d}{dt}[C_2H_6]$	$\frac{-d}{dt}[NO]$	$\frac{\frac{-d}{dt}[NO]}{[NO]\left(\frac{d}{dt}[C_2H_6]\right)^{1/2}}$
mm	mm	Min.	ccm/Stde.	ccm/Stde.	$ccm^{1/2}\ Stde.^{-1/2}\ mm^{-1}$
40	0,54	98	0,015	0,99	13
40	—	99	0,36	—	—
40	0,41	130	0,017	1,30	16

Tab. 1. Temperatur 25 ° C.

Wasserstoffatomen, während sie von geringerer Bedeutung ist im Falle der Rekombination zweier komplexer Radikale, die viele innere Freiheitsgrade besitzen, um die überschüssige Energie aufzunehmen. In zweiter Linie können wir erwarten, daß echte sterische Effekte die Rekombinationsausbeute sehr komplexer Radikale herabsetzen. Es sind aber im Falle der verhältnismäßig einfachen Radikale Meinungsverschiedenheiten vorhanden, und die Schätzungen der Stoßausbeute der Reaktion

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad (1)$$

reichen von 0,1 bis 10^{-6} und darunter[2].

Es schien daher wünschenswert, genauere experimentelle Abschätzungen zu erhalten. Dazu braucht man eine Reaktion von Methylradikalen, deren Stoßausbeute bekannt ist und deren Geschwindigkeit mit derjenigen von Reaktion (1) verglichen werden kann. Als geeignetste Reaktion erscheint

$$CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO. \qquad (2)$$

Die Untersuchung stammt von Forsyth[3] und ergab eine Stoßausbeute von $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ bei Zimmertemperatur. Zwar ist die Genauigkeit dieser Schätzung nicht hoch, aber die Größenordnung scheint recht zuverlässig. Die vorliegende Arbeit gibt einen vorläufigen Bericht über einige Experimente über die Photolyse von Quecksilberdimethyl bei Anwesenheit von Stickoxyd, welche angestellt wurden, um die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen (1) bzw. (2) bei Zimmertemperatur festzustellen.

Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von Stickoxyd wird die stationäre Konzentration der Methylradikale bei der Photolyse stark reduziert, und die einzigen wichtigen Reaktionsstufen sind:

$$Hg(CH_3)_2 + h\nu \rightarrow Hg + 2\,CH_3,$$
$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6. \qquad (1)$$
$$CH_3 + NO \rightarrow \text{Endprodukte}. \qquad (2)$$

Hieraus ergibt sich für kleine Umsätze

$$\frac{\frac{-d}{dt}[NO]}{[NO]\left[\frac{d}{dt}[C_2H_6]\right]^{1/2}} = \frac{k_2}{k_1^{1/2}}.$$

Aus der Menge des gebildeten Äthans und aus der Menge des verbrauchten Stickoxyds kann man so die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad (1)$$

und $\quad CH_3 + NO \rightarrow \text{Endprodukte} \qquad (2)$

bestimmen.

Experimentelle Bedingung ist die Bildung einer meßbaren Äthanmenge bei einer Konzentration des Stickoxyds, die niedrig genug ist, um den Verbrauch an Stickoxyd zu messen, jedoch nicht so niedrig, daß der örtliche Verbrauch durch die Reaktion zu stark wird. Diese Bedingungen sind bei Zimmertemperatur und Partialdrucken des Stickoxyds von der Größenordnung 0,05 bis 0,5 mm und Quecksilberdimethyl-Drucken von 5 bis 40 mm gegeben. Tab. 1 zeigt typische Ergebnisse bei 25 ° C mit ungefiltertem Licht aus einem Quecksilberbogen.

Man erhält also

$$\frac{k_2}{k_1^{1/2}} = 14\ ccm^{1/2}\ Stde.^{-1/2}\ mm^{-1}$$
$$= 2{,}8 \cdot 10^3\ ccm^{1/2}\ Mol^{-1/2}\ sec^{-1/2}$$

für ein Reaktionsvolumen von 80 ccm.

Aus Forsyths Arbeit ergibt sich

$$k_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{14}\ ccm\ Mol^{-1}\ sec^{-1}.$$

[2] Eine Übersicht über früher erschienene Arbeiten findet sich in E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, New York 1946.

[3] J. S. A. Forsyth, Trans. Faraday Soc. **37**, 312 [1941].

Wenn man die gleiche Stoßzahl für Reaktion(1) annimmt, so kann man setzen

$$k_1 = s_1 \cdot 2 \cdot 10^{14} \text{ ccm Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

wobei s_1 der sterische Faktor der Reaktion (1) ist.

Hieraus ergibt sich

$$s_1 = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Aus verschiedenen Gründen ist dieser Wert ein Maximum:

a) Falls Spuren von Methan vorhanden sind, werden sie als Stickoxyd auftreten und den scheinbaren Verbrauch von NO verringern. Der Fehler aus dieser Quelle dürfte gering sein, da bei Vorhandensein erheblicher Mengen von NO die Methanbildung sehr klein ist.

b) Die verwandten Stickoxyd-Konzentrationen waren sehr klein, und es könnte trotz der Zirkulation der Gase das NO an einigen Stellen erschöpft gewesen sein. Dies würde für kurze Zeit eine zu starke Äthanbildung an den erschöpften Stellen zur Folge gehabt haben.

c) Es ist möglich, und es waren auch einige Anzeichen dafür vorhanden, daß ein kleiner Bruchteil der Quecksilberdimethyl-Photolyse auch durch direkte molekulare Rückbildung Äthan ergibt nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathrm{Hg(CH_3)_2} + h\nu &\rightarrow \mathrm{Hg(CH_3)_2}^* \\ &\rightarrow \mathrm{Hg} + \mathrm{C_2H_6}. \end{aligned}$$

Eine solche Reaktion würde durch Stickoxyd nicht gehemmt. Wenn diese Reaktion in sehr geringem Ausmaße einträte, so würde sie den scheinbaren Ertrag von

$$2\,\mathrm{CH_3} \rightarrow \mathrm{C_2H_6}$$

relativ zu

$$\mathrm{CH_3} + \mathrm{NO} \rightarrow \text{Endprodukte}$$

stark vergrößern.

Man kann daher wohl schließen, daß der sterische Faktor bei der Rekombination von Methylradikalen zur Bildung von Äthan gleich oder kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$ ist. Wahrscheinlich ist er noch wesentlich kleiner, und man kann hoffen, daß die im Gang befindlichen Arbeiten noch endgültigere Ergebnisse liefern werden.

Man kann aus diesen Werten etwas über den sterischen Faktor der Reaktion

$$\mathrm{CH_3} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{H} \qquad (3)$$

entnehmen. Aus Experimenten über Photolyse von Quecksilberdimethyl bei Vorhandensein von H_2 unter Bedingungen, die ähnlich wie die unsrigen waren[4], erhält man

$$\frac{k_3}{k_1^{1/2}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ ccm}^{1/2} \text{ Mol}^{-1/2} \text{ sec}^{-1/2},$$

und daraus

$k_3 = 2 \cdot 10^4$ ccm Mol^{-1} sec^{-1} bei Zimmertemperatur.

Wenn man $E_3 = 8{,}1$ kcal setzt, so ergibt sich $s_3 = 10^{-4}$ als Maximalwert, was mit den früheren Annahmen[1] gut übereinstimmt.

Man kann den Schluß ziehen, daß im allgemeinen die sterischen Faktoren der meisten elementaren Reaktionen viel kleiner sind als die früher gewöhnlich angenommenen Werte 1 oder 0,1. Obwohl keine speziellen Angaben vorliegen, möchten wir einen Wert von 10^{-4} bis 10^{-5} für die sterischen Faktoren einfacher freier Radikalreaktionen annehmen.

[4] M. K. Phibbs u. B. de B. Darwent, unveröff. Arbeit.

Über die anodische Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung

Von Herbert Hoyer

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 4a, 335—337 [1949]; eingegangen am 1. Oktober 1948)

Es wird der Nachweis geführt, daß der bei der Elektrolyse formaldehydhaltiger alkalischer Lösungen anodisch entwickelte Wasserstoff ausschließlich aus CH-Bindungen stammt. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von schwerer Natronlauge NaOD (0,79-*n*.), die in bezug auf leichten Formaldehyd HCHO 10,6-proz. war, elektrolysiert und der anodische Wasserstoff mit einer Wärmeleitfähigkeitsmethode auf seine Isotopenzusammensetzung hin analysiert. Dabei wurde gefunden, daß an der Anode ausschließlich leichter Wasserstoff auftrat.

Von E. Müller und Hochstetter[1] wurde die ungewöhnliche Tatsache beobachtet, daß sich die elektrochemische Oxydation von Formaldehyd in alkalischer Lösung unter anodischer Entwicklung von Wasserstoff abspielen kann, der unter gewissen experimentellen Bedingungen nur wenig durch andere Gase (Sauerstoff, Kohlenoxyd) verunreinigt ist. Die Wasserstoffentwicklung kommt durch die Reaktion

$$2\,HCHO + 2\,OH' + 2\,F = H_2 + 2\,HCO_2H \quad (1)$$

zustande[2], die zwar die einzige wasserstoffliefernde, aber nicht die einzige Anodenreaktion überhaupt ist, wie schon das Auftreten von Kohlenoxyd und Sauerstoff an der Anode beweist[1,3]. Es spielen vielmehr auch die folgenden Reaktionen eine Rolle:

$$HCHO + 2\,OH' + 2\,F = H_2O + HCO_2H\,, \quad (2)$$

$$HCHO + 4\,OH' + 4\,F = 3\,H_2O + CO_2\,, \quad (3)$$

$$HCHO + 2\,OH' + 2\,F = 2\,H_2O + CO\,, \quad (4)$$

$$4\,OH' + 4\,F = 2\,H_2O + O_2\,. \quad (5)$$

Die prozentuale Beteiligung dieser einzelnen Reaktionen am Geschehen im Anodenraum hängt vom Anodenmaterial, von der Stromdichte, dem p_H und dem Anodenpotential ab[3].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit der Reaktion (1), und zwar mit der bisher noch nicht beantworteten Frage, woher der anodisch entwickelte Wasserstoff stammt, ob er aus den CH-Bindungen des Formaldehyds oder irgendwelcher CH-haltiger Reaktionsprodukte dieses Stoffes direkt ausgestoßen wird, oder ob sich in dem entwickelten Wasserstoff Atome nachweisen lassen, die den Ionen oder Molekülen des Lösungsmittels entstammen. Durch die Anwendung der Wasserstoffisotope ließ sich der Herkunftsort des entwickelten Wasserstoffs ermitteln. Es wurde dabei so vorgegangen, daß eine Lösung von leichtem Formaldehyd in schwerer Natronlauge elektrolysiert und das an der Anode entwickelte Gas mit Hilfe einer Wärmeleitfähigkeitsmethode auf seine isotopische Zusammensetzung hin analysiert wurde, wobei sich herausstellte, daß sich in diesem Gas keine schweren Wasserstoffatome befanden, daß der anodisch entwickelte Wasserstoff also aus CH-Bindungen stammte.

Im einzelnen wurde in folgender Weise verfahren:

Um eine möglichst große Schärfe der Aussagen in bezug auf die Beteiligung von Atomen aus dem Lösungsmittel oder aus dem Formaldehyd an der Zusammensetzung des anodischen Wasserstoffs zu erreichen, ist bei gegebener analytischer Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsmethode ein möglichst großer Unterschied in der Isotopenkonzentration der Natronlauge und des Formaldehydwasserstoffs erforderlich. Das Einbringen von anderem leichten Wasserstoff, außer dem des Formaldehyds, in das zu elektrolysierende System wurde daher vermieden, indem für die Herstellung der Formaldehydlösung nicht von käuflichem Formalin, sondern von Paraformaldehyd ausgegangen wurde.

Der Paraformaldehyd wurde zunächst mehrere Stunden lang in der evakuierten Trockenpistole bei der Temperatur des siedenden Monochlorbenzols (131,5 °C) getrocknet, wobei ein Teil des Paraformaldehyds in den Chlorcalciumraum der Pistole sublimierte. Der getrocknete Paraformaldehyd wurde dann in einer kleinen Glasapparatur erhitzt; die entstehenden Dämpfe wurden durch einen Strom ge-

[1] E. Müller u. Hochstetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **20**, 367 [1914].

[2] E. Müller u. Takegami, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 704 [1928].

[3] Hickling u. Rodwell, J. chem. Soc. [London] **1943**, 90.

trockneten Stickstoffs in eine eisgekühlte Vorlage geschleppt[4], die 10 cm³ schweres Wasser (99,53% D) enthielt. Die Analyse der entstandenen Lösung nach der Wasserstoffsuperoxydmethode ergab einen Gehalt von 22% Formaldehyd.

Schwere Natronlauge wurde durch Reaktion von 10 cm³ schwerem Wasser mit 0,348 g Natriumdraht in einem eisgekühlten Quartzgefäß, durch das ein Stickstoffstrom ging, gewonnen. Unmittelbar vor Beginn der Elektrolyse wurde die schwere Natronlauge mit

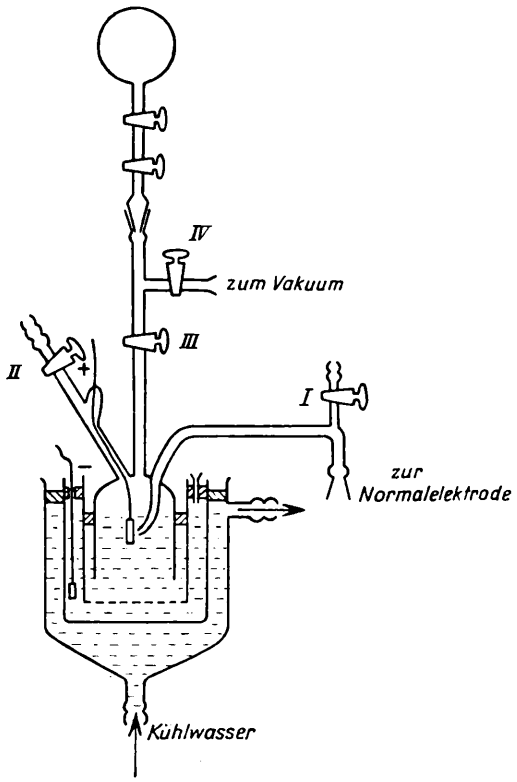


Abb. 1. Elektrolysiergefäß.

der Formaldehydlösung gemischt (10 cm³ Lauge, 9,3 cm³ Formaldehydlösung). Die Mischung war in bezug auf die Lauge etwa 0,79-*n*., in bezug auf den Formaldehyd 10,6-proz. Die Deuteriumkonzentration des schweren Wassers kann durch Isotopenaustausch mit den adsorbierten Wassermolekülen der Elektrolysiereinrichtung nur unwesentlich geringer geworden sein.

Das Elektrolysiergefäß ist in Abb. 1 dargestellt. Eine Fritte trennte Kathoden- und Anodenraum. An die Anode reichte eine Luggin-Kapillare heran, die über ein Gefäß mit 3,5-*m*. KCl-Lösung die Verbindung zu einer Normalelektrode herstellte. Mit Hilfe dieser Anordnung wurden unter Benutzung eines Kompensators Messungen zur Orientierung über die Lage des Anodenpotentials während des elektrochemischen Prozesses durchgeführt. Als Anode diente ein versilbertes Platinblech. Der Silberniederschlag hatte keine glatte Oberfläche, war aber nicht schwammig, sondern grobkristallin. Die Höhe der Anode betrug 11 mm, ihre Länge 17 mm. Die Kathode bestand aus einem Platinblechstreifen, der um einen großen Teil des Frittenumfanges herumgelegt war. Sie hatte eine Länge von 56 mm und eine Breite von 3 mm. Über die Wege durch die Hähne I, II und III wurde vor Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit angesaugt. Der Kathodenraum war von einem Glasgefäß umgeben, durch das Thermostatenwasser floß, dessen Temperatur zwischen 5 °C und 6 °C schwankte. Durch die Wahl einer so niedrigen Temperatur ist beabsichtigt, die Cannizzaro-Reaktion zu hemmen, obwohl durch den mäßigen Ablauf dieses Prozesses keine Komplikation der experimentellen Bedingungen zu erwarten ist, da bei der Dismutation des Aldehyds kein Isotopenaustausch zwischen dem Wasser und den CH-Bindungen der organischen Stoffe erfolgt, die in der Reaktionsgleichung der Cannizzaro-Reaktion auftreten[5,6]. Nach den Arbeiten von E. Müller[1,2] und von Hickling und Rodwell[3] findet eine Abspaltung von Wasserstoff aus den Reaktionsprodukten der Dismutation des Formaldehyds unter den gewählten Bedingungen offenbar auch nicht statt. Es ist jedenfalls nichts beobachtet worden, was für eine solche Abspaltung spräche. Ein Irrtum über den Herkunftsort leichter oder schwerer Wasserstoffatome kann durch den Ablauf der Cannizzaro-Reaktion also nicht entstehen. In diesem Zusammenhang muß noch erwähnt werden, daß auch in der neutralen wäßrigen Lösung des Formaldehyds mit D_2O als Lösungsmittel, die zuerst hergestellt worden war, kein Austausch erfolgt[7]. Für die Wahl des Anodenmaterials waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: An Silberanoden findet die interessierende Anodenreaktion leicht und mit guter Stromausbeute statt[3]. Ferner ist nicht zu befürchten, daß am Silber unter den Bedingungen der Elektrolyse ein Isotopenaustausch zwischen dem entwickelten Wasserstoff, wenn er sich in molekularem Zustand befindet, und den Wassermolekülen eintritt, da nach den Ergebnissen von Hirota und Horiuti[8] Silber kein guter Katalysator für diese Austauschreaktion ist, im Gegensatz zu Platin. Über Katalyse des Austauschs zwischen Wasserstoffatomen und Wasser am Silber ist nichts bekannt. Ohne Katalyse erfolgt dieser Austausch nicht ohne weiteres[7].

Als Spannungsquelle für die Elektrolyse dienten zwei in Reihe geschaltete Bleisammler, ohne Zwischenschaltung eines Widerstandes. Während einer Beobachtungsdauer von 110 Min. stieg das Anodenpotential (bezogen auf die Normalwasserstoffelek-

[4] Fr. Auerbach, Arb. kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 584 [1904].

[5] Fredenhagen u. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 379 [1938].

[6] Münzberg, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 18 [1936].

[7] Wirtz u. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., Abt. B. **32**, 108 [1936].

[8] Hirota u. Horiuti, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**, 151 [1936].

trode) von $-0{,}088$ Volt auf $-0{,}050$ Volt. Es zeigte schnelle Schwankungen um etwa $^3/_{1000}$ Volt. Die mittlere Stromdichte an der Anode betrug 5,35 mA (Abweichungen von diesem Wert kleiner als 3%). Um Störungen durch leichtes Wasser, das etwa der Anode noch anhaften könnte, sicher zu vermeiden, wurde der erste Teil des anodisch entwickelten Wasserstoffs verworfen. Dasjenige Gas, welches sich dann entwickelte, wurde in einem evakuierten Kolben aufgefangen und nach der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode von Farkas[9] analysiert. Der Aufbau der Analyseapparatur erfolgte im allgemeinen nach den Angaben von Farkas[9] und von Wirtz[10]. Es wurde eine Meßgenauigkeit von etwa 0,8% erreicht.

Für die Analyse des entwickelten Gases wurden zwei Messungen ausgeführt, die beide Widerstandswerte lieferten, welche innerhalb der angegebenen Grenze unter dem Widerstandswerte für reinen leichten Wasserstoff lagen. An der Anode wurde also nur leichter Wasserstoff entwickelt. Dieser Befund beweist, daß das entwickelte Gas ausschließlich aus dem Formaldehyd oder aus den CH-Bindungen irgendwelcher Reaktionsprodukte dieser Substanz (etwa aus Dioxymethylperoxyd, wie es sich bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Formaldehyd bildet[11]), sicher aber nicht aus den Wassermolekülen oder den Hydroxylionen stammt.

Über den Mechanismus der Reaktion des Formaldehyds, die zur anodischen Wasserstoffentwicklung führt, existiert eine Theorie von Hickling[12]. Die Isotopenzusammensetzung des anodisch entwickelten Wasserstoffs ist mit der Hicklingschen Auffassung vereinbar, daß sich an der Anode intermediär Hydroperoxyd bildet, was sich aus dem Vergleich des hier erhaltenen Resultats mit den Ergebnissen von Wirtz und Bonhoeffer[7] über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd ergibt.

Hrn. Prof. Bonhoeffer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, Frl. S. Nens und Frl. M. Patzak für ihre Hilfe beim Experimentieren.

[9] A. Farkas, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 341 [1933]; A. u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 467 [1934].

[10] K. Wirtz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 334 [1936].

[11] H. Wieland u. H. Wingler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 301 [1923].

[12] Da Erich Müller bei einem Erklärungsversuch fünfwertigen Kohlenstoff benutzt, was den gesamten Erfahrungen der organischen Chemie widerspricht, braucht auf seine Vorstellungen nicht eingegangen zu werden.

Neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Aktivierungswärme und Aktivität

Von Erika Cremer und Rudolf Baldt

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Z. Naturforschg. **4a**, 337—341 [1949]; eingegangen am 22. November 1948)

1. Es werden neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids mitgeteilt an den Katalysatoren $PbCl_2$, $BaCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CaCl_2$ und $CdCl_2$.

2. Die Katalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600 °K und 900 °K vorbehandelt, wobei sich vielfach ein linearer Anstieg der Aktivierungswärme mit dieser Vorbehandlungstemperatur zeigte.

3. An $CaCl_2$, $PbCl_2$, $BaCl_2$ und $CdCl_2$ wurde die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit vom Druck des Äthylchlorids geprüft und für den anfänglichen Umsatz ($< 50\,\%$) eine Reaktion nach 1. Ordnung gefunden.

4. Es werden ferner einige Messungen über die Sedimentierungsgeschwindigkeit der untersuchten $BaCl_2$- und $NiCl_2$-Katalysatoren mitgeteilt.

5. Die gefundenen Aktivierungswärmen bewegen sich zwischen 12 und 42 kcal/Mol. In dem ganzen Intervall gilt die bereits früher aufgezeigte Gesetzmäßigkeit zwischen Aktivierungswärme und Aktivität.

Es wurden bereits an anderer Stelle[1] Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Untersuchung der Spaltung von Äthylchlorid an Chloriden erhalten worden waren und zu einer besonderen Vorstellung über den Mechanismus von heterogenen Umwandlungen an Kontakten geführt hatten. In dieser Arbeit soll nun unter Verzicht auf die theoretische Behandlung nur eine ausführliche Darstellung der experimentellen Tatsachen gegeben werden.

[1] E. Cremer, Experientia **4**, 9, 349 [1948]; Colloque sur la Liaison Chimique, Paris 1948, vgl. auch Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 [1948].

trode) von $-0{,}088$ Volt auf $-0{,}050$ Volt. Es zeigte schnelle Schwankungen um etwa $^3/_{1000}$ Volt. Die mittlere Stromdichte an der Anode betrug 5,35 mA (Abweichungen von diesem Wert kleiner als 3%). Um Störungen durch leichtes Wasser, das etwa der Anode noch anhaften könnte, sicher zu vermeiden, wurde der erste Teil des anodisch entwickelten Wasserstoffs verworfen. Dasjenige Gas, welches sich dann entwickelte, wurde in einem evakuierten Kolben aufgefangen und nach der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode von Farkas[9] analysiert. Der Aufbau der Analyseapparatur erfolgte im allgemeinen nach den Angaben von Farkas[9] und von Wirtz[10]. Es wurde eine Meßgenauigkeit von etwa 0,8% erreicht.

Für die Analyse des entwickelten Gases wurden zwei Messungen ausgeführt, die beide Widerstandswerte lieferten, welche innerhalb der angegebenen Grenze unter dem Widerstandswerte für reinen leichten Wasserstoff lagen. An der Anode wurde also nur leichter Wasserstoff entwickelt. Dieser Befund beweist, daß das entwickelte Gas ausschließlich aus dem Formaldehyd oder aus den CH-Bindungen irgendwelcher Reaktionsprodukte dieser Substanz (etwa aus Dioxymethylperoxyd, wie es sich bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Formaldehyd bildet[11]), sicher aber nicht aus den Wassermolekülen oder den Hydroxylionen stammt.

Über den Mechanismus der Reaktion des Formaldehyds, die zur anodischen Wasserstoffentwicklung führt, existiert eine Theorie von Hickling[12]. Die Isotopenzusammensetzung des anodisch entwickelten Wasserstoffs ist mit der Hicklingschen Auffassung vereinbar, daß sich an der Anode intermediär Hydroperoxyd bildet, was sich aus dem Vergleich des hier erhaltenen Resultats mit den Ergebnissen von Wirtz und Bonhoeffer[7] über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd ergibt.

Hrn. Prof. Bonhoeffer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, Frl. S. Nens und Frl. M. Patzak für ihre Hilfe beim Experimentieren.

[9] A. Farkas, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 344 [1933]; A. u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 467 [1934].

[10] K. Wirtz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 334 [1936].

[11] H. Wieland u. H. Wingler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 301 [1923].

[12] Da Erich Müller bei einem Erklärungsversuch fünfwertigen Kohlenstoff benutzt, was den gesamten Erfahrungen der organischen Chemie widerspricht, braucht auf seine Vorstellungen nicht eingegangen zu werden.

Neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Aktivierungswärme und Aktivität

Von Erika Cremer und Rudolf Baldt

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Z. Naturforschg. **4a**, 337—341 [1949]; eingegangen am 22. November 1948)

1. Es werden neuere Messungen der katalytischen Spaltung des Äthylchlorids mitgeteilt an den Katalysatoren $PbCl_2$, $BaCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CaCl_2$ und $CdCl_2$.

2. Die Katalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600 °K und 900 °K vorbehandelt, wobei sich vielfach ein linearer Anstieg der Aktivierungswärme mit dieser Vorbehandlungstemperatur zeigte.

3. An $CaCl_2$, $PbCl_2$, $BaCl_2$ und $CdCl_2$ wurde die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit vom Druck des Äthylchlorids geprüft und für den anfänglichen Umsatz ($< 50\,\%$) eine Reaktion nach 1. Ordnung gefunden.

4. Es werden ferner einige Messungen über die Sedimentierungsgeschwindigkeit der untersuchten $BaCl_2$- und $NiCl_2$-Katalysatoren mitgeteilt.

5. Die gefundenen Aktivierungswärmen bewegen sich zwischen 12 und 42 kcal/Mol. In dem ganzen Intervall gilt die bereits früher aufgezeigte Gesetzmäßigkeit zwischen Aktivierungswärme und Aktivität.

Es wurden bereits an anderer Stelle[1] Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Untersuchung der Spaltung von Äthylchlorid an Chloriden erhalten worden waren und zu einer besonderen Vorstellung über den Mechanismus von heterogenen Umwandlungen an Kontakten geführt hatten. In dieser Arbeit soll nun unter Verzicht auf die theoretische Behandlung nur eine ausführliche Darstellung der experimentellen Tatsachen gegeben werden.

[1] E. Cremer, Experientia **4**, 9, 349 [1948]; Colloque sur la Liaison Chimique, Paris 1948, vgl. auch Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 [1948].

Es wurde schon früher[2] gezeigt, daß sich bei der Spaltung von Äthylchlorid an verschiedenen Chloriden, die von Sabatier und Mailhe[3] gefunden und von Grimm und Schwamberger[4] zu systematischen katalytischen Untersuchungen herangezogen worden war, eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Aktivität A und der Aktivierungswärme q der Arrheniusschen Gleichung

$$k = A\, e^{-q/RT} \qquad (1)$$

ergibt. Es war dabei von besonderem Interesse, Veränderungen von q und A mit der Vorbehandlungstemperatur T_v festzustellen[5].

Die Aufgabe dieser Arbeit war also die Messung der Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen T an Katalysatoren, die bei verschiedenen Temperaturen T_v vorbehandelt waren, ferner die Feststellung der Ordnung der Reaktion und die Auswertung der Ergebnisse nach Gl. (1). Es sei bereits hier bemerkt, daß die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft. Die angegebenen Aktivierungswärmen sind daher scheinbare Aktivierungswärmen, d. h. sie enthalten stets noch die Adsorptionswärme als substratives Glied.

I. Beschreibung der Experimente

A. Apparatur

Die Messungen wurden nach der statischen Methode vorgenommen, der Verlauf der Reaktion an Hand der Druckzunahme verfolgt. Die Apparatur bestand aus einem Reaktionsrohr aus gewöhnlichem Glas von etwa 55 cm Länge und etwa 5 cm Durchmesser. An einer Seite war (mit Schliff verbunden) ein Quecksilbermanometer für Drucke bis zu 1 at angeschlossen, auf der anderen Seite das Vorratsgefäß mit Äthylchlorid und die Leitung zur Pumpe. Das Reaktionsrohr befand sich in einem elektrischen Widerstandsofen, dessen Temperatur auf $\pm 1{,}5°$ konstant gehalten wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Thermoelement, das zwischen Ofen und Reaktionsrohr eingeschoben war.

B. Vorbehandlung der Katalysatoren und Durchführung der Messungen

Die analysenreinen Substanzen wurden getrocknet und in einer Achatschale fein zerrieben. Von den so vorbereiteten Salzen wurden je 10,0 g in das Reaktionsrohr ohne Trägersubstanz eingewogen und über die ganze Länge hin gleichmäßig verteilt. Hierauf wurde nochmals unter Abpumpen 1 Stde. lang getrocknet und auf die unterste Vorbehandlungstemperatur T_v erhitzt. Bis 773° K wurde T_v um je 50° variiert und der gleiche Katalysator im Reaktionsrohr belassen. Vorbehandelt wurde jeweils 1 Stde. im Vakuum; die Genauigkeit in der Temperatur war dabei $\pm 1{,}5°$. Über 773° K mußte wegen Erweichung des Glases des Reaktionsrohres die Vorbehandlung in einem Muffelofen durchgeführt werden; die Genauigkeit betrug dabei nur etwa $\pm 10°$. Außerdem mußte dann jeweils eine neue Einwaage gemacht werden.

Nach Einstellen der Versuchstemperatur T wurde Äthylchlorid aus dem Vorratsgefäß bis zum gewünschten Anfangsdruck in das Reaktionsgefäß eingelassen und die zeitliche Änderung des Druckes verfolgt[6].

II. Versuchsergebnisse

A. Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Feststellung der Reaktionsordnung wurde die Reaktion an $CaCl_2$, $PbCl_2$ und $BaCl_2$ über einen großen Umsatz hin verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten auf ihre Konstanz ge-

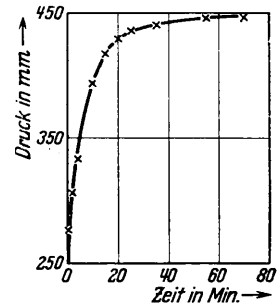


Abb. 1. Druckerhöhung bei der Äthylchloridspaltung an $CaCl_2$. $T = 546°$ K.

prüft. Die Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung

$$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl,$$

wobei das Gleichgewicht bei den Versuchstemperaturen schon ziemlich weit nach links verschoben ist. Es wird daher der theoretische Druckanstieg auf das Doppelte, wie er bei vollständiger Spaltung zu erwarten wäre, nicht erreicht (Abb. 1). Die Geschwindigkeitskonstanten müssen dementsprechend bei weitgehendem Umsatz absinken,

[2] E. Cremer, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 231 [1929].

[3] Sabatier u. Mailhe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **141**, 238.

[4] Grimm u. Schwamberger, Réunion intern. Chim. Phys. **3**, 214 [1928].

[5] E. Cremer u. G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 243 [1929]. Bezüglich dieser Mitt. und der Arbeit von G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 406 [1929], vgl. die Mitt. von E. Cremer u. R. Baldt, Mh. Chemie **49**, 439 [1948].

[6] Die vollständige Aufführung der Versuchsdaten ist in R. Baldt, Diss. Univ. Innsbruck 1947, enthalten.

weil sich die Gegenreaktion bemerkbar macht, und es zeigt sich auch, daß die nach erster Ordnung berechneten Konstanten nur etwa bis zum halben Umsatz gut konstant sind.

Zur weiteren Prüfung der Reaktionsordnung wurde der Umsatz noch an denjenigen Substanzen, die die maximalen ($BaCl_2$) und minimalen ($CdCl_2$) Aktivierungswärmen ergaben, bei verschiedenen Anfangsdrucken (p_0) gemessen. Es ergab sich dabei eine Bestätigung der 1. Ordnung. Zum Beispiel an

$BaCl_2$ ($T = T_v = 623°$ K)	und	$CdCl_2$ ($T = T_v = 573°$ K)			
$p_0 =$ 504	272	93,6	277	97,0	Torr
$k_1 =$ 0,40	0,42	0,43	0,28	$0{,}29 \cdot 10^{-2}$	min^{-1}.

B. Meßergebnisse an verschiedenen Chloriden

1. *$PbCl_2$*. Bei der Spaltung an $PbCl_2$, die zuerst untersucht wurde, zeigte (Abb. 2, Meßpunkte 1—5) die Geschwindigkeitskonstante zu Beginn Schwankungen bis zu 50%; sie wurde jedoch bei längerer Versuchsdauer (nach etwa 2 Stdn.) ziemlich gut reproduzierbar (Abb. 2, Meßpunkte 6—12). Es wurde daher bei allen folgenden Versuchen mit den Messungen erst begonnen, nachdem die Reaktion bereits längere Zeit lief und eine starke Änderung der Aktivität nicht mehr zu erwarten war.

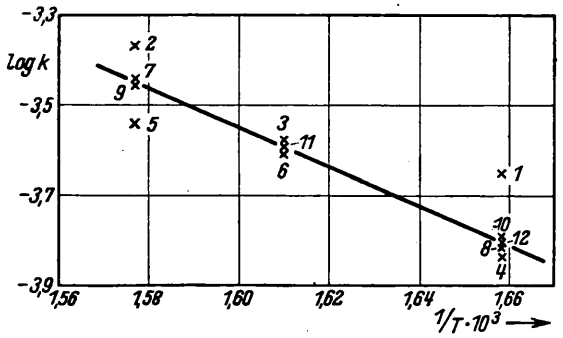


Abb. 2. Äthylchloridspaltung an $PbCl_2$ ($\log k$ gegen $1/T$, sämtliche Meßpunkte).

Bei den in den folgenden $\log k$-$1/T$-Diagrammen eingezeichneten Punkten ist, sofern es sich um Mittelwerte mehrerer Messungen handelt, die maximale Streubreite eingezeichnet.

Bei Präparaten gleicher Vorbehandlungstemperatur ließen sich die Aktivierungswärmen gut reproduzieren. Die Aktivitäten zeigten von Einwaage zu Einwaage ziemlich starke Schwankungen, wie dies auch bereits von Grimm und Schwamberger[4] gefunden worden war. Bei $PbCl_2$ fanden wir z. B. eine Änderung von 30% in der Aktivität bei verschiedenen Einwaagen desselben Präparats.

Eine Zusammenstellung der an Bleichlorid gefundenen q- und A-Werte zeigt Tab. 1.

T_v (° K)	q (kcal/Mol)	A (min^{-1} pro 10 g)
634	25,1	$5{,}7 \cdot 10^5$
673	20,7	$1{,}7 \cdot 10^6$
713	31,2	$3{,}7 \cdot 10^7$
G. u. S.[4]	25,2	

Tab. 1. Messungen an Bleichlorid.

Zum Vergleich ist der von Grimm und Schwamberger gemessene Wert (G. u. S.) für die Aktivierungswärme aufgeführt. Bei diesen Autoren ist

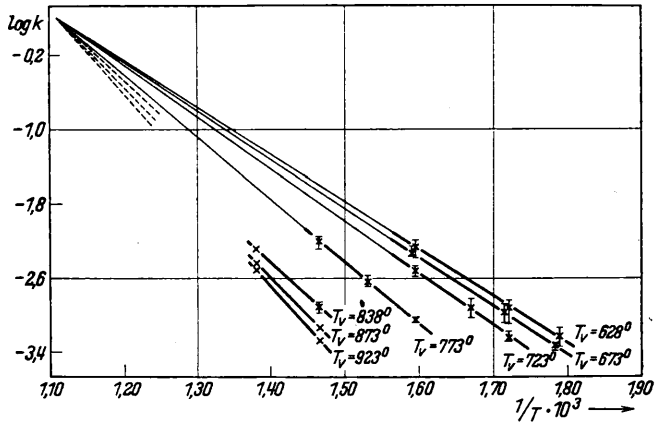


Abb. 3. Äthylchloridspaltung an $BaCl_2$ ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt).

jedoch keine Vorbehandlungstemperatur angegeben. Diese wurde auch von Grimm und Schwamberger nicht systematisch variiert.

Nimmt man an, daß auf einer Oberfläche nebeneinander Zentren verschiedener katalytischer Wirksamkeit vorhanden sind, so wäre der anfängliche Anstieg der Wirksamkeit (verbunden mit einer Erniedrigung der Aktivierungswärme) durch das Freilegen besserer Zentren bei höherer Vorbehandlungstemperatur, der spätere Abfall (Ansteigen der Aktivierungswärme) durch den Abbau der jeweils aktivsten Zentren zu erklären (vgl. jedoch die Ergebnisse an $CdCl_2$).

2. *$BaCl_2$*. Die Reaktion am $BaCl_2$ konnte über ein großes Intervall von T_v verfolgt werden (Abb. 3). Für $T_v > 773$ ° K mußte die Vorbehand-

lung im Muffelofen vorgenommen und daher jeweils eine neue Einwaage gemacht werden. Nach den Erfahrungen beim $PbCl_2$ variiert dabei das A. nicht aber das q. Eine Parallelverschiebung der Kurven, wie sie durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, läge innerhalb der Streuung bei verschiedenen Einwaagen. Im übrigen wäre diese Verschiebung der Aktivitäten minimal, da es sich höchstens um einen Faktor 2 handeln würde.

T_v (° K)	q (kcal/Mol)	A
628	22,5	$3{,}74 \cdot 10^5$
673	23,0	$4{,}73 \cdot 10^5$
723	24,8	$1{,}41 \cdot 10^6$
773	30,8	$2{,}58 \cdot 10^7$
838	34,9	$1{,}85 \cdot 10^8$ $(3{,}31 \cdot 10^8)$
873	38,2	$1{,}27 \cdot 10^9$ $(2{,}11 \cdot 10^9)$
923	41,9	$1{,}38 \cdot 10^{10}$ $(1{,}95 \cdot 10^{10})$

Tab. 2. Messungen an Bariumchlorid.

Die eingeklammerten A-Werte gelten für die gestrichelten Kurven. Die Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der Vorbehandlungstemperatur ist hier im Bereich von 673 ° K bis 923 ° K linear. Die Tatsache, daß sich alle Geraden annähernd in einem Punkte schneiden, zeigt sehr augenfällig das Bestehen der exponentiellen Beziehung zwischen A und q (vgl. Cremer[2]).

3. *$CoCl_2$*. Auch bei der Spaltung an $CoCl_2$ zeigt sich eine allmähliche Verschlechterung der Zentren mit steigender Vorbehandlungstemperatur. Die Beziehung zwischen T_v und q ist wie beim $BaCl_2$ linear.

T_v (° K)	q (kcal/Mol)	A
603	17,4	$6{,}77 \cdot 10^4$
673	19,2	$2{,}52 \cdot 10^5$
723	20,0	$4{,}66 \cdot 10^5$
773	22,4	$2{,}93 \cdot 10^6$
873	30,0	$1{,}35 \cdot 10^7$

Tab. 3. Messungen an Kobaltchlorid.

4. *$NiCl_2$*. Vollkommen anders als die bisher mitgeteilten Ergebnisse fallen jene des Zerfalls an $NiCl_2$ aus (Abb. 4). Die Werte für die Aktivierungswärmen sind im gesamten Bereich zwischen $T_v = 583$—873 ° K (mit einer einzigen Ausnahme bei $T_v = 723$ ° K) vollkommen konstant. Die aktiven Zentren am Nickelchlorid scheinen äußerst stabil zu sein. Nur in einem kleinen Temperaturintervall (720—750 ° K[7]) bilden sich vorübergehend besonders gute Zentren aus.

5. *$CaCl_2$*. Bei der Benützung von $CaCl_2$ als Katalysator erhält man ein Bild, das im Bereich von 573—673 ° K und 773—873 ° K dem Verhalten

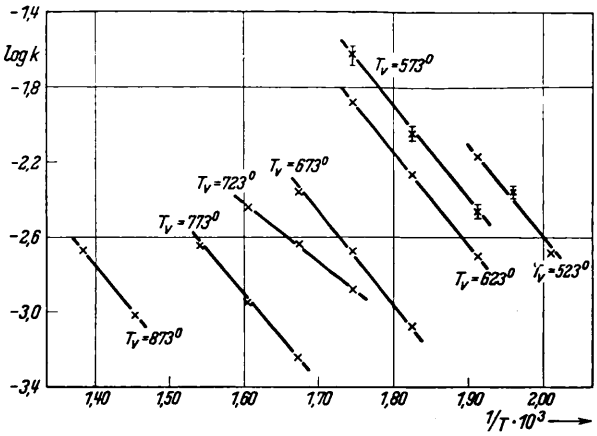


Abb. 4, Äthylchloridspaltung an $NiCl_2$ ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt).

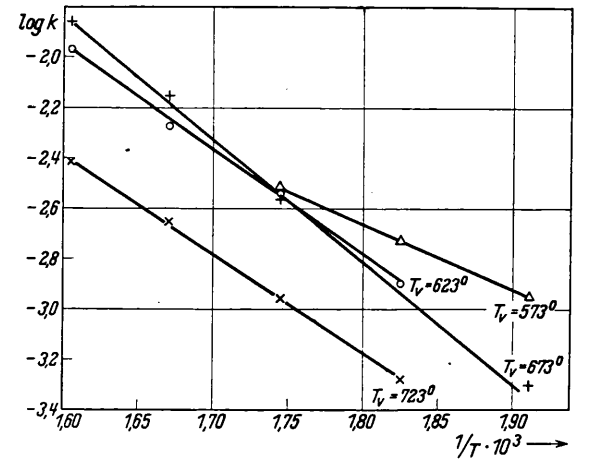


Abb. 5. Äthylchloridspaltung an $CdCl_2$ ($\log k$ gegen $1/T$, Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt).

der Blei-, Barium- und Kobaltsalze entspricht, in dem dazwischen liegenden Intervall aber dem $NiCl_2$.

6. *$CdCl_2$*. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, wächst beim $CdCl_2$ bei steigender Vorbehandlungstemperatur zunächst die Aktivierungswärme wie bei den

[7] Bei dieser Temperatur findet eine Farbänderung von hellgelb in dunkelgoldgelb statt. Außerdem beginnt hier, bei Erhitzung an der Luft, die Abgabe von Chlor und der Übergang in Nickeloxyd (unveröff. Messungen von H. Schneider).

Substanzen 1—3. Bei $T_v = 723°$ K treten ähnlich wie bei dieser Temperatur am Nickelchlorid wieder Zentren mit niedrigerem q auf.

T_v (° K)	q (kcal/Mol)	A
573	14,0	$2{,}87 \cdot 10^4$
623	16,6	$2{,}27 \cdot 10^5$
673	19,3	$2{,}29 \cdot 10^5$
723	19,3	$1{,}72 \cdot 10^6$
773	19,3	$3{,}99 \cdot 10^5$
873	26,2	$3{,}50 \cdot 10^5$
G. u. S.[4]	18,6	

Tab. 4. Messungen an Calciumchlorid.

Die unter 1 besprochene Möglichkeit anfänglich nebeneinander bestehender Zentren ist hier auszuschließen. Es müßte sonst die 623°-Kurve oberhalb des Schnittpunktes mit der 673°-Kurve in diese übergehen. Dies ist aber nicht der Fall, wovon wir uns nochmals durch Wiederholung der Messungen überzeugten.

T_v (° K)	q (kcal/Mol)	A
573	11,6	70
623	18,1	$2{,}28 \cdot 10^4$
673	22,1	$7{,}95 \cdot 10^5$
723	19,3	$2{,}53 \cdot 10^4$

Tab. 5. Messungen an Cadmiumchlorid.

Bei $T_v = 773°$ K war die Aktivität so stark gesunken, daß die Reaktion nicht mehr gemessen werden konnte.

C. Feststellung der Teilchengrößenveränderung mit der Vorbehandlungstemperatur

Um weitere Anhaltspunkte für die Veränderung der Teilchengröße und damit der Oberfläche bei den verschiedenen Katalysatoren zu erhalten, wurden auch Sedimentierungsversuche durchgeführt. Es ergab sich, daß die höher erhitzten Pulver stets schneller sedimentierten. Besonders groß war der Unterschied beim Nickelchlorid, verhältnismäßig gering beim Bariumchlorid, in guter Übereinstimmung mit dem katalytischen Befund. Die Abb. 6 u. 7 zeigen Kurven, bei denen als Maß für die durch die Aufschlämmung eines Pulvers in Cyclohexan entstandene Trübung die mittels eines Pulfrichschen Stufenphotometers gemessene Schwächung des durchgehenden Lichtes benützt wurde. Es ist in den Abbildungen die durchgehende Lichtmenge (in % der einfallenden Menge) gegen die Zeit aufgetragen.

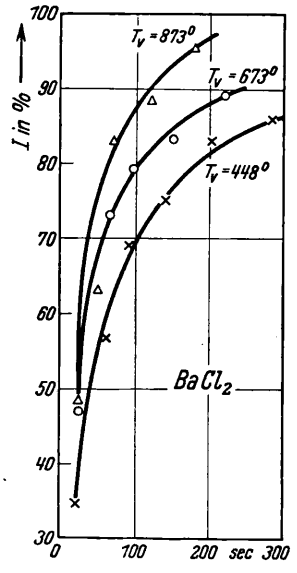


Abb. 6. Zeitliche Abhängigkeit der Trübung einer Aufschwemmung von $BaCl_2$ in Cyclohexan. Die 3 Kurven entsprechen drei verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen.

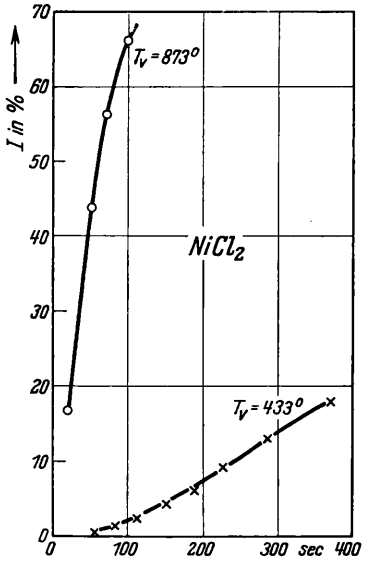


Abb. 7. Zeitliche Abhängigkeit der Trübung einer Aufschwemmung von $BaCl_2$ in Cyclohexan. Die beiden Kurven entsprechen zwei verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen.

Zur Thermodynamik flüssiger Dreistoffgemische

Von Rolf Haase

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **4a**, 342—352 [1949]; eingegangen am 15. November 1948)

Es wird eine Übersicht über die wichtigsten Grundgleichungen der Thermodynamik ternärer Flüssigkeitsgemische (ohne Mischungslücke) gegeben. Auf die Bedeutung der von van der Waals und Schreinemakers eingeführten Destillations- und Dampflinien für eine rationelle Darstellung der Gleichgewichte Flüssigkeit-Dampf wird hingewiesen. Die Gesetze für die einfache Destillation von Dreistoffgemischen werden auf moderner Basis abgeleitet. Bisher noch nicht ausgesprochene Sätze über Siedepunktsänderungen bei der Destillation werden aufgestellt, die z. Tl. durch die Messungen von Reinders und de Minjer bestätigt werden. Die von van der Waals, H. A. Lorentz, Schreinemakers und van Dalfsen gefundenen Gesetzmäßigkeiten für den Verlauf der Destillationslinien werden aus thermodynamischen Beziehungen hergeleitet, die auf moderner Begriffsbildung beruhen und daher klar die Voraussetzungen erkennen lassen, unter denen jene Gesetzmäßigkeiten gültig sind: die universellen Grenzgesetze für unendliche Verdünnung und die Gesetze für die idealen Gasgemische im Dampf. Die Diskussion der Destillationslinien wird von vornherein auf den isobaren Fall ausgedehnt und durch eine kurze analytische Behandlung der Dampflinien ergänzt.

In dem Maße, in dem die technischen Prozesse der „azeotropen" und „extraktiven Destillation" an Bedeutung gewinnen, steigt das Interesse an einer thermodynamischen Theorie der Gleichgewichte in ternären Systemen. Die um die Jahrhundertwende erschienenen experimentellen und theoretischen Arbeiten von Schreinemakers, van der Waals und van Dalfsen enthalten zwar die wichtigsten grundsätzlichen Erkenntnisse, die sich auf dem Boden der Gibbsschen Thermodynamik gewinnen lassen, sie werden aber bis zum heutigen Tage kaum beachtet, da es ohne sehr eingehende Studien unmöglich ist, die rein thermodynamischen, also allgemeingültigen Resultate von denjenigen Ergebnissen zu trennen, die mit Hilfe der damals allgemein anerkannten van der Waalsschen Zustandsgleichung für flüssige Gemische erhalten worden sind. Es soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, wie weit eine von jeglicher Molekulartheorie freie thermodynamische Theorie der flüssigen Dreistoffgemische führt. Naturgemäß erhält man dabei nicht nur neue Formulierungen früher bekannter Resultate, sondern auch einige neue Ergebnisse.

Bezüglich der Herleitung der Grundgleichungen für Mehrstoffsysteme im allgemeinen[2,3,6] sowie für Zweistoffsysteme[4] und Dreistoffsysteme[5] im besonderen wird auf die früheren Arbeiten verwiesen. Wir beschränken uns hier auf ternäre Systeme ohne Mischungslücke.

Wir setzen außer der Gültigkeit der Grenzgesetze für unendliche Verdünnung, an deren Allgemeinheit nicht gezweifelt werden kann, lediglich die Gesetze idealer Gasmischungen für den Dampf voraus. Will man diese Einschränkung fallen lassen, so muß man die Partialdrucke durch die Fugazitäten (Flüchtigkeiten) ersetzen.

Im ersten Kapitel wird eine Übersicht über die wichtigsten Grundgleichungen der Thermodynamik ternärer Flüssigkeitsgemische gegeben. Im zweiten Kapitel wird über die geometrische Darstellung der Gleichgewichte Flüssigkeit-Dampf berichtet. Im dritten Kapitel erläutern wir den für die rationelle Darstellung der Verdampfungsgleichgewichte und die Theorie der Destillation wichtigen Begriff der „einfachen Destillation". Im vierten Kapitel wird die Theorie der Destillationslinien, im fünften die der Dampflinien gegeben.

Die früheren Mitteilungen über Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen[1—5] werden als I, II, III, IV und V zitiert.

[1] W. Jost, Z. Naturforschg. **1**, 576 [1946].
[2] R. Haase, Z. Naturforschg. **2a**, 492 [1947].
[3] R. Haase, Z. Naturforschg. **3a**, 323 [1948].
[4] R. Haase, Z. Elektrochem., im Druck.
[5] R. Haase, Z. Elektrochem., im Druck.
[6] R. Haase, Z. Naturforschg. **3a**, 285 [1948].

1. Übersicht über die wichtigsten allgemeinen Beziehungen

Eine Phase aus drei Komponenten, deren Zusammensetzung durch die Molenbrüche x_1 und x_2 gekennzeichnet sei, ist dann stabil (absolut stabil oder metastabil), wenn nachfolgende Bedingungen für die Funktion G, d. h. die Freie Enthalpie (Gibbssche Freie Energie) je Mol Mischung, gelten[5]:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} > 0, \tag{1}$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} > 0.$$

Werden die G-Werte einer Phase durch Lote auf einer x_1, x_2-Ebene angegeben, so bedeutet (1), daß die $G(x_1, x_2)$-Fläche für alle Vertikalschnitte in bezug auf die x_1, x_2-Ebene konvex ist. Bei Gasmischungen ist dies stets der Fall. Bei manchen flüssigen Gemischen ist in bestimmten Temperatur- und Druckbereichen die Bedingung (1) nicht erfüllt; dann ist die Phase absolut instabil (labil) und es tritt Entmischung, d. h. Zerfall in zwei oder drei koexistente Phasen, ein. Die G-Fläche weist in diesem Falle sog. „Falten" auf.

Beim Zweiphasengleichgewicht Flüssigkeit—Dampf müssen die Stabilitätsbedingungen (1) für jede Phase erfüllt sein.

Eine weitere wichtige Beziehung ist die Koexistenzgleichung für das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. Sie lautet bei ternären Gemischen für die Variablen P (Druck), T (Temperatur), x_1 und x_2 (Molenbrüche der Komponenten 1 und 2 in der Flüssigkeit), wenn sich die ungestrichenen Größen auf die Flüssigkeit und die gestrichenen auf den Dampf beziehen[5]:

$$V^0 dP - S_0 dT = \left\{ (x_1' - x_1) \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} + (x_2' - x_2) \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \right\} dx_1 + \left\{ (x_1' - x_1) \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} + (x_2' - x_2) \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right\} dx_2 , \tag{2}$$

worin

$$V_0 = V' - V - (x_1' - x_1) \frac{\partial V}{\partial x_1} - (x_2' - x_2) \frac{\partial V}{\partial x_2},$$

$$S_0 = S' - S - (x_1' - x_1) \frac{\partial S}{\partial x_1} - (x_2' - x_2) \frac{\partial S}{\partial x_2}.$$

Hierin bedeuten V und S das Volumen und die Entropie je Mol Mischung. Eine analoge Gleichung für die Variablen P, T, x_1' und x_2' erhält man, wenn man in (2) statt dx_1, dx_2, $\frac{\partial V}{\partial x_1}$, $\frac{\partial V}{\partial x_2}$ usw., dx_1', dx_2', $\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)'$, $\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)'$ usw. setzt.

In genügender Entfernung von kritischen Punkten gilt, wie früher[6] bewiesen wurde:

$$V_0 > 0, \quad S_0 > 0. \tag{3}$$

Die Beziehungen (1), (2) und (3) waren schon Schreinemakers[7] und van der Waals[8] bekannt.

Durch Kombination von (1), (2) und (3) läßt sich folgender Satz (Gibbs-Konowalowscher oder 1. Konowalowscher Satz) ableiten[9]: Bei konstanter Temperatur hat der Dampfdruck und bei konstantem Druck der Siedepunkt dann und nur dann ein Extremum, wenn die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf gleich sind.

Eine entscheidende Rolle beim Verdampfungsgleichgewicht spielen die „Trennfaktoren" α_{13} und α_{23}, die wir folgendermaßen definieren[5]:

$$\alpha_{13} \equiv \frac{x_1'}{1 - x_1' - x_2'} \Big/ \frac{x_1}{1 - x_1 - x_2} = \frac{p_1^0}{p_3^0} \frac{f_1}{f_3}, \tag{4}$$

$$\alpha_{23} \equiv \frac{x_2'}{1 - x_1' - x_2'} \Big/ \frac{x_2}{1 - x_1 - x_2} = \frac{p_2^0}{p_3^0} \frac{f_2}{f_3}. \tag{5}$$

Hierin bedeutet f_i den Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der Mischung (Normierung: $\lim_{x_i \to 1} f_i = 1$) und p_i^0 den Dampfdruck der reinen (flüssigen) Komponente i.

Ferner setzen wir[5]:

$$\beta_{13} \equiv \frac{\partial \ln \alpha_{13}}{\partial x_1}, \quad \gamma_{23} \equiv \frac{\partial \ln \alpha_{23}}{\partial x_2}, \tag{6}$$

$$\gamma_{13} = \beta_{23} \equiv \frac{\partial \ln \alpha_{23}}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln \alpha_{13}}{\partial x_2}.$$

[7] F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **36**, 433 [1901].

[8] J. D. van der Waals, Arch. néerl. Sci. exact. natur. (2) **7**, 343 [1902], oder Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **10**, 544, 665, 862 [1902]; **11**, 88, 224 [1902].

[9] A. Storonkin, Acta physicochim. U.R.S.S. **13**, 505 [1940]. Die allgemeinste Formulierung und Ableitung des Satzes von Gibbs und Konowalow (für beliebige bi- und plurivariante Systeme) findet sich bei R. Defay, Acad. roy. Belg. (5) **17**, 940, 1066 [1937]. S. auch: I. Prigogine u. R. Defay, Thermodynamique chimique, Bd. II, S. 388, Liège 1946.

Wir stellen jetzt die Frage, wie sich der Dampfdruck bzw. Siedepunkt eines ternären Gemischs ändert, wenn eine der drei Komponenten hinzugefügt oder aus dem Gemisch (z. B. durch Rektifikation) entfernt wird. Wenn die Komponente 1 der Flüssigkeit hinzugesetzt oder entzogen wird, so bleibt das Verhältnis der Molenbrüche der beiden anderen Komponenten konstant. Der Punkt im Gibbsschen Darstellungsdreieck (Abb. 1), der die Zusammensetzung des Gemischs angibt, bewegt sich also hierbei längs einer durch den Eckpunkt A_1 ($x_1 = 1$) gehenden Geraden A_1N, wobei gilt: $\overline{A_3N} : \overline{NA_2} = x_0 : 1 - x_0$, woraus als Gleichung für die Gerade folgt:

$$\frac{x_2}{1 - x_1 - x_2} = \frac{x_0}{1 - x_0}, \quad \text{oder} \quad x_2 = x_0 (1 - x_1). \tag{7}$$

x_0 ist der Molenbruch der Komponente 2 in dem von der Komponente 1 freien binären Gemisch (Punkt N).

Für die Druck- bzw. Temperaturänderung ergibt sich für diesen Fall aus Gl. (2), wie an anderer Stelle[5] abgeleitet wurde (R = Gaskonstante):

$$\frac{1}{RT}\left\{ V_0\, dP - S_0\, dT \right\} \tag{8}$$
$$= \left\{ (x_1' - x_1)\left[\frac{1}{x_1 (1 - x_1)} + \beta_{13} - x_0 \beta_{23} \right] + (x_2' - x_2)\left[\beta_{23} - x_0 \gamma_{23} \right] \right\} dx_1 .$$

In (8) sind nur die Vorzeichen von V_0 und S_0 infolge (3) allgemein bestimmbar; die β_{ik} und γ_{ik} können sowohl positiv als auch negativ sein. Daher ist z. B. durch Hinzufügen der Komponente 1 bei konstanter Temperatur sowohl Erhöhung als auch Erniedrigung des Dampfdrucks möglich. Ferner können die Vorzeichen von $(dP/dx_1)_T$ und $(x_1' - x_1)$ in (8) verschieden sein. Damit wird der 2. Konowalowsche Satz bei Dreistoffgemischen (wie überhaupt bei Mehrstoffgemischen) hinfällig[5].

Ebenso kann gezeigt werden, daß auch der 3. Konowalowsche Satz auf Dreistoffgemische (wie überhaupt auf Mehrstoffgemische) nicht übertragbar ist. Nach diesem Satz ändern sich bei binären Gemischen die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf bei Änderung von Druck bzw. Temperatur im gleichen Sinne[2].

2. Darstellung der Verdampfungsgleichgewichte bei ternären Systemen

Bei binären Systemen wird das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf entweder im isothermen Dampfdruckdiagramm, das die $P(x)$-Kurven für die Flüssigkeit und den Dampf enthält, oder im isobaren Siedediagramm, das die $T(x)$-Kurven für die Flüssigkeit und den Dampf enthält, dargestellt. Legt man keinen Wert auf die Kenntnis der Dampfdrucke und Siedepunkte, so zeichnet man ein „Gleichgewichtsdiagramm" für konstante Temperatur oder konstanten Druck, d. h. eine Kurve, die den Molenbruch im Gleichgewichtsdampf als Funktion des Molenbruchs in der Flüssigkeit wiedergibt.

Bei ternären Systemen konstruiert man über dem Gibbsschen Dreieck entweder eine $P(x_1, x_2)$- und eine $P(x_1', x_2')$-Fläche, d. h. je eine Dampfdruckfläche für die Flüssigkeit und für den Dampf bei gegebener Temperatur, oder eine $T(x_1, x_2)$- und eine $T(x_1', x_2')$-Fläche, d. h. je eine Siedefläche für die Flüssigkeit und für den Dampf bei gegebenem Druck. Die Dampfdruckfläche der Flüssigkeit fällt mit der des Dampfes über den drei Eckpunkten und bei binären azeotropen Punkten zusammen; die beiden Flächen berühren einander in ternären azeotropen Punkten, da hier gilt: $\partial P/\partial x_1 = 0$, $\partial P/\partial x_2 = 0$, $\partial P/\partial x_1' = 0$, $\partial P/\partial x_2' = 0$, $x_1 = x_1'$, $x_2 = x_2'$; ein solches Extremum in den Dampfdruckflächen kann ein Maximum, Minimum oder Sattelpunkt sein. Im übrigen liegt die Dampfdruckfläche der Flüssigkeit ganz oberhalb der des Dampfes. Sinngemäß abgeänderte Sätze gelten für die Siedeflächen.

Durch horizontale Ebenen erhält man Paare von Schnittkurven auf den Dampfdruckflächen für bestimmte Drucke bzw. auf den Siedeflächen für bestimmte Temperaturen. Die Projektionen dieser Schnittkurven auf das Darstellungsdreieck ergeben Scharen von Kurvenpaaren, die „Verdampfungs- und Kondensationskurven"[7], die im ersten Falle Kurven gleichen Druckes (Isobaren) bei vorgegebener Temperatur, im letzten Falle Kurven gleicher Temperatur (Isothermen) bei vorgegebenem Druck darstellen. Je eine Verdampfungs- und Kondensationskurve beziehen sich auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, sind also einander zugeordnet. Die Projektionen derjenigen horizontalen Geraden, die je einen Punkt der Dampfdruck- bzw. Siedefläche der Flüssigkeit mit einem dem Gleichgewichtsdampf ent-

sprechenden Punkt der Dampfdruck- bzw. Siedefläche des Dampfes verbinden, sind die „Konnoden"; diese sind also Geraden, die je einen Punkt einer Verdampfungskurve mit einem dem Gleichgewichtsdampf entsprechenden Punkt der zugeordneten Kondensationskurve verbinden.

Legt man wiederum keinen Wert auf die Kenntnis der Dampfdrucke und Siedepunkte, so wird man eine Darstellung wählen, aus der man lediglich die Zuordnung Flüssigkeit-Gleichgewichtsdampf entnehmen kann. Wir denken uns die Dampfdruck- bzw. Siedefläche der Flüssigkeit. Schreiten wir nun auf dieser Fläche in Richtung der Verbindungsgeraden Flüssigkeitspunkt-Dampfpunkt so fort, daß der Dampfpunkt in jedem Augenblick hinter uns liegt, so läßt sich zeigen (s. unten), daß wir uns stets in Richtung abnehmenden Druckes bzw. zunehmender Temperatur bewegen. Die Projektionen dieser Raumkurven auf die x_1, x_2-Ebene haben die Differentialgleichung

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{x_1' - x_1}{x_2' - x_2} \tag{9}$$

und werden „Destillationslinien" genannt. Sie stehen nämlich, wie gezeigt werden wird, in Zusammenhang mit dem Prozeß der „einfachen Destillation". Die Projektionen derjenigen Raumkurven, auf denen die zugehörigen Dampfpunkte liegen, werden als „Dampflinien" bezeichnet. Aus Gl. (9) folgt, daß der einem bestimmten Punkt einer Destillationslinie entsprechende Gleichgewichtsdampf durch den Schnittpunkt der an die Destillationslinie in dem betreffenden Punkt gelegten Tangente mit der zugehörigen Dampflinie dargestellt wird. Die durch die Dampflinie abgeschnittenen Tangentenstücke sind aber nichts anderes als die Konnoden. Die Destillationslinien sind also die Enveloppen der Konnoden.

Die Zuordnung Flüssigkeit-Gleichgewichtsdampf kann man daher statt durch ein System von Verdampfungs- und Kondensationskurven nebst Konnoden auch durch die Destillationslinien und die zugehörigen Dampflinien beschreiben. Durch die Destillationslinie wird die Richtung, und durch die Dampflinie die Länge der Strecke Flüssigkeitspunkt-Dampfpunkt angegeben.

3. Allgemeines über einfache Destillation

Wird aus einem mit Dampf im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Gemisch der Dampf kontinuierlich entfernt, ohne daß — wie bei der Rektifikation — durch Kondensation ein Rückfluß stattfindet, so spricht man von „kontinuierlicher Verdampfung" oder „einfacher Destillation". Es seien z Mole Flüssigkeit vorhanden, aus denen sich dz Mole Dampf bilden. Dann ergibt der Satz der Erhaltung der Masse für jede beliebige Komponente i:

$$d(z\,x_i) = x_i'\,dz\,, \quad \text{woraus:} \quad \frac{dz}{z} = \frac{dx_i}{x_i' - x_i}\,. \tag{10}$$

Da eine solche Gleichung für eine beliebige zweite Komponente k ebenfalls gilt, erhalten wir:

$$\frac{dx_i}{dx_k} = \frac{x_i' - x_i}{x_k' - x_k}\,. \tag{11}$$

Durch Einführung dieser Beziehung in die allgemeine Koexistenzgleichung [s. II, Gl. (6)] leitet man ab[2], daß im Falle der einfachen Destillation bei konstanter Temperatur der Dampfdruck monoton sinkt und bei konstantem Druck der Siedepunkt monoton steigt.

Dieser Satz läßt sich für Dreistoffgemische aus den hier angegebenen Gleichungen leicht ableiten. Für $i = 1$, $k = 2$ geht Gl. (11) in Gl. (9) über. Wir sehen zunächst, daß die oben definierten „Destillationslinien" tatsächlich die behauptete Beziehung zum Prozeß der einfachen Destillation aufweisen. Sie geben die Änderung der Zusammensetzung des flüssigen Rückstandes bei kontinuierlicher Verdampfung eines ternären Gemisches an [vgl. auch III, Gl. (25)]. Die Zusammensetzung des in jedem Augenblick bei der einfachen Destillation aus der Flüssigkeit aufsteigenden Gleichgewichtsdampfes wird nach dem Obigen auf der „Dampflinie" gefunden, die der betreffenden Destillationslinie zugeordnet ist. Die „Destillationslinien" und „Dampflinien" sind in dem anfangs genannten Sinne unter anderer Bezeichnung von van der Waals[8] und in dem zuletzt genannten Sinne von Schreinemakers[7] eingeführt worden.

Kombinieren wir (9) mit (2), so erhalten wir die Differentialgleichung der einfachen Destillation für die Variablen P, T und x_1 (oder x_2):

$$V_0\,dP - S_0\,dT = \frac{dx_1}{x_1' - x_1}\left\{(x_1' - x_1)^2\,\frac{\partial^2 G_2}{\partial x_1^2}\right.$$
$$+ 2\,(x_1' - x_1)\,(x_2' - x_2)\,\frac{\partial^2 G}{\partial x_1\,\partial x_2} \tag{12}$$
$$\left. + (x_2' - x_2)^2\,\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right\}.$$

Beim kontinuierlichen Verdampfen ist wegen (10) der Ausdruck $dx_1/(x_1' - x_1)$ stets negativ. Beachten wir ferner (3), so bleibt nur das Vorzeichen der in geschweiften Klammern stehenden Summe zu untersuchen. Diese Summe ist aber eine quadratische Form, die wegen (1) positiv definit ist. Somit folgt die oben behauptete Tatsache, daß die Destillationslinien bei konstanter Temperatur im Sinne abnehmenden Druckes und bei konstantem Druck im Sinne steigender Temperatur verlaufen.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Rektifikation (die praktisch stets bei konstantem Druck ausgeführt wird) der Siedepunkt des Destillationsrückstandes durchaus nicht immer zu steigen braucht. Wegen des Auftretens eines Rücklaufes verliert nämlich Gl. (12) ihre Gültigkeit. Ein häufig realisierter Fall ist der, daß ein Destillat konstanter Zusammensetzung entnommen wird. Bei gegenüber dem Blaseninhalt vernachlässigbar kleinem Kolonneninhalt bewegt sich dann der den Rückstand in der Destillationsblase darstellende Punkt im Gibbsschen Dreieck (s. Abb. 1) auf einer Geraden. Ist das Destillat z. B. die reine Komponente 1, so gilt Gl. (8) mit $dP = 0$*. Wie sich aus der Diskussion dieser Gleichung (s. oben) ergibt, kann der Siedepunkt sowohl steigen als auch fallen. Reinders und de Minjer[10] haben das Fallen des Siedepunktes des Destillationsrückstandes bei der Rektifikation eines heterogenen Gemischs (System Wasser-Aceton-Chloroform mit reinem Aceton als Destillat) experimentell nachgewiesen. Es folgt aus unseren Ausführungen, daß Sinken der Temperatur im Rückstand schon bei der Rektifikation homogener ternärer Gemische vorkommt.

Bei der einfachen Destillation bezeichnet man als „Destillat" diejenige Flüssigkeit (mit kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung), die durch totale Kondensation des in jedem Augenblick fortgeführten Gleichgewichtsdampfes entsteht. Wegen der Ungültigkeit des 2. und 3. Satzes von Konowalow bei Dreistoffgemischen kann der Siedepunkt des Destillats bei der isobaren einfachen Destillation steigen oder fallen[2]. Reinders und de Minjer haben das Fallen des Siedepunktes des Destillats innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche nachgewiesen. Es handelte sich dabei um die isobare einfache Destillation des ternären Systems Wasser-Aceton-Chloroform (das eine Mischungslücke aufweist) beim Fortschreiten längs einer (im homogenen Gebiet verlaufenden) Destillationslinie, die durch einen Wendepunkt ausgezeichnet ist.**

* Es wird nämlich die Komponente 1 aus der Kolonne entfernt, während die restliche Flüssigkeit in die Blase zurückfließt.

[10] W. Reinders u. C. H. de Minjer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **66**, 573 [1947].

4. Die Destillationslinien

a) Aufstellung der Differentialgleichung

In der Differentialgleichung (9) lassen sich die auf den Dampf bezüglichen Größen x_1' und x_2' eliminieren. Aus (4) und (5) leitet man ab:

$$\frac{x_1' - x_1}{x_1} = \frac{(1-x_1)(\alpha_{13}-1) - x_2(\alpha_{23}-1)}{1 + x_1(\alpha_{13}-1) + x_2(\alpha_{23}-1)}, \quad (13)$$

$$\frac{x_2' - x_2}{x_2} = \frac{(1-x_2)(\alpha_{23}-1) - x_1(\alpha_{13}-1)}{1 + x_1(\alpha_{13}-1) + x_2(\alpha_{23}-1)}. \quad (14)$$

Aus (9), (13) und (14) folgt:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{x_1}{x_2} \frac{(1-x_1)(\alpha_{13}-1) - x_2(\alpha_{23}-1)}{(1-x_2)(\alpha_{23}-1) - x_1(\alpha_{13}-1)}. \quad (15)$$

Gl. (15) ist die Differentialgleichung der Destillationslinien für die Variablen x_1 und x_2. α_{13} und α_{23} sind (außer bei idealen Gemischen, bei denen gilt: $\alpha_{13} = p_1^0/p_3^0$ und $\alpha_{23} = p_2^0/p_3^0$) Funktionen von x_1 und x_2, die nach (4) und (5) durch die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gegeben sind. Auch wenn man über diese Abhängigkeit nichts Näheres weiß, kann man ganz allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufstellen. Dies soll im folgenden gezeigt werden.

H. A. Lorentz und F. A. H. Schreinemakers[11] haben den Verlauf der Verdampfungs- und Kondensationskurven in der Nähe von Eckpunkten des Darstellungsdreiecks und von binären azeotropen Punkten untersucht und daraus einige Eigenschaften der Destillationslinien abgeleitet. Van der Waals[8] ging von Gl. (9) aus und gelangte zu einer unserer Gl. (15) analogen Beziehung. Van Dalfsen[12] untersuchte auf diesem Wege die Eigenschaften der Destillationslinien genauer und erhielt Resultate, die über die Lorentz-Schreinemakersschen Rechnungen hinausgehen. Wir werden im wesentlichen — natürlich ohne Bezugnahme auf eine Zustandsgleichung — der Methode von van Dalfsen folgen.

[11] F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **36**, 413 [1901].

[12] B. M. van Dalfsen, Diss. Amsterdam 1906.

** Das bei anderen Systemen nachgewiesene Fallen des Siedepunkts des Destillats bei der Rektifikation[13, 14] steht hiermit nicht in direktem Zusammenhang.

In den hier gegebenen Abbildungen, die sich auf isobare Destillation beziehen, und bei denen die Reihenfolge der Siedepunkte vermerkt ist, bezeichnen die Pfeile die Richtung der Destillationslinien, also die Richtung steigender Temperatur. Die Eckpunkte sind mit A, B und C bezeichnet. Bei Vergleich mit der Rechnung ist für jeden herausgegriffenen Eckpunkt A_3, für jeden binären azeotropen Punkt M und für die dazugehörige Dreiecksseite A_1A_3 zu setzen.

b) Verlauf der Destillationslinien in der Nähe von Eckpunkten und Seiten des Darstellungsdreiecks

Für $x_1 \to 0$ erhalten wir aus (15): $dx_1/dx_2 \to 0$, für $x_2 \to 0$: $dx_1/dx_2 \to \infty$. Daraus ergibt sich: *Die Destillationslinien laufen in unmittelbarer Nähe der Dreiecksseiten diesen parallel.* Dies ist auch deshalb sofort verständlich, weil die Destillationslinien für die binären Gemische die Dreiecksseiten selbst sind.

Wir betrachten nun den Eckpunkt A_3 (Abb. 1). In der Nähe von A_3 gilt: $x_1 \to 0$, $x_2 \to 0$. Aus (15) folgt dann in erster Näherung:

$$\frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_2}{x_2} \frac{\alpha_{13}^0 - 1}{\alpha_{23}^0 - 1}. \tag{16}$$

α_{13}^0 und α_{23}^0 sind die Grenzwerte der Trennfaktoren für $x_3 \to 1$ [s. V, Gln. (37) und (38)], definiert durch:

$$\alpha_{13}^0 \equiv \frac{K_{13}}{p_3^0}, \tag{17}$$

$$\alpha_{23}^0 \equiv \frac{K_{23}}{p_3^0}, \tag{18}$$

worin K_{13} bzw. K_{23} die auf die Komponente 1 bzw. 2 bezügliche Henrysche Konstante ist.

Integration von (16) gibt:

$$x_1 = C x_2^{\frac{\alpha_{13}^0 - 1}{\alpha_{23}^0 - 1}}. \tag{19}$$

C ist die Integrationskonstante, die die einzelnen Kurven der Schar charakterisiert.

Aus (19) ergibt sich:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = C \frac{\alpha_{13}^0 - 1}{\alpha_{23}^0 - 1} x_2^{\frac{\alpha_{13}^0 - \alpha_{23}^0}{\alpha_{23}^0 - 1}}. \tag{20}$$

1. Fall: $\alpha_{13}^0 > 1$, $\alpha_{23}^0 > 1$. Für $x_2 = 0$ gilt: $x_1 = 0$.

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \begin{cases} 0 & \text{für } \alpha_{13}^0 > \alpha_{23}^0, \\ \infty & \text{für } \alpha_{13}^0 < \alpha_{23}^0. \end{cases}$$

Es wird also diejenige Dreiecksseite (von erster Ordnung) berührt, bei der α_{ik}^0 den kleineren Wert hat.

Nun gilt gemäß V, Gln. (40) bis (43), für die Steigungen der Dampfdruck- bzw. Siedepunktskurven im Punkte A_3:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_3=1} = p_3^0 (\alpha_{13}^0 - 1), \tag{21}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_{x_3=1} = p_3^0 (\alpha_{23}^0 - 1), \tag{22}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{x_3=1} = \frac{RT_3^2}{L_3} (1 - \alpha_{13}^0), \tag{23}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_{x_3=1} = \frac{RT_3^2}{L_3} (1 - \alpha_{23}^0). \tag{24}$$

Hierin sind L_3 und T_3 Verdampfungswärme und Siedepunkt der Komponente 3.

Aus diesen Beziehungen folgt: Wenn $\alpha_{13}^0 > 1$, $\alpha_{23}^0 > 1$ ist, berühren die Destillationslinien in der Nähe eines Eckpunktes im isothermen Falle diejenige Seite, bei der die Steigung der dort beginnenden isothermen Dampfdruckkurve kleiner ist, und im isobaren Falle diejenige Seite, bei der die (negative) Steigung der dort beginnenden isobaren Siedepunktskurve den kleineren Betrag hat.

Für $\alpha_{13}^0 = \alpha_{23}^0$ ergibt sich der Grenzfall: $dx_1/dx_2 = C$, so daß alle Richtungen möglich sind.

2. Fall: $\alpha_{13}^0 < 1$, $\alpha_{23}^0 < 1$. Für $x_2 = 0$ gilt: $x_1 = 0$.

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \begin{cases} 0 & \text{für } \alpha_{13}^0 < \alpha_{23}^0, \\ \infty & \text{für } \alpha_{13}^0 > \alpha_{23}^0. \end{cases}$$

Es wird mithin im Falle $\alpha_{13}^0 < 1$, $\alpha_{23}^0 < 1$ diejenige Seite berührt, bei der α_{ik}^0 den größeren Wert hat, bei der also gemäß (21)—(24) die dort beginnende Dampfdruck- bzw. Siedepunktskurve den kleineren Betrag der Steigung hat. Im Zusammenhang mit dem Vorigen können wir daher sagen: *Die Destillationslinien berühren in der Nähe eines Eckpunktes, von dem zwei steigende oder zwei fallende binäre Dampfdruck- bzw. Siedekurven ausgehen, stets diejenige Seite, bei der die Anfangssteigung der binären Dampfdruck- bzw. Siedekurve kleiner ist.*

Dies steht in Übereinstimmung mit dem, was van Dalfsen[12] für den isothermen Fall fand.

3. Fall: $\alpha_{13}^0 > 1$, $\alpha_{23}^0 < 1$ oder: $\alpha_{13}^0 < 1$, $\alpha_{23}^0 > 1$.

Für $x_2 = 0$ gilt jetzt: $x_1 = \infty$, für $x_1 = 0$: $x_2 = \infty$.

Es folgt der für den Sonderfall konstanter Temperatur schon von den älteren Autoren[11,12] bewiesene Satz: *In der Nähe eines Eckpunktes, von dem eine steigende und eine fallende binäre*

Dampfdruck- bzw. Siedekurve ausgehen, haben die Destillationslinien einen hyperbelartigen Verlauf mit den beiden Dreiecksseiten als Asymptoten (s. Abb. 2 bei C, Abb. 3 bei B und C, Abb. 6 bei A und B).

Dieser hyperbolische Verlauf der Destillationslinien gilt, den Voraussetzungen der Ableitung gemäß, nur für die unmittelbare Nachbarschaft des

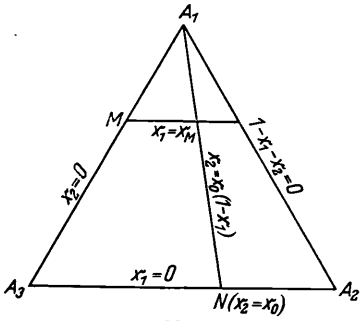


Abb. 1

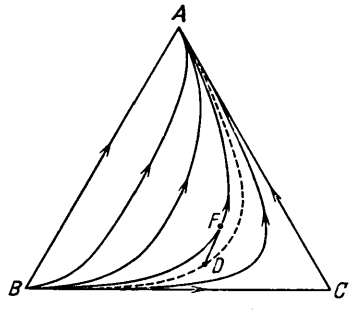


Abb. 2. A>C>B

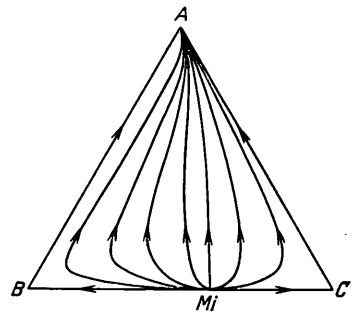


Abb. 3. A>B und C

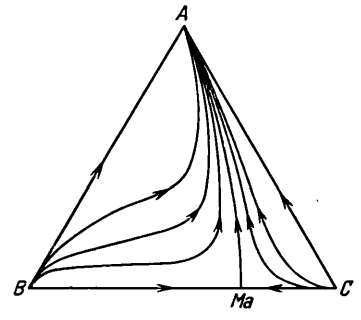


Abb. 4. A>Ma>B und C

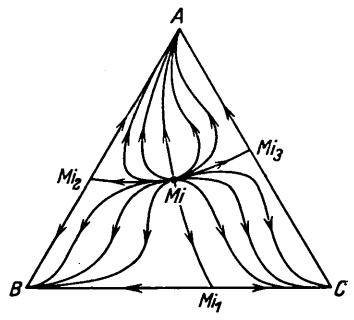


Abb. 5

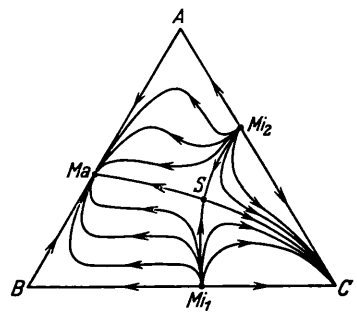


Abb. 6

Abb. 1—6. 1. Das Gibbssche Dreieck. 2. Destillationslinienfeld für ein System ohne azeotropen Punkt. 3. Destillationslinienfeld für ein System mit einem binären azeotropen Punkt (Minimum). 4. Destillationslinienfeld für ein System mit einem binären azeotropen Punkt (Maximum). 5. Destillationslinienfeld für ein System mit drei binären azeotropen Punkten (Minima) und einem ternären azeotropen Punkt (Minimum). 6. Destillationslinienfeld für ein System mit drei binären azeotropen Punkten (2 Minima und 1 Maximum) und einem ternären azeotropen Punkt (Sattelpunkt).

Eckpunktes. An denjenigen Stellen, an denen sich das gegenüber den Dreiecksseiten asymptotische Verhalten der hyperbelartigen Kurven bemerkbar machen würde, haben die Destillationslinien bereits einen ganz anderen Charakter.

c) Verlauf der Destillationslinien in der Nähe von binären und ternären azeotropen Punkten

Betrachten wir die Nähe des binären azeotropen Punktes M (Abb. 1). Für den Punkt M gilt: $x_1 \equiv x_M$, $\alpha_{23} \equiv \alpha_{23}^M$, $x_2 = 0$, $x_1' = x_1$, woraus mit (4) folgt: $\alpha_{13} = 1$. In unmittelbarer Nachbarschaft von M können wir ansetzen, wenn ξ und η kleine Größen bedeuten: $x_1 = x_M + \xi$, $x_2 = \eta$,

$$\ln \alpha_{13} = \beta_{13}^M \xi + \gamma_{13}^M \eta, \text{ worin}$$

$$\beta_{13}^M = \left(\frac{\partial \ln \alpha_{13}}{\partial x_1}\right)_M, \qquad \gamma_{13}^M = \left(\frac{\partial \ln \alpha_{13}}{\partial x_2}\right)_M.$$

Aus (15) ergibt sich somit in erster Näherung eine Differentialgleichung, die der von Lorentz und Schreinemakers[11] aufgestellten und von van Dalfsen[12] näher diskutierten Gleichung mathematisch gleichwertig ist:

$$\frac{d\xi}{d\eta} = \frac{\beta_{13}^M x_M (1 - x_M)}{\alpha_{23}^M - 1} \frac{\xi}{\eta} + \frac{\gamma_{13}^M x_M (1 - x_M) - x_M (\alpha_{23}^M - 1)}{\alpha_{23}^M - 1} = m \frac{\xi}{\eta} + n. \tag{25}$$

Die Integration liefert:

$$m \neq 1: \ \xi = C \eta^m - \frac{n}{m - 1} \eta, \tag{26a}$$

$$\frac{d\xi}{d\eta} = m C \eta^{m-1} - \frac{n}{m - 1}; \tag{26b}$$

$$m = 1: \quad \xi = n\,\eta \ln (C'\,\eta)\,, \tag{27a}$$

$$\frac{d\xi}{d\eta} = n\,[1 + \ln (C'\,\eta)]\,. \tag{27b}$$

Für $C = 0$ folgt aus (26a):

$$\xi = -\frac{n}{m-1}\,\eta\,.$$

Schließt man den Sonderfall $m = 1$ aus, so kann man daher sagen: *Es gibt stets eine singuläre Kurve, die in der Nähe von M geradlinig verläuft.* Diese Kurve werde MN genannt (AMi in Abb. 3, AMa in Abb. 4, $MiMi_1$, $MiMi_2$ und $MiMi_3$ in Abb. 5, SMi_1, SMi_2 und SMa in Abb. 6).

Die Bedingung $C \neq 0$ gibt den Verlauf aller übrigen Destillationslinien in der Nähe von M. Es sind dabei folgende Fälle zu unterscheiden:

A. $m > 0$. Wir betrachten (26b).

1. $m > 1$: $\lim\limits_{\eta \to 0} \frac{d\xi}{d\eta} = -\frac{n}{m-1}$.

Es wird die ausgezeichnete Kurve MN berührt (in Abb. 6 bei Mi_1 und Mi_2).

2. $m < 1$: $\lim\limits_{\eta \to 0} \frac{d\xi}{d\eta} = \pm\infty$.

Es wird die Seite A_1A_2 berührt (in Abb. 3 bei Mi, in Abb. 6 bei Ma).

3. $m = 1$: Dies ist ein Sonderfall, der zwischen den beiden vorigen liegt und bei dem die Gln. (27a) und (27b) gelten. Die singuläre Kurve ($C' = 0$) fällt mit der Seite A_1A_2 zusammen.

B. $m < 0$. Es folgt aus (26a)

für $\eta = 0$: $\xi = \pm\infty$, für $\eta = \infty$: $\xi = -\frac{n}{m-1}\,\eta$.

Die Destillationslinien haben einen hyperbelartigen Verlauf mit MN und MA_1 bzw. MN und MA_2 als Asymptoten (in Abb. 4 bei Ma, in Abb. 5 bei Mi_1, Mi_2 und Mi_3). In diesem Falle heißt die ausgezeichnete Kurve MN „Grenzlinie", weil sie die Scharen der Destillationslinien in zwei Bündel und dadurch das Darstellungsdreieck in zwei „Destillationsfelder" teilt.

Legen wir uns jetzt die Frage vor, wann die einzelnen Fälle eintreten. Fall B liegt nach (25) vor, wenn

$$\beta_{13}^{M} > 0\,, \quad \alpha_{23}^{M} < 1\,,$$
$$\text{oder } \beta_{13}^{M} < 0\,, \quad \alpha_{23}^{M} > 1 \text{ ist.}$$

Nun gilt gemäß IV, Gl. (49), für die Krümmung der isothermen Dampfdruckkurve am azeotropen Punkt M für das binäre Gemisch 1.3:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2}\right)_M = \beta_{13}^{M}\, P_M\,[1 + x_M\,(1 - x_M)\,\beta_{13}^{M}]\,. \tag{28}$$

Hierin bedeutet P_M den Extremdruck für das binäre Gemisch. Der in eckigen Klammern stehende Ausdruck ist infolge der Stabilitätsbedingung [s. IV, Gln. (8) und (17)] stets positiv. $\beta_{13}^{M} > 0$ entspricht also einem Dampfdruckminimum und somit einem Siedepunktsmaximum, $\beta_{13}^{M} < 0$ einem Dampfdruckmaximum bzw. Siedepunktsminimum für das binäre Gemisch 1.3.

Ferner erhalten wir gemäß V, Gln. (45) bzw. (46), für die Steigung der Schnittkurve, die durch eine auf der Geraden $x_1 = x_M$ (s. Abb. 1) senkrecht errichtete Ebene auf der Dampfdruck- bzw. Siedefläche erzeugt wird, im Punkte M folgende Ausdrücke:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_M = P_M\,(\alpha_{23}^{M} - 1)\,, \tag{29}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_M = \frac{R\,T_M^{\,2}}{L_M}\,(1 - \alpha_{23}^{M})\,. \tag{30}$$

L_M ist die Verdampfungswärme des binären azeotropen Gemischs bei der Extremtemperatur T_M. Es entspricht also z. B. $\alpha_{23}^{M} < 1$ einem Fallen der betreffenden Schnittkurve auf der Dampfdruckfläche im Punkte M bzw. einem Steigen der Schnittkurve auf der Siedefläche im Punkte M.

Im isobaren Diagramm wird daher Fall B dann zu erwarten sein, wenn ein binäres Siedepunktsmaximum demjenigen Eckpunkt gegenüber liegt, der der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt entspricht (Abb. 4), und wenn ein binäres Siedepunktsminimum demjenigen Eckpunkt gegenüber liegt, der der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt entspricht. Ferner kann dieser Fall bei Vorhandensein von ternären Extrema auftreten (Abb. 5).

Fall A bedeutet nach (25), daß

$$\beta_{13}^{M} > 0, \quad \alpha_{23}^{M} > 1,$$
$$\text{oder } \beta_{13}^{M} < 0, \quad \alpha_{23}^{M} < 1 \quad \text{ist, daß also}$$

im isobaren Diagramm bei einem binären Siedepunktsmaximum(minimum) die Steigung der besagten Schnittkurve in M negativ (positiv) ist (Abb. 3 und 6). Welcher der Unterfälle von A auftritt, hängt von den Absolutwerten der Größen α_{23}^{M}, β_{13}^{M} und x_M, also von der Steigung der erwähnten Schnittkurve in M, der Krümmung der

binären Dampfdruckkurve in M und der Lage des Punktes M ab. Wir setzen nach dem Vorschlag von Jost[1] (s. I, Gl. (10), in der mit α_{12} das Verhältnis p_1^0/p_2^0 bezeichnet ist) für das ternäre Gemisch die einfachen Beziehungen [s. V, Gln. (25a) und (25b)] an:

$$\alpha_{13}=\frac{p_1^0}{p_3^0}\exp\frac{A_{13}(1-2x_1-x_2)+(A_{12}-A_{23})x_2}{RT}, \tag{31a}$$

$$\alpha_{23}=\frac{p_2^0}{p_3^0}\exp\frac{A_{23}(1-x_1-2x_2)+(A_{12}-A_{13})x_1}{RT}, \tag{31b}$$

wobei A_{ki} gleich dem Vierfachen der auf 1 Mol Mischung bezogenen maximalen zusätzlichen Freien Enthalpie (bei regulären Mischungen: der auf 1 Mol Mischung bezogenen maximalen Mischungswärme) für das binäre Gemisch i,k ist.

Für das binäre Gemisch 1,3 folgt aus (31a) mit $x_2=0$ [vgl. IV, Gl. (52)]:

$$\alpha_{13}=\frac{p_1^0}{p_3^0}\exp\frac{A_{13}(1-2x_1)}{RT}. \tag{32}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\beta_{13}=\beta_{13}^{M}=\frac{\partial\ln\alpha_{13}}{\partial x_1}=-\frac{2A_{13}}{RT}. \tag{33}$$

Aus (31b) erhalten wir:

$$\alpha_{23}^{M}=\frac{p_2^0}{p_3^0}\exp\frac{A_{23}(1-x_M)+(A_{12}-A_{13})x_M}{RT}. \tag{34}$$

Eine einfache Regel dafür, welche der verschiedenen Möglichkeiten des Falles A eintreten, läßt sich also auch bei Annahme der speziellen Ansätze (31) nicht geben, zumal α_{23}^{M} wiederum von x_M abhängt.

In einem ternären azeotropen Punkt wird wegen $x_1'=x_1$ und $x_2'=x_2$ infolge von (4) und (5) $\alpha_{13}=1$, $\alpha_{23}=1$. Setzt man dem Vorigen entsprechende Entwicklungen für die Umgebung dieses Punktes an, so gelangt man — mit erheblich größerem mathematischen Aufwand als beim binären azeotropen Punkt — wieder zu Aussagen über den Verlauf der Destillationslinien. Van Dalfsen[12] führte derartige Berechnungen durch. Wir geben diese nicht wieder, weil sie auf denselben allgemeingültigen Voraussetzungen wie die vorangehenden Betrachtungen beruhen und sich ebenfalls auf die isobare Destillation übertragen lassen. Die wichtigsten Ergebnisse der Rechnungen kann man folgendermaßen zusammenfassen. Es gibt bei jedem ternären azeotropen Punkt P (Extremum in der Dampfdruck- bzw. Siedefläche) zwei singuläre Kurven, die sich in P schneiden und in unmittelbarer Nähe von P geradlinig verlaufen. Im Falle eines Maximums oder Minimums wird eine dieser ausgezeichneten Kurven von allen übrigen Destillationslinien in der Nähe von P berührt (Abb. 5 bei Mi). Im Falle eines Sattelpunktes verlaufen alle übrigen Destillationslinien in der Nähe von P hyperbolisch mit den geraden Stücken der singulären Kurven als Asymptoten (Abb. 6 bei S).

d) Allgemeine Diskussion

Sofern man besondere Komplikationen im mittleren Gebiet des Destillationsfeldes ausschließt, kann man mit den im Vorangehenden hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten, die keinerlei Annahmen über die Natur der flüssigen Gemische enthalten, allein aus der Kenntnis der azeotropen Punkte und der Reihenfolge der Siedepunkte die Destillationsdiagramme in wesentlichen Zügen entwerfen. Van Dalfsen[12] konstruierte eine Reihe solcher Diagramme. Soweit bis heute Messungen vorliegen, sind diese theoretischen Konstruktionen bestätigt worden.

Wir bringen als Beispiele von Destillationsdiagrammen die Abb. 2 bis 6. (Mi bedeutet Minimum, Ma Maximum, S Sattelpunkt.)

Abb. 4 entspricht schematisch dem von Reinders und de Minjer[13] untersuchten System Benzol (A)-Aceton (B)-Chloroform (C). Der in Abb. 6 dargestellte Fall dürfte (bis auf die willkürlich angenommenen Berührungsverhältnisse bei den drei binären azeotropen Punkten) schematisch das System Methanol (C)-Aceton (B)-Chloroform (A) darstellen, bei dem der 1906 von van Dalfsen vorausgesagte Sattelpunkt von Ewell und Welch[14] 1945 entdeckt wurde.*

[13] W. Reinders u. C. H. de Minjer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 207, 369, 392 [1940].

[14] R. H. Ewell u. L. M. Welch, Ind. Engng. Chem. **37**, 1224 [1945].

* Für ternäre Siedepunktsminima, wie in Abb. 5, gibt es mehrere Beispiele, z. B. Methanol-Aceton-Cyclohexan. Fälle, bei denen ein ternärer Maximumsiedepunkt vorkommt, sind nicht bekannt.

Bei Systemen mit Mischungslücke, die, wie Äthanol-Benzol-Wasser, ein Gemisch mit tiefstem Siedepunkt aufweisen, handelt es sich nicht um einen ternären azeotropen Punkt, sondern um ein Temperaturminimum im heterogenen Gebiet, d. h. ein Minimum auf den räumlichen Dreiphasenkoexistenzkurven. Derartige Extrema (Minima oder Maxima) treten immer auf, wenn die drei Punkte, die den beiden flüssigen Schichten und dem Gleichgewichtsdampf entsprechen,

(Forts. nebenstehend)

Besondere Beachtung verdienen die schon erwähnten „Grenzlinien". Im Falle von ternären azeotropen Punkten gibt es sogar mehr als zwei „Destillationsfelder" (Abb. 5 und 6). Ein Gemisch z. B., das durch einen Punkt in der Nähe von Mi in Abb. 5 dargestellt wird, kann je nach der Ausgangszusammensetzung bei fortgesetzter einfacher Destillation eine der drei reinen Komponenten oder eines der drei binären azeotropen Gemische als Rückstand geben. Man hat also in Abb. 5 drei Grenzlinien: $MiMi_1$, $MiMi_2$ und $MiMi_3$.

Die ursprünglich von Ostwald[15] vertretene Ansicht, alle Grenzlinien seien gerade und entsprächen relativen Extrema des Dampfdrucks, wurde eingehend von Schreinemakers[16] und van Dalfsen[12] widerlegt. Da neuerdings Reinders und de Minjer[13] sowie Ewell und Welch[14] bei einer Grenzlinie im isobaren Destillationsdiagramm von einem „Grat" (ridge) bzw. „Tal" (valley) in der Siedefläche (der Flüssigkeit) sprechen, ist es angebracht, auf die Frage der relativen Extrema noch einmal kurz einzugehen.

Schon van Dalfsen[12] weist darauf hin, daß die Destillationslinien gar nichts zu tun haben mit relativen Maxima oder Minima, die man auf irgendwie definierten Schnittkurven erhält. Ferner kann man jeden beliebigen Punkt der Dampfdruck- bzw. Siedefläche zu einem Extremum auf einer Schnittkurve machen: Man legt durch den Punkt eine waagerechte Ebene, an die Schnittkurve mit der Dampfdruck- bzw. Siedefläche eine Tangente in diesem Punkt und durch diese Tangente eine senkrechte Ebene; die durch diese Ebene erzeugte Schnittkurve hat dann ein Extremum im betrachteten Punkt.

Wir untersuchen als Beispiel den geometrischen Ort für alle Extrema auf Schnittkurven in der Siedefläche, erzeugt durch Ebenen parallel zu der auf A_1A_3 (Abb. 1) lotrecht errichteten Ebene. Die Gleichung für diesen geometrischen Ort lautet:

$$\partial T/\partial x_1 = 0\,. \qquad (35)$$

(Forts. von nebenstehender Fußnote)
auf einer Geraden im Darstellungsdreieck liegen[3]. Im Falle eines Minimums im heterogenen Gebiet ist es dann möglich (aber nicht notwendig), daß die betreffende Temperatur tiefer liegt als alle Siedepunkte im homogenen Gebiet. Ein Maximum im Entmischungsgebiet hingegen kann nie der höchste Siedepunkt des gesamten Systems sein. Von einem Minimum oder Sattelpunkt in der Siedefläche der Flüssigkeit und des Dampfes[10] kann aber in diesen Fällen deshalb nicht die Rede sein, weil die Flüssigkeitssiedefläche im heterogenen Gebiet eine Regelfläche ist und die zugehörige räumliche Dampfkurve durch den Schnitt der beiden Teile der Dampfsiedefläche entsteht.

[15] Wilh. Ostwald, Abh. math.-physisch. Kl. sächs. Akad. Wiss. **25**, 413 [1900]; Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II, 2, S. 988—1017

Aus (2) kann man durch Elimination der x_i' und $\dfrac{\partial^2 G}{\partial x_i\,\partial x_k}$ eine Differentialgleichung für die Variablen P, T, x_1 und x_2 ableiten [s. V. Gl. (36)]. Aus dieser ergibt sich mit (35):

$$\Phi = (\alpha_{13}-1)\,[1 + x_1(1-x_1)\,\beta_{13} - x_1x_2\gamma_{13}] + (\alpha_{23}-1)\,[x_2(1-x_2)\,\gamma_{13} - x_1x_2\beta_{13}] = 0\,. \qquad (36)$$

Wir müssen also den Verlauf der Kurve $\Phi = 0$ diskutieren. Für die drei Eckpunkte A_1, A_2 und A_3 erhalten wir: $\Phi = \alpha_{13} - 1 \neq 0$. Da nun wegen IV. Gln. (32)—(35), bei Auftreten eines Extremums die Größe $\alpha_{ik} - 1$ an den beiden Enden der binären Siedekurve entgegengesetztes Vorzeichen haben muß, hat $\alpha_{13} - 1$ entweder in A_2 und A_1 oder in A_2 und A_3 verschiedene Zeichen, so daß die Kurve $\Phi = 0$ entweder auf der Seite A_1A_2 oder auf der Seite A_2A_3 endet.

Die Gleichung $\Phi = 0$ wird ferner befriedigt durch: $\alpha_{12} = 1$, $x_2 = 0$ (Punkt M); $\alpha_{13} = 1, \alpha_{23} = 1$ (ternärer azeotroper Punkt).

Die Kurve, auf der die oben definierten relativen Extrema liegen, geht also vom binären azeotropen Punkt M aus, durch einen evtl. vorhandenen ternären azeotropen Punkt hindurch und endet auf einer der gegenüberliegenden Seiten. Wie aus (36) ersichtlich, ist diese Kurve im allgemeinen keine Gerade.

Hieraus geht zur Genüge hervor, daß Extrema auf *bestimmten* Schnittkurven nichts mit den Destillationslinien zu tun haben, und daß Extrema auf *irgendwelchen* Schnittkurven keinerlei mathematische oder physikalische Bedeutung haben.*

5. Die Dampflinien

Zur vollständigen Charakterisierung der Verdampfungsgleichgewichte und der Destillationsfelder gehören außer den Destillationslinien die

[16] F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **43**, 671 [1903].

* Die Tatsache, daß nach den Befunden von Reinders und de Minjer[13] sowie Ewell und Welch[14] bestimmte Systeme, z. B. solche, wie sie in Abb. 4 u. 6 dargestellt sind, bei der *Rektifikation* ein grundsätzlich anderes Verhalten zeigen als die übrigen Systeme, darf daher nicht mit dem Auftreten eines „Grates" in Zusammenhang gebracht werden. Entscheidend für die Rektifikation ist vielmehr der Umstand, daß bei diesen Systemen mit außergewöhnlichem Verhalten die Scharen der Destillationslinien von mehreren Punkten des Diagramms ausgehen (in Abb. 4 von B und C, in Abb. 6 von Mi_1 und Mi_2), während in den übrigen Fällen (s. Abb. 2, 3, 5) alle Destillationslinien von einem Punkte ausgehen.

Scharen der „Dampflinien", deren Definition oben gegeben wurde. In Abb. 2 ist die gestrichelte Linie BDA die der Destillationslinie BFA entsprechende Dampflinie. Mit der Flüssigkeit F ist der Dampf D im Gleichgewicht.

Es folgt aus der Definition der Dampflinien, daß sie stets an der konvexen Seite der Destillationslinien verlaufen und bei denselben Punkten wie die Destillationslinien beginnen und enden; denn nur in den Eckpunkten des Darstellungsdreiecks und in azeotropen Punkten haben Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung.

Schnittpunkte von Dampflinien mit Destillationslinien treten nur auf, wenn die Destillationslinien Wendepunkte haben.

Aus (9) folgt:

$$\frac{d^2x_1}{dx_2^2} = \frac{dx_2'}{dx_2}\,\frac{dx_1'/dx_2' - dx_1/dx_2}{x_2' - x_2}\,. \qquad (37)$$

Für $d^2x_1/dx_2^2 = 0$ ergibt sich: $dx_1'/dx_2' = dx_1/dx_2$, d. h. die Tangente an eine Destillationslinie im Wendepunkt ist gleichzeitig Tangente an die Dampfkurve im zugehörigen Dampfpunkt[12].

Die Aufstellung einer Gleichung der Dampflinien gelingt nur, wenn die Gl. (15) integriert wird und x_1 und x_2 als Funktionen von x_1' und x_2' angegeben werden können. Ohne spezielle Ansätze für die α_{ik} ist das nicht möglich. Wir diskutieren im folgenden nur einige allgemeine Eigenschaften der Dampflinien.

Nach dem Henryschen Gesetz gilt für $x_1 \to 0$, $x_2 \to 0$: $x_1' \to 0$, $x_2' \to 0$. Wir erhalten daher aus (4), (5), (17) und (18) für die Nähe eines Eckpunktes:

$$x_1 = x_1'/\alpha_{13}^0,\quad x_2 = x_2'/\alpha_{23}^0\,.$$

Einsetzen in (19) ergibt:

$$x_1' = C' x_2'^{\,\frac{\alpha_{13}^0 - 1}{\alpha_{23}^0 - 1}}\,.$$

Die Dampflinien zeigen demnach in der Nähe von Eckpunkten dasselbe Verhalten wie die zugehörigen Destillationslinien.

Für die Umgebung eines binären azeotropen Punktes M setzen wir an:

$$x_1 = x_M + \xi,\quad x_1' = x_M + \xi',$$
$$x_2 = \eta,\quad x_2' = \eta'.$$

Wie schon Lorentz und Schreinemakers[11] bei der Diskussion der Verdampfungs- und Kondensationskurven gezeigt haben, verschwinden ξ und ξ' sowie η und η' jeweils von derselben Ordnung:

$$\xi' = c\,\xi,\quad (c \text{ und } c' \text{ endlich})$$
$$\eta' = c'\,\eta.$$

Die letzte Beziehung kann man sofort herleiten aus dem Henryschen Gesetz im weiteren Sinne [s. V. Gl. (31)]:

$$p_2 = P x_2' = K x_2 \quad (\text{für } x_2 \to 0),$$

worin K von x_M abhängt.

Daher bleibt die Form der Gln. (26) und (27) erhalten, wenn man ξ' und η' einführt. Die Dampflinien zeigen also auch in der Nähe von binären azeotropen Punkten dasselbe Verhalten wie die zugehörigen Destillationslinien. Entsprechendes kann man für ternäre azeotrope Punkte ableiten.

Es ist nun ohne weiteres ersichtlich, wie in den Abb. 3 bis 6 die Dampflinien einzuzeichnen sind.

Es ergibt sich aus unserer Diskussion der Destillationslinien, daß die von der holländischen Schule aufgestellten Gesetzmäßigkeiten insofern allgemeingültig sind, als sie für die flüssige Phase nur die universellen Grenzgesetze für unendliche Verdünnung enthalten, andererseits aber insofern wieder speziell sind, als sie voraussetzen, daß der Dampf sich wie ein ideales Gasgemisch verhalte. Gibt man die letzte Annahme auf, so bedingt dies keine schwerwiegenden Änderungen, da bei hinreichend geringer Konzentration zweier Komponenten im Gas die Fugazitäten stets in die Partialdrucke der betreffenden Komponenten übergehen; lediglich die Diskussion für die azeotropen Punkte müßte modifiziert werden. Ferner erkennt man, daß alle Gesetzmäßigkeiten nicht nur für den isothermen, sondern auch für den isobaren Fall Gültigkeit besitzen. Dies war bisher nicht bewiesen worden. Des weiteren zeigt die kurze analytische Diskussion der Dampflinien, daß für diese ebenfalls einfache allgemeine Gesetze gelten.

Hrn. Prof. W. Jost danke ich für wertvolle Kritik und dafür, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht hat.

Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung I

Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses

Von WALTHER JAENICKE und KARL HAUFFE

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin
und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Greifswald

(Z. Naturforschg. **4 a**, 353—362 [1949]; eingegangen am 12. Februar 1949)

Silberhalogenidschichten bekannter Masse werden durch anodische Polarisation von Silber in Halogenidlösungen erzeugt. Sie werden dem Angriff durch wäßrige Lösungen von Ammoniak, Cyanid, Thiosulfat, Thioharnstoff, Rhodanid ausgesetzt oder durch Jodidlösungen in Silberjodid übergeführt. Die umgesetzte Menge wird durch den Abbau des Schichtrestes mittels kathodischer Polarisation bestimmt. Zur Deutung der Experimente werden die Diffusionsbedingungen an der Grenzfläche mit und ohne Folgereaktionen in der Flüssigkeit diskutiert. Bei einem Teil der Reaktionen ist die Diffusion zur Kristalloberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, bei den anderen die Grenzflächenreaktion. Dementsprechend ist der Temperaturkoeffizient im ersten Fall der des Diffusionskoeffizienten, in letzterem eine für die Reaktion charakteristische Größe. Die Grenzflächenreaktion verläuft in verschiedener Ordnung mit der Konzentration der Lösungsreagenzien. Dies wird auf das bevorzugte Entstehen von je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Komplexen zurückgeführt. Die auf Grund der Versuche als Reaktionsprodukte wahrscheinlich gemachten Komplexe werden mit in der Literatur bekannten identifiziert.

In den vorliegenden Arbeiten werden die für den photographischen Fixierprozeß maßgeblichen Reaktionen als Beispiel für die in der Chemie auch sonst häufig vorkommenden Umwandlungen schwerlöslicher Salze in lösliche Komplexverbindungen untersucht.

Um einfachere Verhältnisse als bei früheren Messungen an photographischen Emulsionen[1] zu erhalten, wurden zunächst Modellversuche angestellt. Sie bestanden darin, daß einheitliche Silberhalogenidschichten bekannter Oberfläche und einfacher geometrischer Form den verschiedenen komplexbildenden Lösungsmitteln ausgesetzt wurden, wobei für definierte Diffusionsbedingungen gesorgt wurde[2].

A. Versuchsmethodik

Um auf einfache und schnelle Weise eine große Zahl von Bestimmungen der von einer konstanten Oberfläche weggelösten Mengen durchführen zu können, erzeugten wir durch elektrolytische Polarisation eine Silberhalogenidschicht bekannter Masse auf einer Silberunterlage, tauchten sie in das komplexbildende Lösungsmittel und bestimmten anschließend den verbliebenen Rest der Schicht auf elektrischem Wege, so daß sich die gelöste Menge aus der Differenz ergab.

Zur Mengenbestimmung beim Auf- und Abbau der Schicht verhalf uns eine von C. Wagner u. Mitarbb.[3] entwickelte Methode. Sie beruht darauf, daß ein elektrischer Strom, der zwischen Silberelektroden durch eine Halogenid-Ionen enthaltende Lösung fließt, anodisch ohne jeden störenden Elektrodenvorgang Silber in Lösung bringt, das sich mit dem vorhandenen Halogenid sofort zu Silberhalogenid umsetzt und als gut haftende Deckschicht auf dem Silber abscheidet[4]. Das so entstandene Salz zeigt auch bei Zimmertempe-

[1] Z. B. S. E. Sheppard u. C. E. K. Mees, Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses, Halle 1912. Zusammenfass. Darstellung und Literaturhinweise: K. Meidinger in Hay-Rohr, Hb. d. wiss. u. angew. Photographie Bd. 5, S. 332, Wien 1930.

[2] Im Prinzip liegt also eine ähnliche Versuchsanordnung wie bei den Arbeiten von Nernst (Z. physik. Chem. **47**, 52 [1904]) u. Brunner (ebenda **47**, 56 [1904]) vor.

[3] Nach unveröff. Untersuchungen von C. Wagner, H. Hammen u. K. Hauffe. Vgl. C. Wagner u. H. Hammen in H. Hammen, Diss. T. H. Darmstadt 1941; ferner W. E. Campbell u. U. B. Thomas, Trans. electrochem. Soc. **76**, 309 [1939], U. R. Evans u. L. C. Bannister, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **125**, 370 [1939].

[4] Derart müssen Elektrodenvorgänge stets verlaufen, wenn die Stromspannungskurven der verschiedenen möglichen Reaktionen so liegen, daß keine störende Mischpotentialbildung auftreten kann (C. Wagner u. W. Traud, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 391 [1938]).

ratur derartige Kationenleitfähigkeit[5], daß sich die Schichten mühelos auf mehrere µ Dicke bringen lassen, wobei sich die Gesamtmenge exakt aus der durchgeflossenen Ladung it berechnen läßt. Durch Umkehr der Stromrichtung wird der Kristall ebenfalls ohne jeden weiteren Elektrodenvorgang abgebaut, indem das Silber entladen wird und das Halogenid wieder in Lösung geht. Erst wenn die letzten Spuren der Deckschicht abgebaut sind, setzt der nächste Elektrodenprozeß ein, der im vorliegenden Fall in Wasserstoffbildung besteht. Dabei belädt sich die Elektrode mit Wasserstoff, und es stellt sich das der jeweiligen Lösung entsprechende Potential der Wasserstoffelektrode ein, was durch einen Potentialsprung angezeigt wird. Er dient als Indikator für den Abbau der Deckschicht und wird gegen eine Vergleichselektrode gemessen, die zweckmäßig aus einem Silberdraht besteht, der gleichzeitig in die Lösung taucht. Dann ist bis zum vollendeten Abbau die Spannung (abgesehen von einer geringfügigen Polarisation) gleich Null, steigt dann aber sprunghaft auf 0,5 bis 1 V an.

B. Apparatur

Die zum Schichtauf- und -abbau dienende Schaltung zeigt Abb. 1. Um die mit dem Präzisions-Milliampèremeter A gemessene Stromstärke (24 mA) während des Versuchs konstant zu halten, wurde der Widerstand des Stromkreises durch den regelbaren Vorwiderstand R_1 (etwa 10 kΩ) groß gegen den der Elektrolysierzelle und Schicht gehalten und die Spannung einem stabilisierten Netzgerät entnommen. Hinter dem Polwender P befinden sich die Elektrolysierzellen mit den Gegenelektroden GE, die als Silberdrahtspiralen ausgebildet sind, in deren Zentrum die zylindrischen Arbeitselektroden AE stehen, deren Auflösung untersucht werden soll. Vergleichselektroden VE sind mit Silberhalogenid überzogene Silberdrähte. Die Spannung zwischen Arbeits- und Vergleichselektrode wird über einen Widerstand von etwa 20 kΩ mit schnellschwingenden Galvanometern von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ A/° Stromempfindlichkeit beobachtet (Mirravi von der Fa. Hartmann und Braun).

Die Elektrolysierzellen waren mit einem Essigsäure-Natriumacetat-Puffer gefüllt, der je nach dem Halogenid, das aufgebaut werden sollte, einen Zusatz von 0,3 Mol/l Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid erhielt. Nach der Herstellung der Schicht kamen die Elektroden für bestimmte Zeiten in das Lösungsmittel. Um hier reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist eine konstante und wohldefinierte Rührung entscheidend. Nach einer großen Zahl von Versuchen mit verschiedenen Rührmethoden wurde schließlich die in Abb. 2 gezeigte Anordnung entwickelt, bei der zylindrische Elektroden E senkrecht in der Achse von schaufelradförmigen Rührern R angebracht waren. Diese waren an hohlen, in Kugellagern laufenden Achsen befestigt und vollständig aus Trolitul zusammengeklebt. Sie wurden durch Riemenantrieb mit 150 U/min durch einen Synchronmotor angetrieben und rotierten in Bechergläsern L von 250 cm³ Inhalt, die mit dem Lösungsmittel gefüllt waren und in einem Thermostaten T hingen.

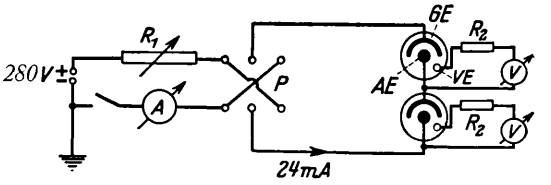


Abb. 1. Schaltung der Apparatur zum Auf- und Abbau der Silberhalogenidschichten. R_1 = Regelwiderstand, A = Milliampèremeter, P = Polwender, R_2 = Vorwiderstände der Voltmeter V, AE = Arbeitselektroden, GE = Gegenelektroden, VE = Vergleichselektroden.

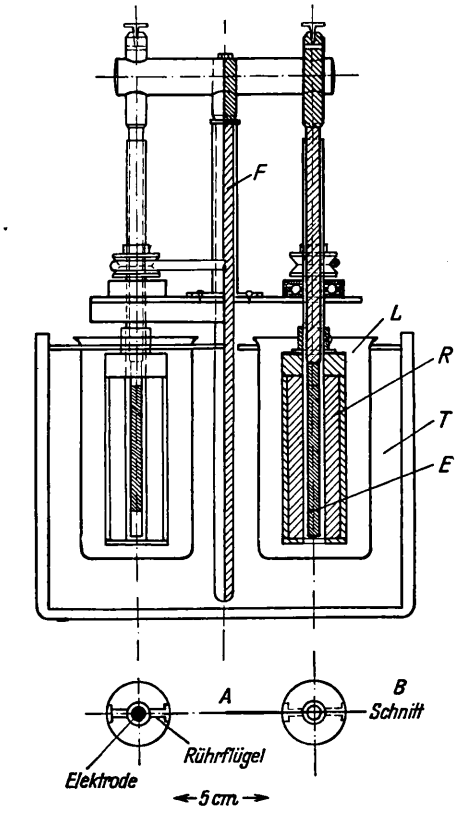


Abb. 2. Schnitt durch die Rühreinrichtung mit eingeschobenen Arbeitselektroden. L = Gefäße für das Lösungsreagens, T = Thermostat, R = Rührer, E = Arbeitselektrode, F = Führungsstab.

Die Elektroden bestanden aus 4 mm dicken Kupferrohren, die oben durch einen Handgriff aus Hartgummi zusammengehalten wurden, der gleichzeitig einen als Führung dienenden Glasstab F trug. Über das obere Ende des Kupferrohrs waren Glasröhren geschoben und festgekittet, die gerade in die Achsen

[5] Vgl. die Arbeit von E. Ziemens, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **23**, 1 [1946].

paßten, so daß die Elektroden genau zentriert waren. Das in die Rührer hineinragende Ende der Elektroden war galvanisch mit einem starken Silberüberzug versehen; eine genau gemessene, etwa 7 cm² große Oberfläche wurde durch einen Lack aus Trolitul abgedeckt. Das ganze System wurde zu Versuchsbeginn rasch in die Rühreinrichtung geschoben und nach der gewünschten Lösungszeit ebenso schnell wieder herausgezogen und in dest. Wasser getaucht, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen.

Die gleichzeitige Verwendung zweier Elektroden bringt den Vorteil, daß Vergleichsversuche angestellt werden können, indem die eine Elektrode stets mit einer Testlösung behandelt wird. Ferner wird die Genauigkeit der Resultate, die ja durch Differenzbildung erhalten werden, erhöht, wenn bei Versuchen, bei denen nur ein geringer Teil der Schicht gelöst wird, gleichzeitig eine nicht behandelte Elektrode mit auf- und abgebaut wird, da so Fehler durch Stromschwankungen usw. herausfallen.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Versuche wurde durch eine Reihe von Fehlerquellen beeinträchtigt. Abgesehen von etwaigen Verschiedenheiten in der Schichtoberfläche, deren Einfluß schwer abzuschätzen ist, fielen hierunter z. B. unvermeidliche Schwankungen der Stromstärke, die allerdings durch Nachregeln des Vorwiderstands oder durch Verwendung der zweiten Elektrode in der eben beschriebenen Weise möglichst kompensiert wurden, so daß der Fehler nicht mehr als 1% betrug. Ferner konnten die Elektrodenflächen nur auf ± 0,5% genau gemessen werden. Auch die nicht stets gleiche Justierung der Rühreinrichtung konnte zu maximalen Abweichungen von ± 3% führen. Schließlich kamen noch zwei Unsicherheiten hinzu, die mit wachsender Lösungszeit abnahmen: die Zeitdauer von etwa 0,2 sec vom Herausziehen der Elektroden aus dem Reaktionsgefäß bis zum Abspülen und die Dauer des Potentialsprungs. Da dieser nicht stets gleich scharf war, wurde das Überqueren eines bestimmten Skalenwertes am Galvanometer gestoppt. Dies brachte eine Unsicherheit von etwa 0,5 sec hinzu. Beide Fehler waren bei längeren Zeiten völlig zu vernachlässigen. Aus allen diesen Gründen wurde der mittlere Fehler der Absolutwerte zu etwa ± 3% geschätzt, während Vergleichsmessungen genauer waren. Die Methode läßt sich zweifellos noch verfeinern[6].

Nach je 5 Versuchen wurden die Arbeitselektroden in Kaliumsilbercyanidlösung neu versilbert, um die Oberflächen immer wieder in denselben Zustand zu bringen und um in Lösung gegangenes Silber zu ersetzen. Bevor eine neue Schicht aufgebaut wurde, mußten die Elektroden kräftig abgewischt werden, da sich meist (besonders bei Silberjodid) nicht alles Silber wieder in die Schichtoberfläche einbaute, sondern beim Abbau z. Tl. als grau-schwarzer Belag abschied.

[6] Wie Vergleichsversuche bei Rotlicht und diffusem Tageslicht zeigten, lag ein Einfluß der Belichtung innerhalb der Fehlergrenze, so daß alle Versuche bei Tageslicht ausgeführt werden konnten.

Wurde er nicht entfernt, so litt die Haftfestigkeit der Schicht.

Die Silberhalogeniddeckschichten sahen je nach der Rauhigkeit der Unterlage und der Schichtdicke schwach rosa bis grauschwarz aus. Ihre Dicke betrug durchschnittlich 2 μ. Es wurde bei der Lösung darauf geachtet, daß stets eine mindestens 1 μ dicke Schicht zurückblieb, um sicher zu sein, daß die gesamte Oberfläche der Elektrode stets mit Silbersalz bedeckt war. Ob die so erzeugten Schichten sich in ihrer Löslichkeit wesentlich von der gefällten oder geschmolzenen Halogenids unterschieden, kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht angegeben werden.

C. Allgemeines zur Bildung der Komplexe

Bei jeder heterogenen Reaktion müssen die Partner durch Diffusion an die Phasengrenze gebracht werden, dort reagieren und die Reaktionsprodukte wegdiffundieren.

Nimmt man als Beispiel die Auflösung des Silberchlorids durch Thiosulfat oder Cyanid, so sind die einzelnen Schritte etwa:

I. Zudiffusion von $S_2O_3^{--}$ oder CN^-.

II. Bildung der ersten Reaktionsstufe, etwa:

$$AgCl + S_2O_3^{--} \rightarrow [AgS_2O_3]^- + Cl^-$$
$$AgCl + CN^- \rightarrow AgCN + Cl^-$$

III. Bildung höherer Komplexe, z. B. nach den Reaktionen

$$[AgS_2O_3]^- + S_2O_3^{--} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{---}$$
$$AgCN + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

IV. Wegdiffusion der Reaktionsprodukte (Chlorid und Komplex).

Im stationären Zustand muß die Geschwindigkeit jedes einzelnen dieser gleichzeitig verlaufenden und miteinander gekoppelten Vorgänge gleich sein, wobei der langsamste die Umsatzgeschwindigkeit bestimmt.

D. Diffusionsbedingungen an der Grenzfläche

Die im stationären Zustand an der Grenzfläche vorliegenden Konzentrationen sind leicht zu berechnen, wenn die gesamte Reaktion nur an der Phasengrenze verläuft, also alle Zwischenprodukte unlöslich sind. (Im obigen Beispiel für die Auflösung des Cyanids.) Dann diffundiert für jeden Formelumsatz die der Bruttoreaktion entsprechende Menge Lösungsmittel an die Grenzfläche, und gleichzeitig verlassen sie entsprechende Mengen von Komplex und Halogenid. Da die

Kationen in den Reaktionsgleichungen nicht auftreten, muß angenommen werden, daß sie im stationären Zustand ruhen.

Bezeichnet man mit $dn/dt = v$ die aus m Molen Lösungsmittel pro Mol Silber in der Sekunde gebildete Menge an Komplex $[AgX_m]$, so ist im stationären Zustand die Bildungsgeschwindigkeit gleich den Diffusionsgeschwindigkeiten sämtlicher Reaktionsteilnehmer, die sich in bekannter Weise aus dem ersten Fickschen Gesetz unter der Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles längs einer Flüssigkeitsschicht der Dicke x berechnen lassen. Bedeuten q die Schichtoberfläche, D_1, D_2, D_3 die Diffusionskoeffizienten[7] der Anionen von Lösungsmittel, Komplex und Halogenid, c_1', c_2', c_3' die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Innern der Lösung, c_1, c_2, c_3 die entsprechenden an der Grenzfläche, so gilt:

$$\frac{v}{q} = -\frac{1}{m}\frac{D_1}{x}(c_1 - c_1') = +\frac{D_2}{x}(c_2 - c_2') = +\frac{D_3}{x}(c_3 - c_3'). \qquad (1)$$

Zur Vereinfachung soll zunächst $c_2' = c_3' = 0$ angenommen werden (Abb. 3).

Gleichzeitig müssen auch die Reaktionsschritte II und III mit derselben Geschwindigkeit v/q vor sich gehen. Für jeden von ihnen existiert also eine Beziehung:

$$v/q = f(c_1, c_2, c_3).$$

Aus den gemessenen Geschwindigkeiten und den aus ihnen nach (1) berechneten Grenzflächenkonzentrationen läßt sich in vielen Fällen die Funktion f ermitteln.

Auch für den einfachsten Fall müssen die Gln. (1) noch modifiziert werden, wenn verschiedenwertige Ionen auftreten. Dies liegt an der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Wertigkeit und führt dazu, daß sich die Gesamtkonzentration an der Grenzfläche gegenüber der im Innern der Lösung verändern muß. Besitzt der Komplex z. B. höhere Ladung als das Anion des Lösungsmittels, so resultiert eine Anreicherung

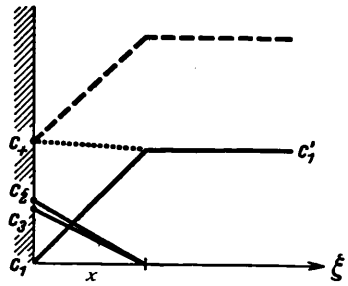


Abb. 3. Schematisierter Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze für Grenzgeschwindigkeit ohne Berücksichtigung von Folgereaktionen. (Index 1, 2, 3 für Lösungsreagens, Komplex, Halogenid.) Beispiel a) für Komplex $[AgX]^-$ mit $D_1 : D_2 : D_3 = 0{,}5 : 0{,}9 : 1{,}0$ (Kationenkonzentration gestrichelt); b) für Komplex $[AgY_2]^-$ mit $D_1 : D_2 : D_3 = 1 : 0{,}9 : 1$ (Kationenkonzentration punktiert).

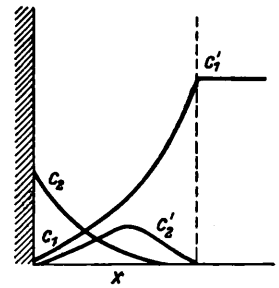


Abb. 4. Schematischer Konzentrationsverlauf bei der Bildung mehrerer Komplexe, die miteinander im Gleichgewicht stehen. c_2' = Konzentration des lösungsmittelärmeren Komplexes, c_2 = Konzentration des lösungsmittelreicheren Komplexes.

von Anionenladungen, der natürlich eine gleiche für die Kationen entsprechen muß. Dies Konzentrationsgefälle kann nur durch ein Diffusionspotential aufrecht erhalten werden, das z. B. im Fall der Anreicherung durch die an der Grenzfläche entstehenden Anionen hervorgerufen wird, und bewirkt, daß herandiffundierende Anionen gebremst werden, bis sich ein etwas anderes Gleichgewicht herausbildet. Im Resultat wird sich der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels vermindern, der des Reaktionsprodukts erhöhen.

Sehr viel schwieriger ist es, die Konzentrationsverteilung in der Nähe der Grenzfläche zu über-

[7] Diese können aus den Äquivalentleitfähigkeiten Λ_- der Anionen und ihrer Wertigkeit z_- nach der Gleichung

$$D_- = \frac{RT}{F^2}\frac{\Lambda_-}{z_-} = 8{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot T \frac{\Lambda_-}{z_-} (\mathrm{cm^2/sec})$$

berechnet werden. Lediglich bei der Bildung von Komplexen mit Nichtelektrolyten, z. B. Ammoniak, müssen die Reaktionsprodukte, hier ein komplexes Kation und Halogenid, mit ihrem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten wegwandern, der sich zu

$$D_\pm = 8{,}9 \cdot 10^{-10}\, T \frac{\Lambda_+ \cdot \Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-}$$

ergibt. Λ ist umgekehrt proportional der Zähigkeit η des Lösungsmittels.

sehen, wenn die Reaktion nicht allein an ihr stattfindet. Dies ist immer dann der Fall, wenn die zuerst gebildete Verbindung schon beträchtlich löslich ist, oder wenn verschiedene Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen (z. B. bei der Auflösung von Silberhalogenid in Thiosulfat). Dann kann auch innerhalb der Diffusionsschicht ein Umsatz erfolgen, und es kann nicht mehr mit linearem Konzentrationsgefälle der Teilnehmer gerechnet werden. Statt dessen ist ein Konzentrationsverlauf etwa wie in Abb. 4 zu erwarten, bei dem ohne zusätzliche Aussagen über den Zusammenhang der einzelnen Konzentrationen keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können.

E. Die geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgänge

Bei den in Abschn. C beschriebenen Reaktionsschritten sind entsprechend dem langsamsten Teilvorgang folgende Grenzfälle möglich:

1. Grenzgeschwindigkeit. Verlaufen die Reaktionsschritte II und III auch bei niedrigen Konzentrationen des Lösungsmittels und hohen der Reaktionsprodukte noch schnell, so ist die Umsatzgeschwindigkeit allein durch die Diffusion des Lösungsmittels (Reaktionsschritt I) bestimmt, in Gl. (1) kann c_1 gegen c_1' vernachlässigt werden, und man erhält die höchstmögliche Reaktionsgeschwindigkeit, die als Grenzgeschwindigkeit bezeichnet werden soll. Unter diesen Umständen ist bei bekannter Konstitution des Komplexes, die den Faktor m bestimmt, aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit die Größe x zu gewinnen, umgekehrt, wenn sie bekannt ist, auf die chemische Zusammensetzung des Komplexes zu schließen. Ergibt das Experiment einen Zwischenwert von m, so läßt das darauf schließen, daß sich in schneller Reaktion lösliche Zwischenprodukte bilden, die erst innerhalb der Lösung weiterreagieren (vgl. Abb. 4) oder im Gleichgewicht mit anderen Reaktionsprodukten stehen.

Auf Grenzgeschwindigkeit deuten folgende Umstände hin: wenn die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Art des zu lösenden Stoffes ist, wenn sie linear mit der Konzentration des Lösungsmittels steigt und wenn ihr Temperaturkoeffizient unabhängig von der speziellen Reaktion der des Faktors D/x ist. Dabei steigen alle Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur wie die Größe T/η (s. Anm. 7). Schließlich müssen Reaktionen mit Grenzgeschwindigkeit nahezu unabhängig von Zusätzen der Reaktionsprodukte sein.

2. Langsame Reaktionen. Der zweite Grenzfall liegt vor, wenn sich in Gl. (1) c_1 dem Wert von c_1' nähert. Dies kann daran liegen, daß die Grenzflächenreaktion zeitbestimmend ist, oder daß die Wegdiffusion der Reaktionsprodukte (Reaktionsschritt IV) entscheidend wird. Letzteres ist z. B. stets der Fall, wenn die bei der Reaktion entstehenden Stoffe, etwa das Halogenid, den weiteren Umsatz hemmen. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit also stark von Zusätzen solcher Stoffe abhängig. Diese Erscheinung wurde häufig zur Charakterisierung verwandt. Bleiben solche Zusätze unwirksam, obwohl die Grenzgeschwindigkeit nicht erreicht wird, so muß eine der Phasengrenzreaktionen, hier etwa Teilreaktion III, geschwindigkeitsbestimmend sein.

Langsame Reaktionen haben individuelle Temperaturkoeffizienten; sie sind ferner abhängig von dem zu lösenden Halogenid. Ihre Geschwindigkeit steigt in der verschiedensten Weise mit wachsender Lösungsmittelkonzentration.

Experimentelle Ergebnisse

F. Einstellung des stationären Zustandes

Nach dem Eintauchen in das Lösungsmittel muß die Geschwindigkeit bis auf ihren stationären Wert sinken. Dies geschah, wie Versuche mit Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat in Konzentrationen zwischen 0.6- und 0,00015-m. und mit verschiedenen Tauchzeiten zeigten, innerhalb von etwa 20 sec. Nach dieser Zeit war der Quotient $\Delta n/q\,\Delta t$ ziemlich konstant etwa 80% seines Anfangswerts geworden. Bei längeren Tauchzeiten konnte daher ohne wesentlichen Fehler mit der mittleren Auflösegeschwindigkeit $v/q = n/qt$ gerechnet werden.

G. Einfluß der Kationen

Sind nur Anionen an der Lösungsreaktion beteiligt, so darf die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend den obigen Annahmen nicht von den Kationen abhängen. Dies wurde an Auflösungsversuchen mit den Thiosulfaten von Li, Na, K,

Lösungsmittel	Diffusionskoeffizient $D_x \times 10^5$ [$cm^2 sec^{-1}$]	$\frac{D_x}{D_{Na_2S_2O_3}}$	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $V_x \times 10^3$ [$cm\,sec^{-1}$] 30 sec Tauchzeit	$\frac{V_x}{V_{Na_2S_2O_3}}$
MgS_2O_3	0,67	0,62	2,30	1,02
SrS_2O_3	0,72	0,66	1,97	0,87
CaS_2O_3	0,73	0,67	2,19	0,97
$Li_2S_2O_3$	0,92	0,85	1,79	0,79
$[N(CH_3)_4]_2S_2O_3$	1,02	0,94	2,08	0,92
$Na_2S_2O_3$	1,09	1,00	2,26	1,00
$K_2S_2O_3$	1,35	1,24	2,40	1,06
$(NH_4)_2S_2O_3$	1,35	1,24	2,40	1,06

Tab. 1 Auflösungsgeschwindigkeit von Silberchlorid durch die Thiosulfate verschiedener Metalle (25 °).

Lösungsreagens	$V \times 10^3$ [$cm\,sec^{-1}$] AgCl	AgBr	AgJ	$K \times 10^3$ [$cm\,sec^{-1}$] AgCl	AgBr	AgJ
J^-	4,11	2,55		—	5,4	
CN^-	2,46	2,45	2,17	—	—	—
$S_2O_3^{--}$	2,26	1,33	0,132	—	3,07	0,141
$CS(NH_2)_2$ (0,01-*m.*)	1,57	0,352	0,0277	7,70	0,445	
					150[a]	3,08[a]
NH_3 (0,1-*m.*)	0,204	0,0126	0,00017	0,222	0,0130	0,00017
CNS^- (0,1-*m.*)	0,0073	0,0042	0,00137	63[b]	47[b]	0,00014
						5,7[c]

[a] Dimension: $cm^{5/2}\,Mol^{-1/2}\,sec^{-1}$; [b] Dimension: $cm^7\,Mol^{-2}\,sec^{-1}$; [c] Dimension: $cm^4\,Mol^{-1}\,sec^{-1}$

Tab. 2. Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeiten V und Reaktionskonstanten K bei 25 °C für die Auflösung der Silberhalogenide in verschiedenen Reagenzien.

NH_4, $N(CH_3)_4$, Mg, Ca, Sr in 0.03-*m.* Lösungen geprüft und bestätigt[8].

In Tab. 1 sind die nach Anm. 7 berechneten Diffusionskoeffizienten der Salze sowie die nach 20 sec gemessenen reduzierten Auflösungsgeschwindigkeiten $V = v/q c_1'$ eingetragen und beide Größen auf die Werte von Natriumthiosulfat bezogen. Während die Diffusionskoeffizienten auf fast die Hälfte sinken, ändern sich die Auflösungsgeschwindigkeiten nur um wenige Prozente. Nicht einmal der Gang beider Größen ist der gleiche. Nach längerer Versuchsdauer bleiben lediglich bei Li und Sr Unterschiede zurück, deren Ursache nicht geklärt ist.

Bemerkenswert ist die nahezu gleiche Lösungsgeschwindigkeit von Natrium- und Ammoniumthiosulfat, da sich beim photographischen Fixierprozeß erhebliche Beschleunigungen mit Ammoniumthiosulfat erzielen lassen.

[8] Das Thiosulfat des Strontiums wurde durch Zusammengießen gesättigter Lösungen von $SrCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ als Niederschlag erhalten, die Thiosulfate der anderen Metalle wurden durch doppelte Umsetzung ihrer Sulfate oder Carbonate mit CaS_2O_3 (als „Tecesal" bei Schering käuflich) dargestellt.

H. Übersicht über die untersuchten Reaktionen und ihre Geschwindigkeiten

Wir untersuchten die Auflösungsgeschwindigkeiten der drei Silberhalogenide in wäßrigen Lösungen von fünf verschiedenen Komplexbildnern, nämlich Cyanid, Thiosulfat, Ammoniak, Thioharnstoff und Rhodanid, ferner die Umwandlung des Silberchlorids und -bromids in Silberjodid durch Einwirkung löslicher Jodide:

$$AgCl\,(Br) + J^- \rightarrow AgJ + Cl^-\,(Br^-)$$

Diese Reaktion konnte mit unserer Methode untersucht werden, da sich beim Eintauchen der Silberchlorid- oder Silberbromidelektrode in verdünnte Kaliumjodidlösungen das Silberjodid in sehr lockerer Form als gelbe Schicht auf der Unterlage abschied. Daher kann es nach dem Versuch leicht feucht abgewischt werden. Der Grund hierfür dürfte der andersartige Kristallbau und die größere Gitterkonstante des Silberjodids sein.

Um eine erste Übersicht zu geben, sind in Tab. 2 die reduzierten Auflösegeschwindigkeiten für 25 °

Temperatur	Diffusionskoeffizient $D \times 10^5$ [$cm^2\ sec^{-1}$]	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $V \times 10^3$ [$cm\ sec^{-1}$] von:			$D/2V \times 10^3$ [cm]		
		AgCl	AgBr	AgJ	AgCl	AgBr	AgJ
1,5°	1,07	1,30	1,25	1,03	4,1	4,3	5,2
15°	1,58	1,79	1,94		4,4	4,0	
25°	2,06	2,46	2,45	2,17	4,2	4,2	4,8
35°	2,59	2,94	3,00		4,4	4,3	
45°	3,16	3,50	3,48	3,55	4,5	4,6	4,5

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Auflösung von Silberhalogeniden in Cyanid.

Temperatur	Diffusionskoeffizient $D \times 10^5$ [$cm^2\ sec^{-1}$]	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $V \times 10^3$ [$cm\ sec^{-1}$] von:		$D/V \times 10^3$ [cm]	
		AgCl	AgBr	AgCl	AgBr
0°	1,12	2,12	1,19	5,3	9,4
15°	1,61	3,14	1,54	5,1	10,4
25°	2,08	4,11	2,45	5,1	8,5
35°	2,60	5,25	3,77	5,0	6,9
45°	3,17	6,64	5,12	4,8	6,2

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Bildung von AgJ aus AgCl und AgBr.

eingetragen. Sie gelten für die ersten vier Stoffe bei $c_1' = 0{,}01$-m., für die letzten bei $c_1' = 0{.}1$-m.

1. Grenzgeschwindigkeit. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß sich alle drei Silberhalogenide in Cyanid etwa gleich schnell und mit hoher Geschwindigkeit auflösen, ferner, daß sich Silberchlorid fast doppelt so schnell in Silberjodid umwandelt. Es liegt nahe, für diese Reaktionen Grenzgeschwindigkeit anzunehmen, denn die Diffusionskoeffizienten des Cyanids und Jodids sind gleich groß und die für einen Formelumsatz benötigte Molzahl m ist bei der Bildung von AgJ halb so groß wie bei $[Ag(CN)_2]^-$. Alle anderen in Abschn. E angeführten Kriterien sind ebenfalls erfüllt:

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Halogenide ist in einem weiten Bereich proportional der Cyanidkonzentration (vgl. Abschn. F)[9].

Ferner erwiesen sich auch hohe Zusätze an Reaktionsprodukten als unwirksam (0,3-m. KCl in 0,03-m. KCN senkte die Auflösungsgeschwindigkeit nur um 5%). Dies ist gleichzeitig ein Beweis dafür, daß Diffusionspotentiale hier keine Rolle spielen.

Schließlich ist die Temperaturabhängigkeit der vier betrachteten Reaktionen gleich und genau die des Diffusionskoeffizienten, wie Tab. 3 und 4 beweisen. In ihnen ist D für die verschiedenen Temperaturen nach Anm. 7 berechnet und gleichzeitig der Quotient D/V bzw. $D/2V$ aufgeführt, der bei Grenzgeschwindigkeit ein Minimum besitzt und dann gleich der Diffusionsschichtdicke x ist. Aus den Tabellen geht hervor, daß dies Minimum im Mittel bei $x = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm liegt und bemerkenswerterweise temperaturunabhängig ist. Bei der Auflösung von Silberjodid in Cyanid scheint allerdings erst bei höheren Temperaturen die Grenzgeschwindigkeit erreicht zu werden.

Aus den Tabellen geht weiter hervor, daß alle Reaktionen, die nicht mit Grenzgeschwindigkeit verlaufen, entsprechend andere Temperaturkoeffizienten haben. Bei ihnen ändert sich D/mV mehr oder weniger mit der Temperatur.

2. Die langsamen Reaktionen. Die bei langsameren Reaktionen nicht zu vernachlässigende Grenzflächenreaktion hängt nach einer Funktion

$$v/q = f(c_1), \text{ speziell } v/q = K c_1^n \qquad (2)$$

von der Konzentration an Lösungsmittel ab. Diese Funktion kann aus dem Meßwert ermittelt werden, da im stationären Fall Diffusion und Grenzflächenreaktion gleich schnell verlaufen, also in (1) c_1 durch (2) ausgedrückt werden kann. Meist muß man jedoch so vorgehen, daß man für jede gemessene Geschwindigkeit jeweils c_1 nach (1) berechnet und auf diese Weise die gesuchte Funk-

[9] In Wirklichkeit nimmt die reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen etwas ab, was u. a. durch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten hervorgerufen wird.

Temperatur	Diffusionskoeffizient $D \times 10^5$ [$cm^2\,sec^{-1}$]	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $V \times 10^3$ [$cm\,sec^{-1}$] von:			$D / V \times 10^3$ [cm]		
		AgCl	AgBr	AgJ	AgCl	AgBr	AgJ
0°	0,48	1,23	0,62	0,036	3,9	7,7	67
15°	0,72	1,61	1,00	0,071	4,5	7,2	51
25°	1,01	2,26	1,33	0,133	4,5	7,6	38
35°	1,27	2,85	1,60	0,196	4,5	7,9	32
45°	1,57	3,59	1,89	0,271	4,4	8,3	29

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Auflösung von Silberhalogeniden in Thiosulfat (0,01-*m.*).

tion f ermittelt. Einfach wird der Fall, wenn die Grenzflächenreaktion linear mit c_1 verläuft:

$$v/q = K c_1 . \qquad (3)$$

In (1) eingesetzt, ergibt dies für v/q wieder eine lineare Funktion von c_1':

$$\frac{v}{q} = \frac{K D_1/m\,x}{K + D_1/m\,x} c_1' . \qquad (4)$$

Sie enthält die Grenzfälle $v/q = K c_1'$ ($K \ll D_1/m\,x$) und $v/q = D_1 c_1'/m\,x$ ($K \gg D_1/m\,x$). Aus der Temperaturabhängigkeit von D und v/q läßt sich die Reaktionskonstante K für alle Temperaturen berechnen. Näheres über ihre Bedeutung und ihren Temperaturverlauf wird in der folgenden Arbeit angegeben.

Die für die im folgenden besprochenen Einzelreaktionen gefundenen Werte von K bei 25° C sind in den letzten drei Spalten der Tab. 2 aufgeführt.

a) Reaktion mit *Ammoniak.* Bei der Auflösung von Silberhalogeniden in Ammoniak scheint nur die Bildung von $[Ag(NH_3)_2]^+$ bekannt zu sein[10]. Der Faktor m beträgt also 2. Die Bildungsgeschwindigkeit wurde für alle drei Halogenide bei Konzentrationen zwischen 1.6-*m.* und 0,025-*m.* gemessen. Bei Silberjodid ist die Löslichkeit jedoch so gering, daß nur die hohe Konzentration verwendet werden konnte. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist stets proportional der Konzentration an Ammoniak. Man kann also Gl. (4) verwenden und erhält für die Reaktionskonstanten K die in Tab. 2 angegebenen Werte (25° C). K ist also stets klein gegen den Diffusionsfaktor $D_1/2x$, der hier $2.3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec beträgt. Sämtliche Reaktionen sind sehr stark von kleinen Zusätzen der entsprechenden Halogenide abhängig; z. B. sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit in 0,4-*m.* NH_3 nach Zugabe von 0,1-*m.* KBr auf den hundertsten Teil.

b) Reaktion mit *Thiosulfat.* Es werden sehr viele Silberthiosulfatkomplexe in der Literatur beschrieben. Am meisten gesichert scheinen in Lösungen die Ionen $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$ und $[Ag(S_2O_3)_3]^{-----}$ zu sein[11].

Auch hier ist die Auflösungsgeschwindigkeit annähernd proportional mit der Thiosulfatkonzentration, die zwischen 0,64-*m.* und 0,000156-*m.* variiert wurde.

Die Reaktion des Silberchlorids mit Thiosulfat hat dieselben Eigenschaften wie die entsprechende mit Cyanid. Sie geht also mit Grenzgeschwindigkeit vor sich, wie auch die Temperaturabhängigkeit (Tab. 5) verdeutlicht. Da der Diffusionskoeffizient des Thiosulfat-Ions jedoch nur etwa halb so groß ist wie der des Cyanid-Ions, folgt aus der Gleichheit der Geschwindigkeit beider Reaktionen, daß der Umsatz an der Grenzfläche im wesentlichen nach der Gleichung

$$AgCl + S_2O_3^{--} \rightarrow [AgS_2O_3]^- + Cl^-$$

vor sich gehen muß. Im Innern der Lösung dürfte jedoch im wesentlichen der Komplex $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$ beständig sein. Bei der Auflösung von Silberchlorid in Thiosulfat liegen also Verhältnisse vor, wie sie schematisch in Abb. 4 dargestellt sind. Man kann also nicht mehr mit linearem Konzentrationsgefälle rechnen und muß das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Thiosulfatkomplexen berücksichtigen. Auch der Umstand, daß in konzentrierteren Thiosulfatlösungen die reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit stärker gesunken ist, als der Abnahme des Dif-

[10] S. z. B. Bodländer u. Fittig, Z. physik. Chem. **39**, 597 [1902].

[11] Rosenheim u. Steinhauser, Z. angew. Chem. **25**, 72 [1900]; Bodländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3933 [1903]; O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. Chem. **247**, 35 [1940]; weitere Literatur siehe: E. Stenger u. H. Staude, Fortschr. d. Photographie I, S. 176, Leipzig 1938.

fusionskoeffizienten bei höheren Konzentrationen entsprach, deutet darauf hin. Zum Beispiel betrug bei 0,64-*m*. Thiosulfat die reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit noch $1{,}51 \cdot 10^{-3}$ cm/sec gegenüber einem Wert von $1{,}96 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, falls die gleiche Ionenstärke durch Natriumsulfatzusatz zu verdünntem Thiosulfat erzeugt wurde. Bei sehr niedrigen Thiosulfatkonzentrationen ging die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 10% über die Grenzgeschwindigkeit hinaus. Dies könnte auf ein Diffusionspotential zurückzuführen sein, das bei der Bildung von $[AgS_2O_3]^-$ eine Beschleunigung der Thiosulfationen bewirken muß (vgl. Abb. 3).

Auch die Auflösung von Silberbromid durch Thiosulfat muß an der Phasengrenze noch in starkem Maße zu dem Komplex $[AgS_2O_3]^-$ führen, da die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist, als sie im Grenzfall bei primärer Bildung von $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$ möglich wäre. Starke Zusätze der Reaktionsprodukte (z. B. bis 1,5-*m*. KBr auf 0,01-*m*. $Na_2S_2O_3$) beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht stärker als gleiche Mengen von Kaliumnitrat[12].

Im Gegensatz hierzu wird die etwa 10-mal kleinere Auflösungsgeschwindigkeit des Silberjodids in Thiosulfat schon durch geringe Jodidzusätze außerordentlich herabgesetzt. Wie in der folgenden Arbeit begründet wird, muß sich hier unmittelbar an der Grenzfläche $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$ bilden.

c) Reaktion mit *Thioharnstoff*. Für die Komplexe des Silbers mit Thioharnstoff werden die Verbindungen $[Ag(CS(NH_2)_2)_2]^+$ und $[Ag(CS(NH_2)_2)_3]^+$ beschrieben[13]. Unsere Versuche zeigen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberchlorids zunächst linear mit der Thioharnstoffkonzentration anwächst und dann etwas schwächer steigt. Beim Silberbromid folgt auf das lineare Gebiet ein Anstieg mit höherer Potenz, beim Silberjodid konnte nur das Gebiet höherer Konzentration verfolgt werden, bei dem es sich ähnlich wie Silberbromid verhält. Die gesuchte Reaktionsgleichung für die Phasengrenze ergibt sich, wenn man mit Hilfe von Gl. (1) auf die Konzentration c_1 bezieht. Dies ist in Abb. 5 geschehen, in der $\log v/q$ gegen $\log c_1$ aufgetragen ist. Bei der Berechnung von c_1 ist die Kenntnis von m nötig, das 2 oder 3 betragen kann. Diese Unsicherheit ist bei Silberjodid infolge der geringen Auflösungsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Bei Silberbromid sind die für beide Möglichkeiten berechneten Werte (für $m = 2$ als Punkte, für $m = 3$ als Kreuze) eingezeichnet. Bei Silberchlorid ist die Geschwindigkeit so groß, daß die Berechnung von c_1 für die höheren Konzentrationen zu unsicher wird, so daß nur die Werte für das lineare Gebiet mit $m = 2$ eingetragen sind.

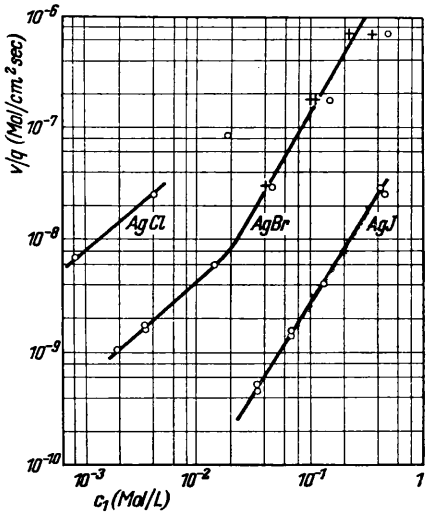


Abb. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v/q von der Grenzflächenkonzentration an Lösungsreagens c_1 für die Lösung der Silberhalogenide in Thioharnstoff.

Die Abb. 5 zeigt deutlich, daß bei höheren Konzentrationen ($c_1 > 0{,}03$-*m*.) ein anderer Reaktionsmechanismus einsetzen muß. Bei niedrigen Konzentrationen ist $v/q = K c_1$, bei den höheren mit guter Genauigkeit $v/q = K' c_1^{3/2}$. Beim Silberbromid konnte der Übergang zwischen beiden Reaktionsordnungen beobachtet werden, bei Silberjodid nur die Reaktion mit der höheren Ordnung.

Die Beobachtungen lassen sich unschwer als ein Übergang von der bevorzugten Bildung von $[Ag(Thi)_2]^+$ zu $[Ag(Thi)_3]^+$ deuten. Eine genauere Begründung soll in der folgenden Arbeit gegeben werden. Auch diese Reaktionen sind sehr empfindlich gegen Zusätze von Halogenid oder Silbersalzen.

d) Reaktion mit *Rhodanid*. Wie bei den Thiosulfaten verläuft auch die Bildung komplexer

[12] Dies haben bereits Sheppard u. Mees[1] gefunden.

[13] Lumière u. Seyewetz, Chem. Zbl. **1909** I, 408; Gockel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 302 [1934].

Silberrhodanide aus den einzelnen Halogeniden nach verschiedenen Reaktionsmechanismen. Im allgemeinen wird angenommen, daß im Gleichgewicht die Lösung bei Rhodanidkonzentrationen unterhalb 0.2-*m*. bevorzugt $[Ag(CNS)_2]^-$, oberhalb 0.3-*m*. im wesentlichen $[Ag(CNS)_4]^{---}$ enthält[14]. Eine vielleicht auf einen solchen Übergang deutende Beobachtung konnten wir höchstens bei der Auflösung des Silberjodids machen. Man entnimmt aus Abb. 6, in der wieder log v/q gegen log c_1 aufgetragen ist, daß bis zu Konzentrationen von 0.3-*m*. die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberjodids annähernd linear, oberhalb davon etwa quadratisch mit c_1 wächst.

Silberchlorid und -bromid lösen sich dagegen im gesamten beobachteten Bereich mit etwa der dritten Potenz der Rhodanidkonzentration. Allerdings bedingt die Berechnung von c_1 wieder eine Unsicherheit je nach der Wahl von *m*, die sich bei Konzentrationen oberhalb von 0,5-*m*. bemerkbar macht. Rechnet man jedoch hier mit primärer Bildung von $[Ag(CNS)_4]^{---}$, so ergibt sich die punktierte Kurve, die ganz unwahrscheinlich ist. Anscheinend wird an der Grenzfläche zunächst stets $[Ag(CNS)_2]^-$ gebildet, das in dem Maße, wie es dem Gleichgewicht

$$[Ag(CNS)_2]^- + 2\,CNS^- \rightleftarrows [Ag(CNS)_4]^{---}$$

entspricht, weiter reagiert (vgl. Abb. 4).

Während die Auflösung von Silberjodid schon durch kleine Mengen von Kaliumjodid gestoppt wird, wirken Zusätze gleichioniger Halogenide bei der Auflösung von Silberchlorid und -bromid nicht verzögernd. Dieser Umstand, zusammen mit der Beobachtung, daß die Auflösung dieser beiden Stoffe in Rhodanid nahezu gleich schnell verläuft, obwohl die Grenzgeschwindigkeit nicht erreicht wird, legt es nahe, hier die dem Reaktionsschritt III entsprechende Teilreaktion als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen.

Die bisher mitgeteilten Versuche zeigen, daß die Komplexbildung meistens in mehreren Stufen erfolgt. Sie ist einfach zu beschreiben, wenn es sich um eine rein heterogene Reaktion handelt, jedoch werden die Verhältnisse unübersichtlicher, wenn innerhalb der Lösung weitere Komplexe entstehen können. Im ersten Fall genügt es, ein lineares Konzentrationsgefälle an der Kristalloberfläche anzunehmen, mit dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Diffusionsgesetz verknüpft ist. Je nach der Art der entstehenden Verbindung verläuft die Komplexbildung nach verschiedenen Reaktionsordnungen. Ihre Geschwindigkeit hängt von den Diffusionskoeffizienten und einer empirischen Konstanten ab, die in vielen Fällen mit der Beständigkeit der entstehenden Komplexe zusammenhängt (vgl. die folgende Arbeit).

Obwohl die Grundlagen dieser Betrachtungsweise auch für den photographischen Fixier-

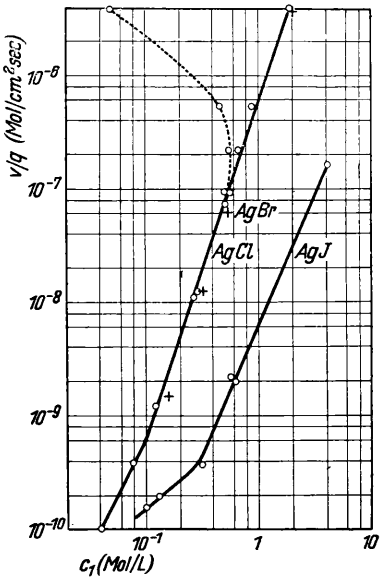


Abb. 6. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v/q von der Grenzflächenkonzentration c_1 an Lösungsreagens bei der Auflösung der Silberhalogenide in Ammonrhodanid. (Kreuze = Werte für Silberbromid.)

prozeß gültig sein werden, ist eine genaue Übertragung nicht ohne weiteres möglich. Zum Beispiel ändern sich während der Auflösung der Silberhalogenidkörner fortwährend die Kornoberfläche und die Diffusionsbedingungen. Daher erschien es notwendig, noch einige Versuche an photographischen Schichten durchzuführen, über die später berichtet werden soll. Immerhin scheint es auch im Hinblick auf die Photographie bemerkenswert, daß die an unserem Modell erhaltenen Resultate beim Thiosulfat als erstes und für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebliches Reaktionsprodukt die Verbindung $[AgS_2O_3]^-$ nahelegen, und daß die Reaktion des Silberbromids mit Thiosulfat nicht mit Grenzgeschwindigkeit zu verlaufen scheint, wie Sheppard und Mees angenommen haben.

[14] G. Bodländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3933 [1903].

Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung II

Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses

Von Walther Jaenicke

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **4a**, 363—368 [1949]; eingegangen am 12. Februar 1949)

Die in der I. Mitt. experimentell gefundene Konstante K, die zusammen mit den Diffusionskoeffizienten die Auflösungsgeschwindigkeit der Salze regelt, wird in einer Reihe von Fällen als Funktion der Löslichkeitsprodukte K_1 der Silberhalogenide und der Beständigkeitskonstanten K_2 der Komplexe gedeutet. Die so formulierte Reaktionsgleichung enthält die Konzentration des Lösungsreagenses in einer Potenz, die von der Konstitution des Komplexes abhängt. Sowohl diese Abhängigkeit wie die Zahlenwerte der Konstanten stimmen mit den Versuchen gut überein. Die Grundannahme dieser Betrachtung ist, daß sich auch während der Auflösung an der Kristalloberfläche das Lösungsgleichgewicht einstellt, die Reaktion also in der wäßrigen Phase vor sich geht. Das Gleichgewicht bedingt je nach der vorliegenden Reaktion bestimmte Mindestkonzentrationen an Lösungsreagens auf der Oberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich dann mit Hilfe des so gefundenen Konzentrationsgefälles aus dem Diffusionsgesetz. Als Beispiel für die annähernde Gültigkeit des Gleichgewichts während des Lösungsvorganges werden Messungen der Auflösung von Silberjodid in Natriumthiosulfat bei Zusätzen von Kaliumjodid benutzt, aus denen die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden.

Die Überlegungen werden angewandt, um eine Reihe von unbekannten Gleichgewichtskonstanten und die Reaktionsenthalpien für die Bildung verschiedener Komplexe zu berechnen.

Für die Bildung löslicher Komplexe aus schwer löslichen Silbersalzen war in der I. Mitt. gefunden worden[1], daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit v/q an der Kristalloberfläche durch eine Gleichung darstellen läßt, die die Konzentration c_1 des Lösungsmittels an der Phasengrenze in einer einfachen Potenz enthält:

$$v/q = K c_1^n . \qquad (1)$$

Die Konstante K war gleichzeitig ein Maß dafür, welche Konzentrationen sich im stationären Fall an der Phasengrenze einstellen: kleines K entspricht hohen Konzentrationen an Lösungsmittel und niedrigen an Reaktionsprodukten und umgekehrt. Wie im folgenden gezeigt wird, hängt diese Konstante mit den Löslichkeitsprodukten und Komplexkonstanten der beteiligten Stoffe zusammen; ihr Maximalwert, der in vielen Fällen gleich dem experimentell gefundenen ist, läßt sich aus ihnen berechnen.

Ganz allgemein wird sich ein Stoff nur solange auflösen, als sein Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist. Die Auflösung schwer löslicher Verbindungen durch Komplexbildung ist dadurch möglich, daß die Ionenkonzentration des dissoziierten Komplexes unter der des zu lösenden Stoffes liegt. Diese ist durch das Löslichkeitsprodukt gegeben, erstere durch die Beständigkeitskonstante des Komplexes.

Die folgenden Betrachtungen sind zunächst für eine spezielle Reaktion durchgeführt. Das Ergebnis ist leicht zu verallgemeinern. Für das Beispiel der Lösung von Silberjodid in Thiosulfat sind die in Frage kommenden Gleichgewichte ($T = 25\,^\circ$C)

$$[Ag^+]\,[J^-] = [Ag^+]\,c_3 = K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-16}, \qquad (2)$$

$$\frac{[Ag\,(S_2O_3)_2^{---}]}{[Ag^+]\,[S_2O_3^{--}]^2} = \frac{c_2}{[Ag^+]\,c_1^{\,2}} = K_2 = 0{,}98 \cdot 10^{13} . \qquad (3)$$

Gleichgewicht ist vorhanden (Auflösungsgeschwindigkeit ist Null), wenn für beide Reaktionen die Silberionenkonzentrationen gleich sind.

Nimmt man nun an, daß sich auch während der Reaktion an der Schicht stets das Lösungsgleichgewicht annähernd einstellt, die eigentliche chemische Reaktion der Umwandlung der Silberionen

[1] I. Mitt.: W. Jaenicke u. K. Hauffe, Z. Naturforschg. **4a**, 353 [1949].

in die Komplexionen also in der flüssigen Phase vor sich geht und mit sehr großer Geschwindigkeit abläuft, so können (2) und (3) auch während der Umsetzung an der Phasengrenze als gleichzeitig gültig angenommen werden, so daß die Silberionenkonzentration zu eliminieren ist, wobei sich ergibt[2]:

$$K_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{---}][J^-]}{K_1[S_2O_3^{--}]^2} = \frac{c_2 c_3}{K_1 c_1^2}. \quad (4)$$

Unter der Annahme, daß sämtliches Jodid durch Auflösung von Silberjodid gebildet wurde, ist $c_2 = c_3$. Genauer gilt, da ja die gebildeten Stoffe mit verschiedenem Diffusionskoeffizienten wegdiffundieren,

$$c_3 = c_2 D_2/D_3.$$

Daraus folgt:

$$\frac{c_2^2 D_2}{c_1^2 D_3} = K_1 K_2,$$

oder

$$c_2 = \left(\frac{D_3 K_1 K_2}{D_2}\right)^{1/2} c_1. \quad (5)$$

Die Konzentration des komplexen Silberthiosulfats ist also stets proportional der Konzentration an Thiosulfationen auf der Schichtoberfläche.

Gleichzeitig muß im stationären Zustand die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Diffusionsgeschwindigkeit des Komplexes sein. Also:

$$\frac{v}{q} = \frac{D_2}{x} c_2. \quad (6)$$

Die beiden letztgenannten Gleichungen liefern, wenn aus ihnen c_2 eliminiert wird, eine Beziehung zwischen v und c_1, nämlich

$$\frac{v}{q} = \frac{D_2}{x}\sqrt{\frac{D_3}{D_2} K_1 K_2}\, c_1. \quad (7)$$

Vergleicht man dies mit Gl. (1), so ergibt sich, daß hier eine in c_1 lineare Grenzflächenreaktion vorliegt und daß beide Gleichungen identisch werden, wenn man

$$K = \frac{1}{x}\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2} \quad (8)$$

setzt. Unter den oben gemachten Voraussetzungen läßt sich also die empirische Gl. (1) begründen, und man erhält für K eine Konstante, die an experimentellen Werten nur noch die Diffusionsschichtdicke enthält.

Diese Berechnungsweise läßt sich in das früher[3] gegebene Reaktionsschema einordnen, da es identisch ist mit der zeitbestimmenden Wegdiffusion der Reaktionsprodukte (Reaktionsschritt IV).

Setzt man den so gefundenen Wert von K in die früher für lineare Grenzflächenreaktion aufgestellte allgemeine Reaktionsgleichung ein, so erhält man:

$$\frac{v}{q} = \frac{\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2}}{1 + 2\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2}/D_1}\,\frac{c_1'}{x} = \frac{R}{x} c_1' \quad (9)$$

(c_1' = Konzentration an Lösungsreagens).

Dies ist eine dem 1. Fickschen Gesetz genau analoge Beziehung mit einem verallgemeinerten Diffusionskoeffizienten R.

Diese Gleichung gilt nur für eine in c_1 lineare Grenzflächenreaktion, und diese ist, wie die Ableitung zeigt, nur bei der ausschließlichen Bildung von Komplexen der Zusammensetzung $[MX_2]$ aus schwerlöslichen Salzen der Formel MY zu erwarten.

Bilden sich primär Komplexe der Konstitution $[AgX_3]$, so führt die oben angegebene Berechnung zu der Beziehung

$$\frac{v}{q} = \frac{1}{x}\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2}\, c_1^{3/2} = K c_1^{3/2}. \quad (10)$$

Sind ausschließlich Komplexe der Konstitution $[AgX_4]$ vorhanden, so wird

$$\frac{v}{q} = \frac{1}{x}\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2}\, c_1^2 = K c_1^2. \quad (11)$$

Unter den oben gemachten Voraussetzungen bietet der experimentelle Befund über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzflächenkonzentration des Lösungsmittels die Möglichkeit, die Zusammensetzung der primär gebildeten Komplexe zu ermitteln. Wendet man dies Ergebnis auf die früher untersuchten Komplexe an, so liefert die Reaktion mit Ammoniak bei allen Halogeniden den Komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$, die mit Thioharnstoff bei niedrigen Konzentrationen $[Ag(CS(NH_2)_2)_2]^+$, bei höheren $[Ag(CS(NH_2)_2)_3]^+$.

Die Auflösung des Silberjodids in Thiosulfat führt zu $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$, die in Rhodanid bei niedrigen Konzentrationen zu $[Ag(CNS)_2]^-$, bei

[2] Vgl. W. Meidinger in dem Handb. d. wiss. u. angew. Photographie, hrsg. von Hay u. Rohr, Bd. V, S. 333, Wien 1932; G. Bodländer u. Fittig, Z. physik. Chem. **39**, 597 [1902].

[3] W. Jaenicke u. K. Hauffe[1], S. 355.

Zugesetzte Konzentration an KJ [Mol/l]	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $\frac{v}{q c_1'} \cdot 10^4$ [cm sec^{-1}]
0	1,34
0,001	1,28
0,004	1,13
0,010	0,647
0,032	0,281
0,100	0,120

Tab. 1. Auflösungsgeschwindigkeit von Silberjodid in Natriumthiosulfat bei verschiedenen Zusätzen von Kaliumjodid (25°).

hohen Konzentrationen im wesentlichen zu $[Ag(CNS)_4]^{---}$. Über die Zusammensetzung der Komplexe, die Silberchlorid und -bromid primär mit Thiosulfat oder Rhodanid bilden, kann die oben durchgeführte Betrachtung keine Aussagen machen, da die Vorbedingung für sie der annähernde Gleichgewichtszustand ist. Diese Reaktionen sind jedoch fast unempfindlich gegen Zusätze der Reaktionsprodukte. Es liegt also kein Gleichgewicht vor. Ein Zusatz etwa von Chloridionen müßte nämlich über das Löslichkeitsprodukt (2) die Silberionenkonzentration herabdrükken, wobei auch die dem Gleichgewicht (3) entsprechende Silberionenkonzentration absinken muß, was zu einer Verminderung der Komplexkonzentration und damit zu niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte.

Die Berechtigung der Annahme, daß während der Auflösung die Ionenkonzentration des beiden Verbindungen gemeinsamen Ions Ag^+ annähernd gleich sein muß, läßt sich experimentell prüfen, da aus den Diffusionsgleichungen für die einzelnen Reaktionsteilnehmer deren Konzentrationen an der Schichtoberfläche zu berechnen sind, wenn v/q gemessen würde. Es sind also in den Gln. (2) und (3) sämtliche zur Bestimmung der Silberionenkonzentration notwendigen Werte bekannt.

Im folgenden soll am Beispiel des Silberjodids in Thiosulfat gezeigt werden, wie genau in manchen Fällen diese Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist und sich die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Konzentration der freien Silberionen einstellt.

Für die Grenzflächenkonzentration c_1 des Thiosulfats ergibt sich

$$c_1 = c_1' - \frac{2x}{D_1}\frac{v}{q}, \tag{12}$$

für die Jodidkonzentration c_3

$$c_3 = c_3' + \frac{x}{D_3}\frac{v}{q}, \tag{13}$$

und für diejenige des Komplexes:

$$c_2 = c_2' + \frac{x}{D_2}\frac{v}{q}. \tag{14}$$

c_1', c_2', c_3' sind die entsprechenden Konzentrationen im Innern der Lösung. c_2' kann hier gleich 0 gesetzt werden, c_3' wird variiert. Für x setzt man den experimentell gefundenen Wert $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm ein.

$$D_1 = 1{,}14 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}, D_2 = 0{,}69 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-}, \quad D_3 = 2{,}08 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}\ (25°).$$

In Tab. 1 sind die nach der früher beschriebenen Methode gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten des Silberjodids bei 25° in 0,158-*m*. Natriumthiosulfat angeführt, dem verschiedene Mengen an KJ zugesetzt wurden.

Tab. 2 zeigt die aus diesen Werten berechneten Grenzflächenkonzentrationen sowie die sich aus den beiden Gleichgewichtskonstanten ergebenden Silberionenkonzentrationen.

In der Tat stimmen beide für alle Werte von c_3' praktisch überein, wie die letzte Spalte zeigt, die

1 Zugesetzte Menge an KJ [Mol/l]	2 Wahre Jodidkonz. $c_3 \cdot 10^3$ [Mol/l]	3 Thiosulfatkonz. c_1 [Mol/l]	4 Komplexkonz. $c_2 \cdot 10^2$ [Mol/l]	5 [Ag+] aus Löslichkeitsprod. $K_1 \cdot 10^{14}$	6 [Ag+] aus Beständigkeitskonst. $K_2 \cdot 10^{14}$	7 $a = \frac{[Ag]_{K_1}}{[Ag]_{K_2}}$
0,000	4,49	0,142	1,33	5,79	6,73	0,86
0,001	5,29	0,143	1,26	4,92	6,28	0,78
0,004	7,79	0,1445	1,12	3,34	5,48	0,61
0,010	12,17	0,1502	0,637	2,13	2,88	0,74
0,032	32,93	0,1545	0,277	0,79	1,18	0,67
0,100	100,5	0,1565	0,119	0,26	0,49	0,52

Tab. 2. Grenzflächenkonzentrationen für die Reaktionspartner der Auflösung von Silberjodid in Natriumthiosulfat.

1 Gebildete Verbindung	2 Beständigkeitskonstante K_2 des Komplexes	3 Gelöstes Halogenid	4 Löslichkeitsprodukt K_1	5 Reaktionskonstante K berechnet	6 Reaktionskonstante K gemessen	7 $\frac{D}{m\,x}$
$Ag(NH_3)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{7}$	AgCl	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$	$2{,}22 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7{,}2 \cdot 10^{-13}$	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	
		AgJ	$2{,}6 \cdot 10^{-16}$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	
$Ag(S_2O_3)_2$	$0{,}98 \cdot 10^{13}$	AgJ	$2{,}6 \cdot 10^{-16}$	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$
$Ag(SCN)_2$	$6 \cdot 10^{9}$	AgJ	$2{,}6 \cdot 10^{-16}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
$Ag(SCN)_4$	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	AgJ	$2{,}6 \cdot 10^{-16}$	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$	
$Ag(CN)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{21}$	AgCl	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}0 \cdot 10^{3}$	—	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7{,}2 \cdot 10^{-13}$	$1{,}15 \cdot 10^{2}$	—	
		AgJ	$2{,}6 \cdot 10^{-16}$	2,24	—	
AgJ	$3{,}8 \cdot 10^{15}$	AgCl	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	$3{,}3 \cdot 10^{3}$	—	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7{,}2 \cdot 10^{-13}$	$1{,}15 \cdot 10^{1}$	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	
$Ag(S_2O_3)_2$	$0{,}98 \cdot 10^{13}$	AgCl	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7{,}2 \cdot 10^{-13}$	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	—	

Tab. 3. Berechnung der Reaktionskonstanten aus den Beständigkeitskonstanten der Komplexe (25°).

den Quotienten a beider Größen angibt. Daß der zum Löslichkeitsprodukt des Silberjodids gehörige Wert von Ag^+ etwas niedriger ist als der andere, obwohl das Gegenteil der Fall sein müßte, dürfte daran liegen, daß viele der Zahlenwerte nicht genau genug bekannt sind.

In allen Fällen, in denen die Auflösung im Gleichgewicht erfolgt, müssen sich die gemessenen Reaktionskonstanten der einzelnen Silberhalogenide wie deren Löslichkeiten verhalten, also bei 25°

$$K_{AgJ} : K_{AgBr} : K_{AgCl} = 1 : 50 : 900 .$$

Dies ist, wie Spalte 6 von Tab. 3 zeigt, bei den Stoffen, bei denen Werte für mehrere Silberhalogenide vorliegen, recht gut erfüllt.

Falls die Beständigkeitskonstanten der einzelnen Komplexe bekannt sind, kann K direkt berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden.

In Tab. 3 sind die Beständigkeitskonstanten der in Frage kommenden Komplexe[4], die Ionenprodukte der Silberhalogenide sowie die aus ihnen berechneten Konstanten K angegeben und mit dem experimentell gefundenen Wert bei 25° verglichen. (Als Diffusionskoeffizient der Komplexionen ist bei 1-wertigen Komplexen $^9/_{10}$ von dem des Ag^+ angenommen, bei mehrwertigen der entsprechende Bruchteil.) Die Übereinstimmung muß im allgemeinen als sehr gut bezeichnet werden.

[4] Vgl. z. B. G. Bodländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3933 [1903].

Im 2. Teil der Tab. 3 stehen die berechneten Reaktionskonstanten für die Reaktionen, von denen experimentell gefunden wurde, daß sie mit Grenzgeschwindigkeit erfolgen[5]. Der Vergleich mit der letzten Spalte, in der der für die Diffusion des Lösungsmittels maßgebliche Faktor eingetragen ist, zeigt, daß K wesentlich größer ist als D/mx, so daß die Annahme von Grenzgeschwindigkeit durchaus berechtigt ist. Auch für eine direkte Bildung von $[Ag(S_2O_3)_2]^{---}$ aus AgCl wäre Grenzgeschwindigkeit möglich, nicht dagegen bei der Auflösung von AgBr (vgl. die letzten zwei Zeilen der Tab. 3).

Diese Reaktionen fallen jedoch genau wie die Reaktionen des Silberchlorids und -bromids mit Rhodanid anscheinend nicht unter die Fälle, bei denen Gleichgewicht während der Reaktion angenommen werden kann.

Berechnung von Beständigkeitskonstanten

Gl. (8) ergibt sogar die Möglichkeit, unbekannte Beständigkeitskonstanten K_2 von Komplexen mit einiger Sicherheit aus dem experimentellen Wert von K zu berechnen. Dies ist in Tab. 4 für die beiden vermuteten Thioharnstoffkomplexe ge-

[5] Der Wert von K für die Umwandlung von AgCl (Br) in AgJ errechnet sich ähnlich wie oben zu

$$K = \frac{D_3}{x}\,\frac{K_{1\,(AgCl)}}{K_{1\,(AgJ)}} \text{ und zu } \frac{D_3}{x}\,\frac{K_{1\,(AgBr)}}{K_{1\,(AgJ)}} .$$

Komplex	Berechnet aus der Auflösung von	Gemessene Reaktionskonstante K	Beständigkeitskonstante
$Ag[CS(NH_2)_2]_2$	AgCl	$7{,}68 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{10}$ $[l^2Mol^{-2}]$
	AgBr	$4{,}45 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{10}$
$Ag[CS(NH_2)_2]_3$	AgBr	$1{,}53 \cdot 10^{-1}$	$5.2 \cdot 10^{12}$ $[l^3Mol^{-3}]$
	AgJ	$3{,}08 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{12}$

Tab. 4. Beständigkeitskonstanten der Silber-Thioharnstoff-Komplexe (20°).

schehen:

$$K_2 = \frac{[Ag(Thi)_2]}{[Ag][Thi]^2}, \quad K_2' = \frac{[Ag(Thi)_3]}{[Ag][Thi]^3}.$$

Eine Probe für die Richtigkeit des Ergebnisses liefert die Übereinstimmung der Werte aus der Auflösung der verschiedenen Silbersalze.

Berechnung von Reaktionsenthalpien

Da die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bekannt ist, liefert der gemessene Temperaturkoeffizient von K die Temperaturabhängigkeit von $\sqrt{K_1 K_2}$.

Nach der van 't Hoffschen Gleichung gilt:

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)} \log \sqrt{K_1 K_2} = -\frac{1}{2 \cdot 2{,}3\, R}(\Delta H_1 + \Delta H_2). \quad (15)$$

Bildet man also $Kx/\sqrt{D_2 D_3}$ $(= \sqrt{K_1 K_2})$ für die verschiedenen Temperaturen und trägt den Logarithmus dieser Größe gegen $1/T$ auf, so ist aus der Steigung der erhaltenen Geraden $\Delta H_1 + \Delta H_2$ abzulesen. Die Lösungswärme der Halogenide $= {}^1/_2 \Delta H_1$ ist aus den Ionenenthalpien und Bildungswärmen der Halogenide zu berechnen[6], so daß ΔH_2, die Reaktionsenthalpie der Komplexbildung, für die einzelnen Reaktionen entnommen werden kann. ΔH_1 und ΔH_2 haben stets entgegengesetztes Vorzeichen, da die Komplexbildung ein exothermer Vorgang ist. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur durchaus abnehmen kann, wie bei der Auflösung von Silberchlorid in Rhodanid auch gefunden wurde. Dadurch, daß D mit wachsender Temperatur immer steigt, wird jedoch ein abnehmender Wert von $\sqrt{K_1 K_2}$ häufig kompensiert.

Die aus der Auflösung der einzelnen Halogenide berechnete Reaktionsenthalpie jeder Reaktion muß gleich sein. Da die Lösungswärmen in der Reihenfolge AgCl—AgBr—AgJ steigen (7,9, 10,2, 13.6 Kcal), bedeutet dies, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberjodids stets den größten, die des Silberchlorids den kleinsten Temperaturkoeffizienten haben muß. Dies wurde tatsächlich gefunden, wenn auch die Übereinstimmung nicht ganz quantitativ ist.

[6] Werte z. B. in Ulich, Lehrb. d. physik. Chemie, Tabellenanhang. Dresden 1944.

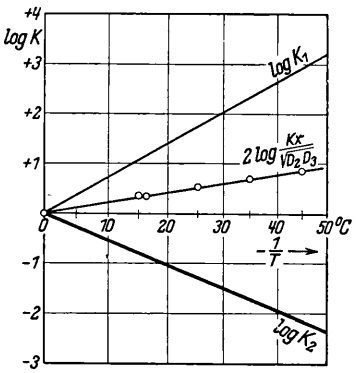


Abb. 1. Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Bildung von $[Ag(S_2O_3)]^{---}$ aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten K der Lösung von AgJ in $Na_2S_2O_3$ und der Lösungswärme von Silberjodid. K_1 = Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von AgJ, K_2 = Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten des Komplexes.

Reaktion		ΔH_2 Kcal/Mol
$Ag^+ + 2NH_3$	$\rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$	— 13
$Ag^+ + 2S_2O_3^{--}$	$\rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{---}$	— 19
$Ag^+ + 2CS(NH_2)_2$	$\rightarrow [Ag(CS(NH_2)_2)_2]^+$	— 21
$Ag^+ + 3CS(NH_2)_2$	$\rightarrow [Ag(CS(NH_2)_2)_3]^+$	— 23
$Ag^+ + 4CNS^-$	$\rightarrow [Ag(CNS)_4]^{---}$	— 28

Tab. 5. Reaktionsenthalpien für die Bildung einiger Silberkomplexe, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten.

Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf von $\log K_1 K_2$, $\log K_1$ und $\log K_2$ für die Reaktion des Silberjodids mit Thiosulfat, Abb. 2 den Temperaturverlauf von K_2, berechnet aus den Reaktionen der verschiedenen Silberhalogenide mit Thioharnstoff. In Tab. 5 sind die so berechneten Werte der Reaktionsenthalpien angegeben.

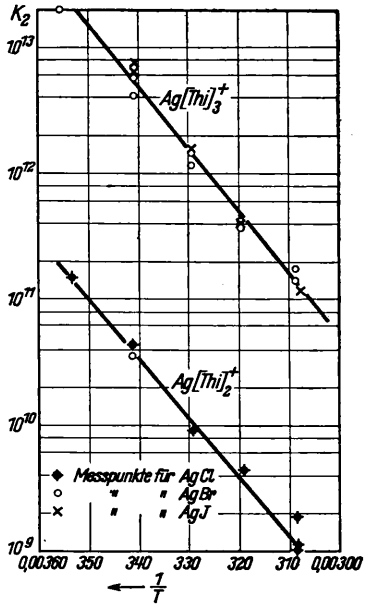


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten der 2 Thioharnstoffkomplexe des Silbers, berechnet aus der Auflösungsgeschwindigkeit der Silberhalogenide bei verschiedenen Temperaturen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen einfache Spezialfälle der allgemeinen Bedingung sind, die stets erfüllt sein muß, wenn die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtszustandes verläuft:

$$K_1 K_2 = \frac{\left(c_2' + \frac{D_2}{x}\frac{v}{q}\right)\left(c_3' + \frac{D_3}{x}\frac{v}{q}\right)}{\left(c_1 - \frac{D_1}{m x}\frac{v}{q}\right)^m}. \qquad (16)$$

Sie ist nichts anderes als die Gleichgewichtsbeziehung (4), in der die Grenzflächenkonzentrationen mit Hilfe der Diffusionsgleichungen der einzelnen Reaktionspartner ausgedrückt sind.

Auch diese Gleichung bedarf noch verschiedener Modifikationen, wenn mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Jedoch genügt die oben angegebene Gl. (8) schon, um viele Beobachtungen gut wiederzugeben.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

V. Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen

Von Reinhard Mecke und Albert Reuter

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 368—378 [1949]; eingegangen am 2. Mai 1949)

Es werden einige Anwendungen der Formeln gebracht, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes assoziierender Stoffe in Lösungen abgeleitet wurden. Bei Alkoholen gelangt man damit zu einer Abschätzung des OH-Bindungsmomentes im Assoziat. Es ist etwa halb so groß wie das Moment des freien Einermoleküls. Durch Messungen an substituierten Phenolen wird gezeigt, wie sich der Verlauf des Dipolmomentes mit der Konzentration beim Übergang von stark assoziierenden zu nicht assoziierenden Substanzen ändert.

In den letzten 20 Jahren hat man oft versucht, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmomente Aufklärung über den Assoziationszustand von Flüssigkeiten (z. B. Alkoholen) zu bekommen. Den Hypothesen, die zu diesem Zwecke aufgestellt wurden, lagen fast durchweg Dipolmoment-Kurven zugrunde, die nach der Theorie von Debye-Clausius-Mosotti aus DK-Messungen gewonnen waren. Schon Debye selbst und zahlreiche andere Autoren haben darauf hingewiesen, daß es bedenklich ist, die Formeln ohne weiteres auf polare und assoziierende Flüssigkeiten bzw. Lösungen hoher Konzentrationen anzuwenden.

Im Jahre 1936 hat nun Onsager[1] eine Theorie des „inneren Feldes" in polaren Flüssigkeiten aufgestellt, die erlaubt, auch aus der DK von

[1] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf von $\log K_1 K_2$, $\log K_1$ und $\log K_2$ für die Reaktion des Silberjodids mit Thiosulfat, Abb. 2 den Temperaturverlauf von K_2, berechnet aus den Reaktionen der verschiedenen Silberhalogenide mit Thioharnstoff. In Tab. 5 sind die so berechneten Werte der Reaktionsenthalpien angegeben.

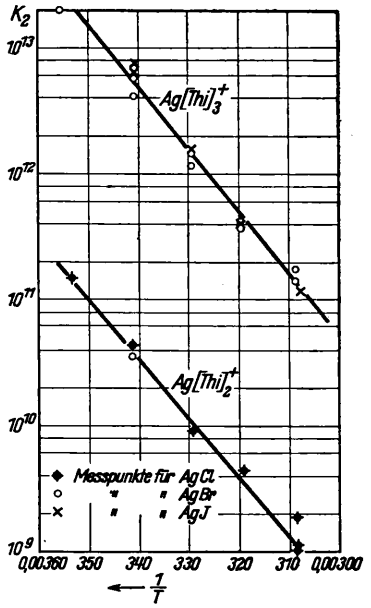


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten der 2 Thioharnstoffkomplexe des Silbers, berechnet aus der Auflösungsgeschwindigkeit der Silberhalogenide bei verschiedenen Temperaturen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen einfache Spezialfälle der allgemeinen Bedingung sind, die stets erfüllt sein muß, wenn die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtszustandes verläuft:

$$K_1 K_2 = \frac{\left(c_2' + \frac{D_2}{x}\frac{v}{q}\right)\left(c_3' + \frac{D_3}{x}\frac{v}{q}\right)}{\left(c_1 - \frac{D_1}{m x}\frac{v}{q}\right)^m}. \qquad (16)$$

Sie ist nichts anderes als die Gleichgewichtsbeziehung (4), in der die Grenzflächenkonzentrationen mit Hilfe der Diffusionsgleichungen der einzelnen Reaktionspartner ausgedrückt sind.

Auch diese Gleichung bedarf noch verschiedener Modifikationen, wenn mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Jedoch genügt die oben angegebene Gl. (8) schon, um viele Beobachtungen gut wiederzugeben.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

V. Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen

Von Reinhard Mecke und Albert Reuter

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 368—378 [1949]; eingegangen am 2. Mai 1949)

Es werden einige Anwendungen der Formeln gebracht, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes assoziierender Stoffe in Lösungen abgeleitet wurden. Bei Alkoholen gelangt man damit zu einer Abschätzung des OH-Bindungsmomentes im Assoziat. Es ist etwa halb so groß wie das Moment des freien Einermoleküls. Durch Messungen an substituierten Phenolen wird gezeigt, wie sich der Verlauf des Dipolmomentes mit der Konzentration beim Übergang von stark assoziierenden zu nicht assoziierenden Substanzen ändert.

In den letzten 20 Jahren hat man oft versucht, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmomente Aufklärung über den Assoziationszustand von Flüssigkeiten (z. B. Alkoholen) zu bekommen. Den Hypothesen, die zu diesem Zwecke aufgestellt wurden, lagen fast durchweg Dipolmoment-Kurven zugrunde, die nach der Theorie von Debye-Clausius-Mosotti aus DK-Messungen gewonnen waren. Schon Debye selbst und zahlreiche andere Autoren haben darauf hingewiesen, daß es bedenklich ist, die Formeln ohne weiteres auf polare und assoziierende Flüssigkeiten bzw. Lösungen hoher Konzentrationen anzuwenden.

Im Jahre 1936 hat nun Onsager[1] eine Theorie des „inneren Feldes" in polaren Flüssigkeiten aufgestellt, die erlaubt, auch aus der DK von

[1] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

reinen polaren, *nicht* assoziierenden Stoffen das Dipolmoment in guter Übereinstimmung mit dem Gaswert zu berechnen[2]. Damit ist erst die Möglichkeit gegeben, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Momentes die elektrischen Eigenschaften assoziierender Moleküle zu untersuchen.

Wir haben in der IV. Mitt. dieser Reihe[3] eine Formel ausführlich abgeleitet und diskutiert, die das dielektrische Verhalten von Phenolen und Alkoholen qualitativ gut wiedergibt. Ihre Brauchbarkeit wurde dort an Hand des Modellsystems Phenol-Tetrachlorkohlenstoff gezeigt.

In dieser Arbeit werden nun einige weitere Anwendungen auf einige Alkohole und substituierte Phenole gebracht. Die Formeln seien deshalb hier kurz mit ihren Voraussetzungen noch einmal wiedergegeben.

A. Allgemeine Beziehungen

1. Das Dipolmoment wird aus Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) ε nach der Theorie von Onsager[1] berechnet. Für die praktische Handhabung hat sich folgende Form der Onsager-Formel am brauchbarsten erwiesen:

$$\mu_A^2 = (\varepsilon_A - n_A^2)\left(2 + \frac{n_A^2}{\varepsilon_{AB}}\right)\frac{9\,k\,T}{4\,\pi N_L}\,\frac{V_A}{(n_A^2+2)^2}\,F,$$

$$F = 1 + \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)\,y_B}{(2\,\varepsilon_{AB} + n_B^2)(\varepsilon_A - n_A^2)} \cdot \left[(n_A^2 - n_B^2)\,\frac{(2\,\varepsilon_{AB} + n_B^4/\varepsilon_B)}{(2\,\varepsilon_{AB} + n_B^2)} - (\varepsilon_B - n_B^2)\,\frac{n_B^2}{\varepsilon_B}\right]. \quad (1)$$

Die Indizes A und B beziehen sich auf den gelösten (assoziierenden) Stoff A und das nichtassoziierende Lösungsmittel B, n ist derjenige Brechungsexponent, der sich als n_∞ aus der „Verschiebungspolarisation" $\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} V$ und Molvolumen V berechnet. Erstere setzt sich additiv zusammen aus der reinen Elektronenpolarisation P_e der Elektronenwolke und der Verschiebungspolarisation der Atomkerne P_a (sog. Ultrarotglied).

[2] C. F. Böttcher, Physica **5**, 635 [1938] u. **6**, 59 [1939].

[3] R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949]. Dort ist folgendes zu berichtigen: In Gl. (10) ist n_B^2 durch ε_A zu ersetzen. In Gl. (13) muß der letzte Summand heißen: $+ (\mu_0^2 - \mu_a^2)(1/f^2 - 1)$; Gl. (14) lautet: $\mu_n^2 = (n^2 \sin^2\psi + n^2 \cos^2\psi)\,\mu_a^2$.

Die hier neu eingeführte „partielle DK" ε_A wird als praktische Rechengröße aus der gemessenen Mischungs-DK ε_{AB} mit Hilfe der „Volumenbrüche"

$$y_A = V_A\,x_A / V_{AB} \text{ und } y_A + y_B = 1$$

(x = Molenbruch) berechnet gemäß:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A\,y_A + \varepsilon_B\,y_B. \quad (2)$$

Der Faktor F ist eine Korrekturgöße, die sich in vielen Fällen (z. B. bei unpolaren Lösungsmitteln, wo $\varepsilon_B = n_B^2$ und $n_A^2 \sim n_B^2$) stark vereinfacht und deren Vernachlässigung dann nur Fehler von wenigen Prozenten im Dipolmoment bewirkt. Beim reinen polaren Stoff ist $y_B = 0$, $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A$ und Gl. (1) ist identisch mit der Gl. (28) in der zitierten Arbeit von Onsager[1].

Onsager hat nun bei der Berechnung des inneren Feldes ein „Reaktionsfeld" berücksichtigt, das als *„unspezifische"* Assoziation die elektrostatische Wechselwirkung des betrachteten Moleküldipols mit induzierten und permanenten Dipolen der sonst kontinuierlich gedachten Umgebung berücksichtigt. Erhält man deshalb bei der Auswertung nach Gl. (1) immer noch ein stark konzentrationsabhängiges Dipolmoment, so kann die Ursache dafür keine Dipol-Dipol-Anziehung mehr sein, sie ist vielmehr in einer *spezifischen* Assoziation als zusätzlicher Wechselwirkung zwischen den Molekülen (z. B. Assoziation durch irgendwelche besonderen „Nebenvalenzkräfte" oder H-Brücken) zu suchen.

2. Diese Assoziation soll nun bei Alkoholen und Phenolen in erster Näherung dem Mecke-Kempterschen Grenzgesetz[4] gehorchen. Es setzt voraus, daß eine Assoziation zu Kettenmolekülen in wiederholbaren Schritten erfolgt:

$$A_n + A_1 = A_{n+1}.$$

Für die Gleichgewichtskonstanten $k_{n,\,n+1}$ dieser Reaktionen soll dann gelten:

$$k_{12} = k_{23} = k_{34} \cdots = k_{n,\,n+1} = k;\; k_{1n} = k^{n-1}. \quad (3)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich hieraus für die mittlere Zähligkeit f der Übermoleküle folgender Ausdruck ableiten[5]

$$\alpha f^2 = 1;\quad f(f-1) = k\,N_0\,x_A \quad (4)$$

(α = Bruchteil der Einermoleküle im Gemisch). Da diese Beziehungen nur ein Grenzgesetz darstellen, sind sie zwar meist nicht streng erfüllt, jedoch gestatten sie in Übereinstimmung mit anderen Molekulargewichtsbestimmungen spektroskopisch die mittlere Zähligkeit f und aus dem Temperaturkoeffizienten von k die Anlagerungsenergie W mit befriedigender Näherung zu bestimmen.

[4] H. Kempter u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 229 [1940].

[5] Genaue Ableitung s. z. B. J. Kreuzer, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 213 [1943].

3. Die Dipolmomente von Ketten-Übermolekülen lassen sich durch Vektoraddition aus den Dipolmomenten der einzelnen Kettenglieder berechnen. Bedeutet

μ_0 das Dipolmoment des freien Einzelmoleküls beim Molenbruch $x = 0$,

μ_a das von μ_0 verschieden angenommene Moment des assoziierten Moleküls als Einzelglied der Molekülkette,

μ_x das experimentell gemessene *mittlere* Moment beim Molenbruch x (wie man es nach Gl. (1) als μ_A unmittelbar erhält), und ist ψ der Winkel zwischen den Momenten zweier Nachbarmoleküle in der Kette, so erhält man unter der Voraussetzung einer „starren Kette" mit konstantem Winkel ψ[6]

$$\mu_x^2 = \mu_0^2 + 2(f-1)\mu_a^2 \sin^2\psi \left(1 - \frac{\operatorname{cotg}^2\psi}{2f-1}\right) + \left(\mu_0^2 - \mu_a^2\right)(1-f^2)/f^2 \qquad (5)$$

$$\sim \mu_0^2 + 2(f-1)\mu_a^2 \sin^2\psi \left(1 - \frac{\mu_0^2/\mu_a^2 \sin^2\psi - 1}{(2f-1)}\right). \qquad (6)^7$$

Schreibt man zur Abkürzung für die konzentrationsunabhängig angenommenen Größen

$$b^2 = \mu_a^2 \sin^2\psi/\mu_0^2 \text{ und } a^2 = 1/b^2 - 1 = (\mu_0^2/\mu_a^2 \sin^2\psi) - 1,$$

wobei eine gewisse Biegsamkeit der Kette dadurch berücksichtigt sei, daß a^2 als zweite Anpassungsgröße von b^2 unabhängig sein soll, ferner für die Variablen

$$y = \left(\mu_x^2/\mu_0^2 - 1\right) \text{ und } z = (2f-1) = \sqrt{1 + 4k N_0 x_A},$$

so erhält man die Gleichung in der handlicheren Form:

$$\mu_x^2/\mu_0^2 - 1 = 2b^2(f-1)\left(1 - \frac{a^2}{(2f-1)}\right), \qquad (6a)$$

oder

$$y = b^2(z-1)(1 - a^2/z), \qquad (6b)$$

die neben den beiden Variablen y und x bzw. z noch die Anpassungsgrößen a, b und k enthält. Die experimentell gewonnenen Dipolkurven (vgl. Abb. 1 mit y und x als Koordinaten) werden durch den Verlauf dieser Kurven wegen nicht genügender Berücksichtigung des Lösungsmitteleinflusses und der Biegsamkeit der Kette zwar nicht besonders gut, aber doch so hinreichend wiedergegeben, daß sie eine *Abschätzung* der zunächst wichtigen Größe $b\,\mu_0 = \mu_a \cdot \sin\psi = \mu_{OH} \sin\varphi$ ermöglichen[8]. Sie stellt nämlich die Projektion des Dipolmomentes auf die Achse des Ketten-Übermoleküls dar. Mit gerechtfertigt erscheinenden Werten für den R-O-H-Valenzwinkel φ kann man dann auch zu einer Abschätzung des Bindungsmomentes der OH-Gruppe μ_{OH} in der Assoziationskette gelangen. Die Genauigkeit der Abschätzung wird unten an Hand der Messungen gezeigt.

Bei Kenntnis von k (s. u.) läßt sich der Parameter a am besten aus den Molenbrüchen des Minimums und des Schnittpunktes mit der Abszisse abschätzen [wegen der Vernachlässigung von Gl. (5) und (6) ist a^2 nicht streng gleich $1/b^2 - 1$), während zur Abschätzung von b sich der Minimumswert und das Steigungsmaß beim Schnittpunkt und beim Wendepunkt eignen dürften. Schließlich gestatten noch die Koordinaten des Endpunktes der Kurve ($x_e = 1$) eine Abschätzung, wenn, wie hier bei stark assoziierenden Stoffen ($k \gg 1$), k nach anderen (nämlich spektroskopischen Methoden) gewonnen werden kann.

B. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 1 bringt die Dipolmomente von Methanol, Äthanol, *n*-Butanol und *n*-Octanol in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei 20° C. Die Berechnung der Momente erfolgte dabei ausschließlich nach der Theorie von Onsager mit Hilfe von Gl. (1). Der allgemeine Charakter der Kurven ist bei allen vier Alkoholen gleich: Man findet ein schwaches Minimum bei kleinen Konzentrationen und einen asymptotisch der Horizontalen sich nähernden Auslauf bei großen Konzentrationen. Der Einfluß der Konstitution der Alkohole ist in der Vertiefung und Verbreiterung der Minima mit wachsender Kohlenwasserstoff-Kettenlänge zu erkennen. Das Maximum, das bei der Auswertung nach Debye-Clausius-Mosotti bei mittleren Konzentrationen erscheinen würde, und an das in der Literatur allerlei theoretische Spekulationen geknüpft wurden[9], tritt hier nicht auf und dürfte somit nicht reell sein.

Im einzelnen erhält man nach den Formeln für diese Alkohole:

$b\,\mu_0$ berechnet aus	Methanol	Äthanol	*n*-Butanol	*n*-Octanol
Minimum	~ 0,35	~ 0,43	~ 0,47	~ 0,42
Schnittpunkt	~ 0,83	~ 0,86	~ 1,02	~ 1,04
Wendepunkt	~ 0,86	~ 0,98	~ 1,08	~ 0,92
Endpunkt	~ 0,84	~ 0,95	~ 1,23	(2,9)
N_0	56	47	46	45
a	~ 2,6 ± 0,5	~ 2,7 ± 0,5	~ 3,1 ± 0,6	~ 3,6 ± 0,7

Tab. 1. Parameter zur Abschätzung des OH-Bindungsmomentes.

[6] Vgl. z. B. das röntgenographisch ermittelte Modell der Alkoholkette bei Jagodzinsky, Z. Naturforschg. **2a**, 465 [1947].

[7] Vernachlässigt wurde ein kleines additives Glied:

$$\left(\mu_0^2 - \mu_a^2\right)\frac{(f-1)^2}{f^2(2f-1)} \approx \frac{\left(\mu_0^2 - \mu_a^2\right)}{12}.$$

[8] Über die Begründung dieser Beziehung s. Anm. 3.

[9] S. z. B. Dunken, Judenberg u. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 43 [1941].

Zur Berechnung der Tab. 1 wurden die mittleren Assoziationskonstanten k nach spektroskopischen Messungen der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen der Arbeit von E. G. Hoffmann[10] entnommen. Da dort nur bis zum Molenbruch $x = 0{,}2$ gemessen wurde, mußten für $x = 1$ die Hoffmannschen Kurven graphisch über die restlichen $^4/_5$ des Konzentrationsbereiches bis zum reinen Alkohol extrapoliert werden, so daß die berechneten Werte nur als Abschätzung der Größenordnung zu bewerten sind. Unter diesen

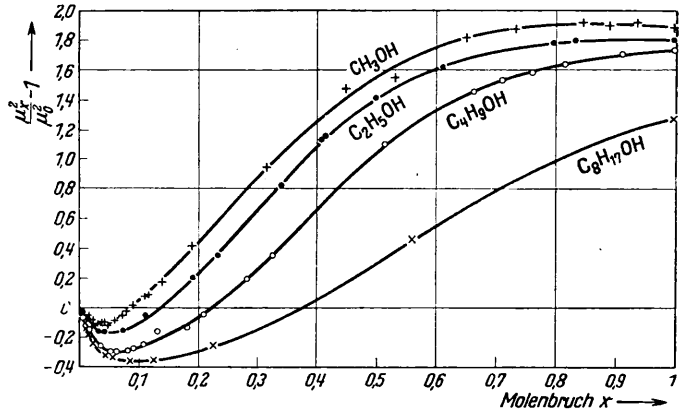


Abb. 1. Dipolmoment von Alkoholen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20 ° C nach Onsager. Methanol $\mu_0 = 1{,}69$ D; Äthanol $\mu_0 = 1{,}73$ D; n-Butanol $\mu_0 = 1{,}79_5$ D; n-Octanol $\mu_0 = 1{,}80$ D.

Umständen ist die Übereinstimmung recht gut, wenn auch das Minimum stets kleinere b-Werte liefert.

μ_{OH} (assoziiert)	Methanol	Äthanol	n-Butanol	n-Octanol
Obere Grenze	1,0 D	1,14 D	1,25 D	1,25 D

Tab. 2. Oberer Grenzwert des OH-Bindungsmomentes im Assoziat.

Nimmt man für den R-O-H-Valenzwinkel φ die in der Literatur[11] als gesichert geltenden Grenzwerte zwischen 90 ° und 120 ° an, so erhält man mit $\sin\varphi = 0{,}86$ nach

$$b\,\mu_0 = \mu_a \sin\psi = \mu_{OH} \sin\varphi$$

und Tab. 1 für das OH-Bindungsmoment in der Assoziationskette den *oberen* Grenzwert (Tab. 2). Die spektroskopischen Methoden[12] liefern hier für μ_{OH} beim nichtassoziierten Phenol einen Wert von etwa 1,3 D bei einem Gesamtmoment von 1,40. Das Gesamtmoment von Alkoholen beträgt etwa 1,7 D, so daß das OH-Bindungsmoment eines freien Alkoholmoleküls etwa 1,5 D betragen dürfte.

Wir erhalten also aus den Messungen in Verbindung mit unserer physikalisch begründeten Modellvorstellung das wichtige Ergebnis:

Das Moment eines Alkoholmoleküls (und Phenols) wird durch die Assoziation verkleinert, d. h. das Bindungsmoment der OH-Gruppe in der Kette dürfte nicht viel mehr als halb so groß wie das Moment beim freien Einzelmolekül sein.

Dies steht im Einklang mit den ultrarotspektroskopischen Beobachtungen an der OH-Bande: Die Intensität der Assoziationsbande (pro Mol), die ebenfalls als (relatives) Maß für das Bindungsmoment gelten kann, ist etwa um den gleichen Betrag kleiner als die Intensität der „scharfen" Einerbande. Daß die Frequenzverschiebung nach längeren Wellen bei der Assoziation eine Lockerung der Bindung und eine Aufweitung der Kernabstände anzeigt, ist in diesem Zusammenhang nicht entscheidend[13], da bei der Assoziation auch zugleich die Elektronenhülle der Hydroxylgruppe stark beansprucht wird und die UR-*Frequenz* nichts über den Schwerpunkt der negativen Ladung aussagt; vielmehr zeigten schon unsere früheren Bestimmungen des Bindungsmomentes ein starkes (exponentielles) Sinken des Momentes mit Kernabstandsvergrößerung[14].

Weitere Ergebnisse der Dipolmessungen an Alkoholen und Phenolen bringen die Abb. 2 bis 6 und die Tab. 3 und 4. Hier kann jedoch wegen fehlender quantitativer spektroskopischer Messungen nicht mehr wie vorher nach Art der Tab. 1

[10] E. G. Hoffmann, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 179 [1943].

[11] H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 140, Springer, Berlin 1934, und B. Eistert, Chemismus und Konstitution, S. 58, 63, Stuttgart 1948.

[12] F. Oswald, Diss. Freiburg i. Br. 1949.

[13] Z. B. G. Briegleb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 40 [1944]; M. Davies, Annu. Rep. chem. Soc. **43**, 5—30 [1946]; B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948.

[14] H. Kempter u. R. Mecke, Z. Naturforschg. **2a**, 549 [1947] u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1948].

Tab. 3. Dipolmomente und Moleküldaten der vermessenen Verbindungen.

Stoff	Formel	Lösungsmittel	Dichte [g cm $^{-3}$]	Mol-Volumen [cm^3]	P_e [cm^3]	P_a [cm^3]	n^2_∞	ε_A	μ_0 nach Onsager berechnet	μ_1 nach Onsager berechnet	μ_1/μ_0	μ_0 aus der Literatur (nach Debye berechnet)
a) Alkohole:												
Methanol 20°C	CH_3OH	CCl_4	0,7923	40,44	7,8	0,8	1,817	32,2	1,69	2,87	1,70	1,65 in Benzol
Aethanol 20°C	C_2H_5OH	„	0,7892	58,38	12,6	1,0	1,912	24,1	1,73	2,89	1,67	1,68 in Benzol
n-Butanol 20°C	C_4H_9OH	„	0,8098	91,53	21,7	2,0	2,046	17,85	$1,79_5$	2,98	1,66	1,66 in Benzol
40°	„	„	0,7944	93,31	21,7	2,0	2,019	15,20	$1,79_5$	2,87	1,60	
40°	„	C_6H_{12}	0,7944	93,31	21,7	2,0	2,019	15,20	1,58	2,87	1,82	
20°	„	C_6H_6	0,8098	91,53	21,7	2,0	2,046	17,85	1,71	2,98	1,74	
n-Octanol 20°	$C_8H_{17}OH$	CCl_4	0,827	157,46	39,7	4,0	2,150	9,746	1,80	2,71	1,51	1,66 in Benzol
b) Phenole (alle 20°):												
Phenol	C_6H_5OH	CCl_4	1,0765	87,42	26,8	2,2	2,489	13,4	1,40	2,21	1,58	1,40 im Gaszustand
p-Kresol	$C_6H_4(OH)\cdot CH_3$	„	1,0347	104,50	31,1	3,1	2,461	12,6	1,43	2,35	1,65	1,57 in Benzol
o-Kresol	$C_6H_4(OH)\cdot CH_3$	„	1,0482	103,16	31,1	3,1	2,485	6,886	1,29	1,60	1,24	1,41 in Benzol
o-Chlor-phenol	$C_6H_4(OH)\cdot Cl$	„	1,2510	102,77	31,7	3,2	2,541	6,255	1,00	1,46	1,46	1,15 in CCl_4 1,33 in Benzol 2,11 in Dioxan
o-Oxy-acetophenon	$C_6H_4(OH)\cdot COCH_3$	„	1,131	120,37	35,6	3,6	2,448	18,04	2,86	3,10	1,08	3,16 in Benzol 3,23 in Dioxan
Guajakol	$C_6H_4(OH)\cdot OCH_3$	„	1,129	109,98	32,8	3,3	2,463	11,796	2,35	2,33	0,99	2,41 in Benzol 2,41 in Dioxan
Salicylaldehyd	$C_6H_4(OH)\cdot CHO$	„	1,178	103,61	31,1	3,1	2,480	17,44	2,78	2,80	1,01	2,88 in Benzol 2,99 in Dioxan
Salicylsäuremethylester	$C_6H_4(OH)\cdot COOCH_3$	„	1,1843	128,46	37,3	3,7	2,405	9,437	2,40	2,23	0,93	2,41 in Benzol
o-Nitro-phenol	$C_6H_4(OH)\cdot NO_2$	„	1,311	106,1	32,0	3,2	2,493	(fest)	3,01	—	—	3,10 in Benzol
c)												
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	„	1,204	102,3	30,56	3,1	2,468	33,69	3,84	3,97	1,03	3,95 in Benzol
Benzaldehyd	C_6H_5CHO	„	1,050	101,1	29,63	3,0	2,427	17,00	2,89	2,77	0,96	2,75 in Benzol
d) Lösungsmittel:												
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4(20°C)		1,59388	96,51	25,8	2,4	2,2363	2,2363	—	—	—	—
	(40°C)		1,55513	98,92	25,8	2,4	2,1981	2,1981	—	—	—	—
Cyclohexan	C_6H_{12}(40°C)		0,7605	110,7	26,6	0,7	1,9903	1,9903	—	—	—	—
Benzol	C_6H_6(20°C)		0,8786	88,8	25,1	1,5	2,2825	2,2825	—	—	—	—

Erläuterungen: Die *Dichte* der Stoffe wurde dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans und Lax entnommen, aus Dichte und Molekulargewicht der reinen Stoffe das *Molvolumen* berechnet. Die *Verschiebungspolarisation* $P_e + P_a$ wurde aus den Atomrefraktionen für unendlich lange Wellen berechnet ($P_a = 10\%$ von P_e), sofern sie nicht bei O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation, Hb. d. chem. Physik, Bd. VI, 1, anders angegeben ist. Bei den unpolaren Lösungsmitteln wurde $\varepsilon = n^2$ gesetzt und daraus $P_e + P_a$ berechnet. Der *Brechungsindex* n^2_∞ wurde aus $P_e + P_a$ berechnet. Die *Dielektrizitätskonstante* ε_A der reinen Stoffe ist von uns gemessen. μ_0 ist das Dipolmoment bei unendlicher Verdünnung, μ_1 ist das Dipolmoment des reinen Stoffes. Das Verhältnis beider kann als Maß der „Assoziationsstärke" gewertet werden (vorletzte Spalte).

und 2 ausgewertet werden[15]. Wir beschränken uns deshalb auf eine qualitative Diskussion dieser Messungen.

C. Diskussion

1. Temperaturerhöhung (Abb. 2) läßt das Minimum breiter und gleichzeitig weniger tief werden. Das mittlere Moment μ_x beim reinen Stoff wird durch die Temperaturerhöhung kleiner. Da die Temperaturerhöhung eine Verringerung der Assoziation verursacht, war eine Abflachung und Verbreiterung des Minimums zu erwarten (Verkleinerung von k). Die Bedeutung des Schnittpunkts der Isothermen wurde bereits früher[16] erläutert.

2. Lösungsmitteleinfluß (Abb. 3). Der Energiebetrag, der bei einer Temperaturerhöhung von 20° auf 40° C der Lösung zur Entassoziation zugeführt wird, scheint recht genau der Differenz der Wechselwirkungsenergien der Lösungsmittel Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff mit *n*-Butanol zu entsprechen. Die stark entassoziierende Wirkung von Benzol auf *n*-Butanol geht aus Abb. 3 ebenfalls hervor. Sie steht ganz im Einklang mit den spektroskopischen Befunden, die auf eine „Mischassoziation" mit dem Benzol hindeuten (Verlagerung und Verbreiterung der „scharfen" OH-Bande). Offensichtlich liegt hier ein sog. π-Komplex[17] mit dem Benzol vor, wie er be-

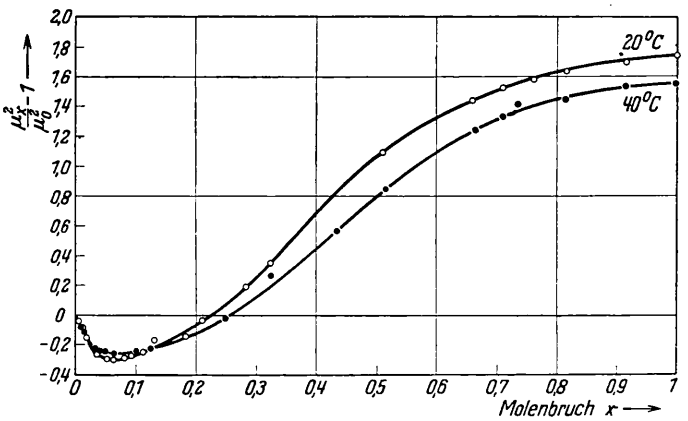


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes. *n*-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° und bei 40°; $\mu_0 = 1{,}79_5$ D nach Onsager bei 20° und 40° C.

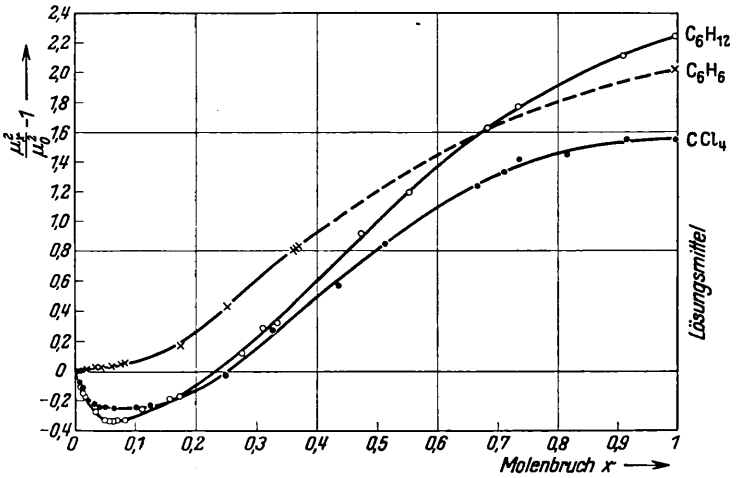


Abb. 3a. Lösungsmitteleinfluß auf das Dipolmoment von *n*-Butanol. *n*-Butanol in Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff bei 40° C, in Benzol bei 20° C. μ_0 von *n*-Butanol in Cyclohexan 1,58 D, in Tetrachlorkohlenstoff $1{,}79_5$ D, in Benzol 1,71 D.

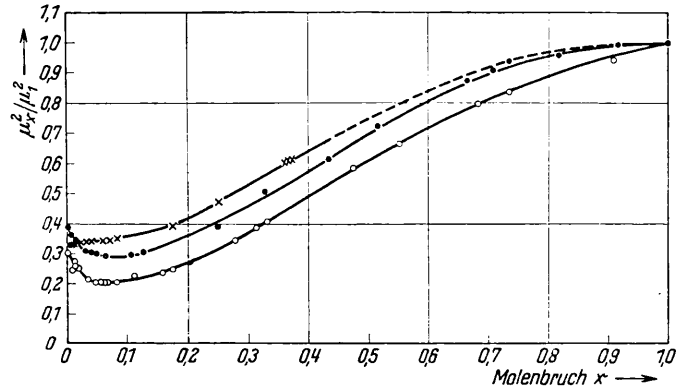


Abb. 3b. Lösungsmitteleinfluß auf das Dipolmoment von *n*-Butanol. Relative Dipolmomente, bezogen auf μ_1, das Moment des reinen Butanols. $\mu_1 = 2{,}87$ D bei 40° C, $\mu_1 = 2{,}98$ D bei 20° C; *n*-Butanol in Cyclohexan •—• und Tetrachlorkohlenstoff •—• bei 40° C, in Benzol x—x bei 20° C.

[15] Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, wie notwendig neue Messungen der mittleren Zähligkeit im ganzen Konzentrationsbereich sind. Kryoskopische Messungen sind nur bei kleinen Konzentrationen möglich und zudem an den Gefrierpunkt des Lösungsmittels gebunden. Auch spektroskop. Messungen gehen nur bis zum Molenbruch x_A.

[16] Vgl. Anm. 3.

[17] Vgl. B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948, S. 269.

x_A	ε_{AB}	x_A	ε_{AB}	x_A	ε_{AB}
CH_3OH in CCl_4, 20°C		C_2H_5OH in CCl_4, 20°C		C_4H_9OH in CCl_4, 20°C	
1, —	32,2	1, —	24,10	1, —	17,85
0,96129	31,26	0,83239	18,415	0,91593	16,188
0,93376	28,12	0,79742	17,277	0,81513	14,175
0,88994	25,41	0,61129	11,978	0,7607	13,046
0,84522	23,35	0,49866	8,825	0,7093	12,017
0,73143	17,982	0,41339	6,748	0,6668	11,045
0,65495	14,762	0,40619	6,6062	0,5144	7,781
0,52995	10,382	0,33863	5,2602	0,32519	4,2591
0,44682	8,343	0,23203	3,6479	0,28214	3,7359
0,31423	5,0745	0,18848	3,1659	0,20828	3,0669
0,18795	3,3074	0,11098	2,6267	0,18284	2,8867
0,13750	2,8408	0,07045	2,4483	0,13026	2,6798
0,11559	2,6981	0,04189	2,3593	0,11057	2,5681
0,11060	2,6749	0,03222	2,3312	0,09099	2,4942
0,08880	2,5551	0,02340	2,3080	0,08090	2,4611
0,07842	2,5031	0,01362	2,2804	0,06221	2,4061
0,07213	2,4735	0,01095	2,2719	0,05289	2,3801
0,05911	2,4205	0,00424	2,2505	0,03359	2,3325
0,04702	2,3741	0	2,2363	0,01598	2,2890
0,04218	2,3640			S: 0,008292	2,2661
0,04085	2,3594			S: 0,003379	2,2490
0,03507	2,3405			0	2,2363
0,02476	2,3106				
0,01820	2,2922			(S = Schwerpunkt von je 10 Meßpunkten)	
0,01191	2,2739				
0,00778	2,2611				
0,00548	2,2540				
0,00328	2,2465				
0	2,2363				
C_4H_9OH in C_6H_6, 20°C		C_4H_9OH in CCl_4, 40°C		$C_8H_{17}OH$ in CCl_4, 20°C	
1, —	17,85	1, —	15,20	1, —	9,746
0,36982	5,4256	0,91593	13,953	0,56403	5,2408
0,36549	5,3632	0,81513	12,097	0,22559	2,8642
0,36027	5,2888	0,73388	10,910	0,12461	2,5419
0,25176	3,8573	0,70932	10,229	0,08666	2,4507
0,17516	3,1432	0,66679	9,3715	0,05720	2,3825
0,082423	2,6279	0,51436	6,5555	0,04397	2,3521
0,072905	2,5827	0,43467	5,1891	0,02227	2,3034
0,060188	2,5265	0,32519	3,9109	0,01516	2,2858
0,041753	2,4502	0,24948	3,1540	0,007606	2,2636
0,034656	2,4212	0,12576	2,5515	0,004405	2,2526
0,019597	2,3592	0,10254	2,4773	0,003037	2,2476
0,011112	2,3249	0,06351	2,3678	0,002351	2,2452
0,008907	2,3160	0,04810	2,3275	0,001595	2,2426
0,007298	2,3099	0,03954	2,3042	0,000754	2,2395
0,006876	2,3090	0,03171	2,2842	0	2,2363
0	2,2825	0,01116	2,2327		
		0,006777	2,2199		
		0	2,1981		
o-$C_6H_4(OH)\cdot COCH_3$ in CCl_4, 20°		*o*-$C_6H_4(OH)\cdot COOCH_3$ in CCl_4, 20°C		*o*-$C_6H_4(OH)\cdot OCH_3$ in CCl_4, 20°C	
1, —	18,04	1, —	9,437	1, —	11,796
0,24903	5,8182	0,59749	6,914	0,53356	8,240
0,09062	3,4329	0,45625	5,9086	0,40521	5,930
0,06286	3,0295	0,32571	4,9050	0,22257	4,039
0,04823	2,8440	0,23557	4,1266	0,08784	2,9349
0,02535	2,5398	0,13804	3,3300	0,04095	2,5554
0,009628	2,3474	0,05278	2,6537	0,02741	2,4509
0,006863	2,3163	0,02636	2,4459	0,01326	2,3382
0,005412	2,2982	0,01449	2,3505	0,00701	2,2903
0,004995	2,2926	0,003337	2,2632	0,00354	2,2629
0,002644	2,2678	0	2,2363	0,00338	2,2622
0	2,2363			0	2,2363

Tab. 4. Tabelle aller unmittelbaren Meßwerte: DK ε_{AB} der Lösungen und Molenbrüche x_A der gelösten Alkohole und Phenole.

x_A	ε_{AB}	x_A	ε_{AB}	x_A	ε_{AB}
C_4H_9OH in C_6H_{12}, 40°C		*o*-$C_6H_4(OH)\cdot Cl$ in CCl_4, 20°C		*o*-$C_6H_4(OH)\cdot CHO$ in CCl_4, 20°C	
1, —	15,20	1, —	6,255	1, —	17,44
0,90862	13,087	0,74069	4,8580	0,55215	9,5044
0,73402	9,503	0,761	4,87	0,30723	6,0518
0,68349	8,490	0,66505	4,6289	0,30263	5,9095
0,55138	6,118	0,84984	3,7776	0,18236	4,3846
0,47387	4,946	0,28587	2,9929	0,09763	3,3507
0,33110	3,2535	0,14771	2,5676	0,09756	3,3366
0,31378	3,1450	0,10810	2,4705	0,08017	3,1350
0,27749	2,8639	0,08682	2,4175	0,05328	2,8223
0,17422	2,3675	0,07585	2,3832	0,03634	2,6321
0,15923	2,3207	0,04242	2,3119	0,03572	2,6282
0,11075	2,2001	0,03437	2,2995	0,02040	2,4577
0,08165	2,1283	0,02955	2,2887	0,01393	2,3858
0,06450	2,0984	0,01391	2,2599	0,01299	2,3774
0,06178	2,0923	0,01380	2,2603	0,01158	2,3608
0,05645	2,0847	0,006348	2,2471	0,00627	2,3037
0,04991	2,0734	0,006223	2,2467	0,00378	2,2768
0,03486	2,0519	0,003557	2,2424	0,00299	2,2682
0,01610	2,0230	0,002851	2,2411	0,00281	2,2665
0,01224	2,0154	0,002663	2,2409	0	2,2363
0,01139	2,0149	0	2,2363		
0,00810	2,0056				
0	1,9903				
o-$C_6H_4(OH)\cdot CH_3$ in CCl_4, 20°C		*p*-$C_6H_4(OH)\cdot CH_3$ in CCl_4, 20°C		C_6H_5OH in C_6H_5Cl, 20°C	
1, —	6,886	1, —	12,51	1, —	13,4
0,82246	5,6154	0,65444	8,1947	0,5055	8,2464
0,58709	4,3343	0,40807	5,0382	0,4898	7,8731
0,48179	3,8574	0,31997	4,1416	0,3589	6,9349
0,42863	3,6650	0,17248	2,9627	0,2461	6,3552
0,21097	2,8119	0,09598	2,5799	0,1375	5,9344
0,17476	2,7142	0,03978	2,3614	0,10594	5,8487
0,10759	2,5112	0,01697	2,2881	0,08652	5,8032
0,07228	2,4246	0,008433	2,2624	0,06623	5,7572
0,04240	2,3438	0,007617	2,2588	0,04766	5,7313
0,03166	2,3149	0,006521	2,2559	0,03618	5,7238
0,00998	2,2614	0,004468	2,2507	0,03580	5,7194
0,00614	2,2512	0,004187	2,2485	0,02771	5,7133
0	2,2363	0	2,2363	0	5,6866
C_6H_5CHO in CCl_4, 20°C		$C_6H_5NO_2$ in CCl_4, 20°C		*o*-$C_6H_4(OH)\cdot NO_2$ in CCl_4, 20°C	
1, —	17,0	1, —	33,69	0,510	9,50
0,62793	11,08	0,71706	23,1035	0,473	8,95
0,41676	7,8859	0,23575	7,9962	0,4295	8,253
0,21765	5,0602	0,11522	4,8182	0,3577	7,262
0,09690	3,4148	0,03817	3,0278	0,2820	6,075
0,05108	2,8398	0,01866	2,6179	0,1491	4,219
0,02716	2,5575	0,00820	2,4025	0,1364	4,070
0,01925	2,4638	0	2,2363	0,12918	3,905
0	2,2363			0,08880	3,392
				0,04109	2,7571
				0,02664	2,5759
				0,01819	2,4686
				0,01006	2,3633
				0,00375	2,2826
				0,00276	2,2716
				0,00205	2,2623
				0	2,2363

Tab. 4 (Fortsetzung).

Lösungsmittel		ε_B	μ_0 nach Onsager	μ_0 nach Debye	$\Delta\mu_0$	
Gas	—	1	1,40	1,40	0	
Cyclohexan	C_6H_{12}	2,0192	1,32	1,39	+ 0,07	unpolare Lösungsmittel
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6424	1,38	1,36	— 0,02	unpolare Lösungsmittel
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	2,2363	1,40	1,45	+ 0,05	unpolare Lösungsmittel
Tetrachloräthylen	C_2Cl_4	2,2910	1,37	1,38	+ 0,01	unpolare Lösungsmittel
Trichloräthylen	C_2HCl_3	3,432	1,41	1,31	— 0,10	polare Lösungsmittel
Chloroform	$CHCl_3$	4,822	1,44	1,20	— 0,24	polare Lösungsmittel
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	5,688	1,45	1,17	— 0,28	polare Lösungsmittel
Benzol	C_6H_6	2,2825	1,45	1,52	+ 0,07	Mischassoziation
Cyclohexen	C_6H_{10}	2,222	1,79	1,83	+ 0,04	Mischassoziation
1.4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	2,233	1,92	1,90	— 0,02	Mischassoziation
Diäthyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,327	2,29	2,04	— 0,25	Mischassoziation

Tab. 5. Dipolmomente von Phenol bei unendlicher Verdünnung in polaren und unpolaren Lösungsmitteln (20 °C).

sonders deutlich beim Cyclohexen[18] in Erscheinung tritt.

3. Das Dipolmoment von monosubstituierten Phenolen (Abb. 4). Der Übergang von reiner Kettenassoziation über *zwischenmolekulare* Wasserstoffbrücken zu nichtassoziierenden Stoffen mit *innermolekularen* Brücken wird hier im Konzentrationsverlauf des Momentwertes deutlich vor Augen geführt.

p-Kresol assoziiert nach übereinstimmenden kryoskopischen[19] und spektroskopischen[20] Zähligkeitsmessungen wie Phenol stark über zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken. Auch sein dielektrisches Verhalten ist dem des Phenols[21] äußerst ähnlich. Der starke Anstieg der Kurve kann daher nur durch Assoziation erklärt werden. Bei Guajakol und *o*-Oxy-acetophenon dagegen weicht das Moment im ganzen Konzentrationsbereich höchstens um 5—8% vom Moment in unendlicher Verdünnung ab, ein Beweis dafür, daß bei diesen Stoffen die Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Keto- bzw. Äther-Sauerstoff eine sehr feste innere Wasserstoffbrücke bildet, die eine Assoziation mit Nachbarmolekülen verhindert, ganz in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund, der die „scharfe" OH-Bande auch in verdünnter Lösung verschwinden läßt und nur die sehr stark verbreiterte Assoziationsbande zeigt[22]. Die OH-Gruppe ist also durch innere H-Brücken festgelegt. Eine Zwischenstellung nimmt *o*-Kresol und *o*-Chlor-phenol ein. Bei beiden Substanzen ist die Assoziation im Vergleich zu Phenol und *p*-Kresol behindert. Daß die Behinderung auf verschiedenen Effekten beruht, scheint sich auch in der Verschiedenartigkeit der Dipolkurven anzudeuten. Bei *o*-Kresol beruht die verringerte Assoziation wohl vor allem auf einer rein sterischen Abschirmung der Hydroxylgruppe, während bei *o*-Chlor-phenol eine auch spektroskopisch nachgewiesene innere Wasserstoffbrücke vorliegt. Diese hindert das *o*-Chlor-phenol-Molekül aber durchaus noch nicht an der Wechselwirkung mit seiner Umgebung (Abb. 4). Dasselbe zeigen auch Dipolmessungen von Anzilotti und Curran[23]. Sie finden nämlich für das Dipolmoment von *o*-Chlor-phenol in Tetrachlorkohlenstoff $\mu = 1{,}07$ D, in Benzol $\mu = 1.24$ D und in Dioxan $\mu = 2{,}03$ D (für unendliche Verdünnung umgerechnet nach Onsager).

Wir haben noch drei weitere *o*-substituierte Phenole vermessen, um bei ihnen die „Stärke" der inneren Wasserstoffbrücke festzustellen: Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester und *o*-Nitrophenol (Abb. 5). Auch bei diesen stark polaren Stoffen liegt die Konzentrationsabhängigkeit des Momentes unter 8%. Das bedeutet, daß sie praktisch überhaupt nicht assoziiert sind. In Übereinstimmung damit findet C. Curran[24] für Guajakol und Salicylaldehyd sowohl in Benzol als auch in Dioxan dieselben Momente. Würden diese drei Stoffe zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen betätigen, so würde das Dipolmoment (wie bei *o*-Chlor-phenol) in Dioxan erhöht sein.

[18] W. Lüttke u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 241 [1949].
[19] Zitate s. H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 98 [1943].
[20] S. Anm. 18.
[21] Die Dipolkurven des Phenols s. Anm. 3.
[22] S. Anm. 18.
[23] Anzilotti u. Curran, J. Amer. chem. Soc. **65**, 607 [1943].
[24] C. Curran, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1835 [1945].

4. Momente nichtassoziierender Stoffe (Abb. 6). Zum Vergleich wurden noch Nitrobenzol und Benzaldehyd vermessen, die nicht über Wasserstoffbrücken assoziieren können. Tatsächlich zeigen diese beiden Stoffe, wie die durch starke innere Wasserstoffbrücken an der Assoziation verhinderten Phenole, das gleiche Verhalten einer nur sehr geringen Konzentrationsabhängigkeit. Sie dürfte letztlich auf die durch die Onsagersche Formel noch nicht vollständig kompensierten Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß aus dem Verlauf der Polarisation von Nitrobenzol, Ketonen und Aldehyden in der Auswertung nach Debye vielfach auf eine tatsächliche Assoziation dieser Stoffe geschlossen wurde[25]. Man findet nämlich bei der Auswertung nach Debye bei diesen Stoffen einen starken Abfall des Dipolmomentes mit zunehmender Konzentration (bei Nitrobenzol um 70%!) und erklärte das durch antiparallele Zusammenlagerung der Molekül-Dipole zu Quadrupolen.

Ein erneuter Beweis für die Richtigkeit des Onsagerschen Ansatzes liegt darin, daß wir auch bei den reinen, nicht gelösten und daher stark polaren Stoffen, wie Nitrobenzol und Benzaldehyd, bei der Auswertung nach Onsager auf mindestens 10% genau das Dipolmoment des freien Moleküls in unpolaren indifferenten Lösungsmitteln erhalten. Ebenso erhält man bei Verwendung polarer Lösungsmittel, z. B. Chlorbenzol, im Gegensatz zu Debye die entsprechend richtigen Momentwerte, sofern nicht das Lösungsmittel B Mischassoziate mit dem gelösten Stoff A bildet (z. B. Dioxan, Cyclohexen, s. Tab. 5). Infolgedessen *liegt bei Nitrobenzol keine Assoziation vor*, die über die von Onsager angenommene Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinausgeht.

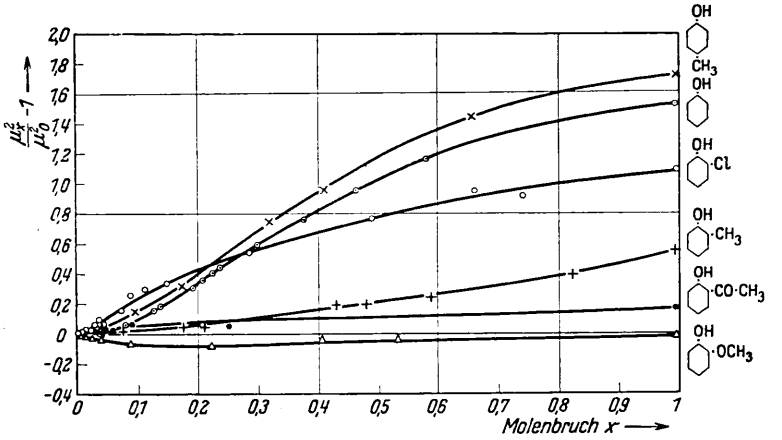


Abb. 4. Dipolmoment und Übergang von äußerer Wasserstoffbrücke (Assoziation) zu innerer Wasserstoffbrücke (keine Assoziation). Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, 20 °C. *p*-Kresol $\mu_0 = 1{,}43$ D, Phenol $\mu_0 = 1{,}40$ D, *o*-Chlor-phenol $\mu_0 = 1{,}00$ D, *o*-Kresol $\mu_0 = 1{,}29$ D, *o*-Oxy-acetophenon $\mu_0 = 2{,}86$ D, Guajakol $\mu_0 = 2{,}35$ D.

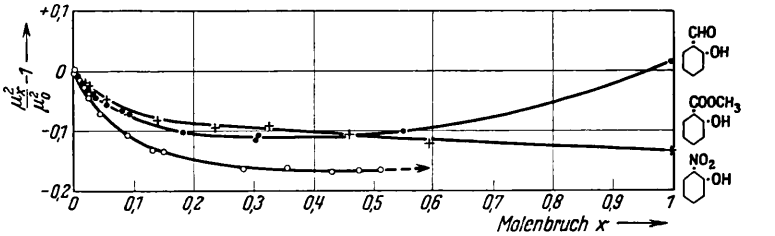


Abb. 5. Dipolmoment von Stoffen mit starker innerer Wasserstoffbrücke. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, 20 °C. *o*-Nitro-phenol $\mu_0 = 3{,}01$ D, Salicylaldehyd $\mu_0 = 2{,}78$ D, Salicylsäuremethylester $\mu_0 = 2{,}40$ D. Ordinatenmaßstab 4-fach gegen Abb. 1 bis 4.

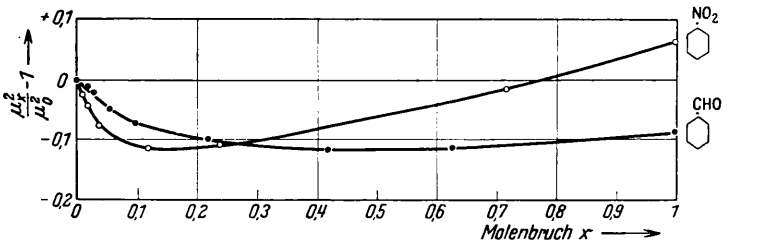


Abb. 6. Dipolmoment von Nitrobenzol und Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff bei 20 °C. Nitrobenzol $\mu_0 = 3{,}84$ D, Benzaldehyd $\mu_0 = 2{,}89$ D. Ordinatenmaßstab 4-fach gegen Abb. 1 bis 4.

Abschließend läßt sich also sagen, daß die nach der Onsagerschen Gl. (1) ausgewerteten DK-Messungen einen Assoziationszustand des gelösten Stoffes auch in feineren Zügen wiederzugeben vermögen, ein für die Prüfung derartiger spezifischer Wechselwirkung wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen.

[25] W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. 2 [1941], S. 218 ff.; dort weitere Zitate.

[26] R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 40 [1948].

Liste der chemischen Substanzen; ihre Herkunft und Reinigung

p-Kresol, rein, von Schering u. Kahlbaum, Berlin; es wurde zweimal im Vakuum dest.; die völlig farblose Mittelfraktion wurde unmittelbar vor jeder Einwaage nochmal destilliert.

In gleicher Weise wurden behandelt:

o-Chlor-phenol, rein, von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

o-Kresol, von I. D. Riedel und de Haen, Berlin.

Guajakol, krist., von E. Merck, Darmstadt.

o-Nitro-phenol, von B. Siegfried A.G. Zofingen, wurde mit Wasserdampf dest., im Vakuumexsiccator getrocknet und aus trockenem CS_2 umkrist., Schmp. 41,5 °C.

Salicylsäuremethylester, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum dest., der letzte Mittellauf ohne weitere Dest. für die ganze Meßserie verwendet.

Salicylaldehyd, rein, von Ciba A.G., Basel, stand wegen zeitbedingter Schwierigkeiten nur in geringer Menge zur Verfügung und wurde deshalb nicht weiter gereinigt.

o-Oxy-acetophenon, ein Praktikantenpräparat, das uns von Hrn. Dr. W. Happe, Univ. Tübingen, frdl. zur Verfügung gestellt wurde.

Benzaldehyd, techn., von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum unter Stickstoff dest., der letzte Mittellauf wurde für eine Meßserie verwendet.

Nitrobenzol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde zweimal im Vakuum destilliert.

Methanol, von Degussa, Konstanz, wurde zweimal über eine lange Kolonne dest., über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.

Äthanol, techn., wurde über gebranntem Kalk und Natrium vorgetrocknet, abdest. und in der Umlauf-Trocken-Destillieranlage nach Schupp[26] (im folgenden kurz „Umlauf" genannt) über gebranntem Kalk destilliert.

n-Butanol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde über wenig Natrium getrocknet und destilliert.

n-Octanol primär, reinst, von Schering A.G. Berlin, wurde über wenig Natrium destilliert.

Benzol, „kristallisierbar, thiophenfrei" von Merck, Darmstadt, wurde über Natrium im „Umlauf" getrocknet und destilliert.

Tetrachlorkohlenstoff, von Farbwerke Höchst a. M., wurde dreimal über eine lange Kolonne dest., bis nach ultrarotspektroskopischen Reinheitsprüfungen die Verunreinigungen an Chloroform und Trichloräthylen weniger als 0,02 ‰ betrugen, dann im „Umlauf" über P_2O_5 getrocknet und destilliert.

Cyclohexan, von I.G. Farben, Ludwigshafen, stand mehrere Monate über $H_2SO_4 + 20\,\%\ SO_3$, wurde mit NaOH und H_2O gewaschen und über Natrium im „Umlauf" getrocknet und destilliert.

Über das anodische Verhalten des Eisens in Schwefelsäure

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells

Von Ulrich Frohwalt Franck

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 378—391 [1949]; eingegangen am 12. Mai 1949)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den elektrochemischen Vorgängen der anodischen Passivierung und der Aktivierung des Eisens in Schwefelsäure. Auf Grund von Messungen der Passivierungszeit in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte und von der Elektrolytströmung wird eine Deutung des Passivierungsmechanismus vorgeschlagen. — Hinsichtlich der Aktivierung verhält sich das anodisch passivierte Eisen ganz ähnlich wie das durch Salpetersäure passivierte Eisen des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells. Insbesondere zeigen die Messungen, daß das System Eisen in Schwefelsäure ein verhältnismäßig einfaches erregbares System darstellt, dessen „Rheobase" unmittelbar durch die Stärke des anodischen Polarisationsstromes gegeben ist. — Es wird ferner gezeigt, daß die Abhängigkeit der Aktivierungszeit von der kathodischen Stromdichte durch dieselbe Gleichung beschrieben werden kann, wie sie von H. A. Blair auf Grund von Messungen am lebenden Nerven aufgestellt worden ist. — Im Vergleich zu dem Nerven und dem Ostwald-Lillieschen Modell gibt das hier untersuchte System nur einen Teil der Irritabilitätserscheinung wieder, und zwar nur die Erregungsauslösung und -ausbreitung, nicht aber die Vorgänge, die mit der Regenerierung des Systems zu erneuter Reizbarkeit nach der Erregung zusammenhängen. So gibt es hier naturgemäß keine „Refraktarität" und offenbar auch praktisch keine „Akkommodation". Diese Umstände bieten zusammen mit der einfachen Wählbarkeit der Rheobase wesentliche experimentelle Vorteile in allen den Fällen, wo der Mechanismus der Erregungsauslösung und -ausbreitung für sich allein studiert werden soll.

Die vorliegende Arbeit ist durch Fragestellungen, die das Ostwald-Lilliesche Modell der Nervenleitung betreffen, veranlaßt worden[1—4]. Dieses Modell beruht auf einer Analogie zwischen den Aktivierungsvorgängen an passiven Eisendrähten in konzentrierter Salpetersäure und der Erregung bzw. der Erregungsleitung am lebenden Nerven.

[1] H. L. Heathcote, Z. physik. Chem. **37**, 387 [1901]; J. Soc. chem. Ind. **26**, 899 [1907].

[2] R. S. Lillie, Science [New York] **48**, 51 [1918]; J. gen. Physiol. **3**, 107 [1920], **7**, 423 [1925], **13**, 1 [1929], **14**, 340 [1931], **19**, 109 [1935/36].

[3] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 147 [1941]; H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ebenda **47**, 441, 536 [1941]; K. F. Bonhoeffer u. W. Renneberg, Z. physik. Chem. **118**, 389 [1941]; K. F. Bonhoeffer, Naturwiss. **31**, 270 [1943]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 24 [1948]; K. F. Bonhoeffer, E. Brauer u. G. Langhammer, ebenda **52**, 29 [1948]; K. F. Bonhoeffer, V. Haase u. G. Langhammer, ebenda **52**, 60 [1948]; K. F. Bonhoeffer u. G. Langhammer, ebenda **52**, 69 [1948].

[4] J. H. Bartlett, Trans. electrochem. Soc. **87**, 521 [1945].

Liste der chemischen Substanzen; ihre Herkunft und Reinigung

p-Kresol, rein, von Schering u. Kahlbaum, Berlin; es wurde zweimal im Vakuum dest.; die völlig farblose Mittelfraktion wurde unmittelbar vor jeder Einwaage nochmal destilliert.

In gleicher Weise wurden behandelt:

o-Chlor-phenol, rein, von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

o-Kresol, von I. D. Riedel und de Haen, Berlin.

Guajakol, krist., von E. Merck, Darmstadt.

o-Nitro-phenol, von B. Siegfried A.G. Zofingen, wurde mit Wasserdampf dest., im Vakuumexsiccator getrocknet und aus trockenem CS_2 umkrist., Schmp. 41,5 °C.

Salicylsäuremethylester, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum dest., der letzte Mittellauf ohne weitere Dest. für die ganze Meßserie verwendet.

Salicylaldehyd, rein, von Ciba A.G., Basel, stand wegen zeitbedingter Schwierigkeiten nur in geringer Menge zur Verfügung und wurde deshalb nicht weiter gereinigt.

o-Oxy-acetophenon, ein Praktikantenpräparat, das uns von Hrn. Dr. W. Happe, Univ. Tübingen, frdl. zur Verfügung gestellt wurde.

Benzaldehyd, techn., von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum unter Stickstoff dest., der letzte Mittellauf wurde für eine Meßserie verwendet.

Nitrobenzol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde zweimal im Vakuum destilliert.

Methanol, von Degussa, Konstanz, wurde zweimal über eine lange Kolonne dest., über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.

Äthanol, techn., wurde über gebranntem Kalk und Natrium vorgetrocknet, abdest. und in der Umlauf-Trocken-Destillieranlage nach Schupp[26] (im folgenden kurz „Umlauf" genannt) über gebranntem Kalk destilliert.

n-Butanol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde über wenig Natrium getrocknet und destilliert.

n-Octanol primär, reinst, von Schering A.G. Berlin, wurde über wenig Natrium destilliert.

Benzol, „kristallisierbar, thiophenfrei" von Merck, Darmstadt, wurde über Natrium im „Umlauf" getrocknet und destilliert.

Tetrachlorkohlenstoff, von Farbwerke Höchst a. M., wurde dreimal über eine lange Kolonne dest., bis nach ultrarotspektroskopischen Reinheitsprüfungen die Verunreinigungen an Chloroform und Trichloräthylen weniger als 0,02 ‰ betrugen, dann im „Umlauf" über P_2O_5 getrocknet und destilliert.

Cyclohexan, von I.G. Farben, Ludwigshafen, stand mehrere Monate über $H_2SO_4 + 20\,\%\ SO_3$, wurde mit NaOH und H_2O gewaschen und über Natrium im „Umlauf" getrocknet und destilliert.

Über das anodische Verhalten des Eisens in Schwefelsäure

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells

Von Ulrich Frohwalt Franck

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 378—391 [1949]; eingegangen am 12. Mai 1949)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den elektrochemischen Vorgängen der anodischen Passivierung und der Aktivierung des Eisens in Schwefelsäure. Auf Grund von Messungen der Passivierungszeit in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte und von der Elektrolytströmung wird eine Deutung des Passivierungsmechanismus vorgeschlagen. — Hinsichtlich der Aktivierung verhält sich das anodisch passivierte Eisen ganz ähnlich wie das durch Salpetersäure passivierte Eisen des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells. Insbesondere zeigen die Messungen, daß das System Eisen in Schwefelsäure ein verhältnismäßig einfaches erregbares System darstellt, dessen „Rheobase" unmittelbar durch die Stärke des anodischen Polarisationsstromes gegeben ist. — Es wird ferner gezeigt, daß die Abhängigkeit der Aktivierungszeit von der kathodischen Stromdichte durch dieselbe Gleichung beschrieben werden kann, wie sie von H. A. Blair auf Grund von Messungen am lebenden Nerven aufgestellt worden ist. — Im Vergleich zu dem Nerven und dem Ostwald-Lillieschen Modell gibt das hier untersuchte System nur einen Teil der Irritabilitätserscheinung wieder, und zwar nur die Erregungsauslösung und -ausbreitung, nicht aber die Vorgänge, die mit der Regenerierung des Systems zu erneuter Reizbarkeit nach der Erregung zusammenhängen. So gibt es hier naturgemäß keine „Refraktarität" und offenbar auch praktisch keine „Akkommodation". Diese Umstände bieten zusammen mit der einfachen Wählbarkeit der Rheobase wesentliche experimentelle Vorteile in allen den Fällen, wo der Mechanismus der Erregungsauslösung und -ausbreitung für sich allein studiert werden soll.

Die vorliegende Arbeit ist durch Fragestellungen, die das Ostwald-Lilliesche Modell der Nervenleitung betreffen, veranlaßt worden[1—4]. Dieses Modell beruht auf einer Analogie zwischen den Aktivierungsvorgängen an passiven Eisendrähten in konzentrierter Salpetersäure und der Erregung bzw. der Erregungsleitung am lebenden Nerven.

[1] H. L. Heathcote, Z. physik. Chem. **37**, 387 [1901]; J. Soc. chem. Ind. **26**, 899 [1907].

[2] R. S. Lillie, Science [New York] **48**, 51 [1918]; J. gen. Physiol. **3**, 107 [1920], **7**, 423 [1925], **13**, 1 [1929], **14**, 340 [1931], **19**, 109 [1935/36].

[3] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 147 [1941]; H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ebenda **47**, 441, 536 [1941]; K. F. Bonhoeffer u. W. Renneberg, Z. physik. Chem. **118**, 389 [1941]; K. F. Bonhoeffer, Naturwiss. **31**, 270 [1943]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 24 [1948]; K. F. Bonhoeffer, E. Brauer u. G. Langhammer, ebenda **52**, 29 [1948]; K. F. Bonhoeffer, V. Haase u. G. Langhammer, ebenda **52**, 60 [1948]; K. F. Bonhoeffer u. G. Langhammer, ebenda **52**, 69 [1948].

[4] J. H. Bartlett, Trans. electrochem. Soc. **87**, 521 [1945].

Obwohl das Modellsystem Eisen in Salpetersäure in reaktionskinetischer Hinsicht gegenüber dem Nerven sehr einfach erscheinen mag, so erweist es sich bei eingehenderer Untersuchung doch als recht kompliziert. Es erschien daher wünschenswert, zur Ergänzung das System Eisen in Schwefelsäure zu untersuchen. Es ist ohne weiteres verständlich, daß mit dem Ersatz der Salpetersäure durch einen Elektrolyten, der nicht die passivierende Wirkung der Salpetersäure besitzt, die Modelleigenschaften zum Teil verloren gehen. Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, daß das Schwefelsäuresystem in mancher Beziehung einfacher ist und zur Aufklärung des Salpetersäuresystems beitragen kann.

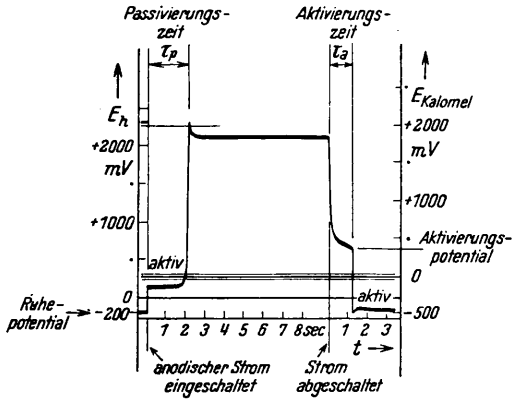


Abb. 1. Das Potential einer Eisenelektrode bei anodischer Passivierung und anschließender Aktivierung durch Wiederabschalten des Stromes. Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4; Strömung: 50 cm/sec; Elektrode: technisches Eisenblech mit etwa 0,1 % C-Gehalt; Stromdichte: 1,75 A/cm².

Es ist zweckmäßig, den Einzelheiten eine orientierende Darstellung des Potentialverhaltens des Eisens bei der Passivierung und Aktivierung voranzustellen. Abb. 1 zeigt eine Registrierkurve, die den zeitlichen Verlauf des Eisenpotentials wiedergibt, der auftritt, wenn das Eisen durch Einschalten eines anodischen Stromes passiv wird und sich beim darauffolgenden Ausschalten wieder aktiviert. Die Form der Kurve zeigt folgende allgemeine Befunde:

1. Das Eisen ist im stromlosen Zustand normalerweise aktiv, d. h. es löst sich in der Schwefelsäure auf und zeigt ein dementsprechend niedriges Potential ($E_H = -0{,}2$ Volt in luftgesättigter 1-*n*. Schwefelsäure). Bei hinreichend starker anodischer Polarisation geht es in den passiven Zustand über. Sein Potential liegt dann je nach der Stromdichte 1 bis 2 Volt höher. Wird der Strom ausgeschaltet, so aktiviert sich das Eisen wieder und das Potential kehrt zum ursprünglichen Wert zurück.
2. Beide Zustände, der Passiv- wie der Aktivzustand, stellen sich nicht momentan mit dem Ein- und Ausschalten des Stromes ein, sondern sie benötigen hierzu bestimmte Zeitspannen: die Vorgänge der Passivierung und Aktivierung sind also ausgesprochene Zeitphänomene.
3. Die Verschiedenartigkeit der Übergangskurven zwischen den beiden Zuständen, je nachdem von welchem man ausgeht, deutet darauf hin, daß es sich hier nicht um zwei gleichartige Vorgänge handelt, von denen der eine die Umkehrung des anderen darstellt, wie es etwa bei der Auf- und Entladung eines Kondensators der Fall ist. Die Unterschiedlichkeit zeigt sich u. a. darin, daß bei der Aktivierung ein deutlich ausgeprägtes „Aktivierungspotential" auftritt, das in der Passivierungskurve augenscheinlich kein Gegenstück hat.

Der hier angedeuteten phänomenologischen Einteilung entsprechend sollen im folgenden die Passivierung und die Aktivierung für sich getrennt behandelt werden.

A. Die anodische Passivierung des Eisens

1. Allgemeines

Vom Passivwerden des Eisens in Schwefelsäure wissen wir[5,6], daß der eigentlichen Passivierung stets ein anodischer Bedeckungsvorgang vorausgeht. Die dabei entstehende primäre Deckschicht ist offenbar nicht mit der Schicht identisch, die dem Eisen die charakteristischen Passiveigenschaften verleiht. Man kann das Entstehen der primären Schicht mit bloßem Auge an einer zunehmenden Dunkelfärbung der Eisenoberfläche beobachten. Ist das Eisen passiv geworden, so stößt die einsetzende Sauerstoffentwicklung in der Regel die primär gebildete Schicht wieder ab, und das Eisen wird metallisch blank. Die anfänglich entstehende Deckschicht drängt vermutlich den in der Elektrode fließenden Strom zunehmend auf

[5] W. J. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 401 [1924]; Wiener Mh. **48**, 559 [1927]; W. J. Müller u. O. Löwy, Wiener Mh. **49**, 47 [1928]; W. J. Müller u. W. Machu, Z. physik. Chem. **1931**, 687.

[6] W. J. Shutt u. A. Walton, Trans. Faraday Soc. **29**, 1209 [1933]; W. J. Shutt, ebenda **31**, 636 [1935].

immer engere Bezirke zusammen, so daß die dort herrschende Stromdichte entsprechend ansteigt. Gegen Ende des Bedeckungsvorganges werden dabei sehr hohe Werte erreicht, bei denen durch chemische Polarisation das Eisenpotential so hoch angehoben wird, daß der Übergang in den Passivzustand möglich wird. Für die Ausbildung der primären Deckschicht ist eine gewisse Strommenge it erforderlich. Dieser Umstand macht es verständlich, daß die Passivierung ein zeitgebundener und von der Stromstärke abhängiger Vorgang ist. Darüber hinaus beobachtet man noch eine ausgeprägte Abhängigkeit von dem Rühren des Elektrolyten, da die Deckschichtsubstanz im Elektrolyten bis zu einem bestimmten Grade löslich ist, der Lösungsvorgang aber durch das Rühren gesteigert wird und der Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht entgegenwirkt. Die Folge ist eine Verlängerung der Passivierungszeit.

Nachstehend soll kurz eine Apparatur geschildert werden, die den genannten Bedingungen weitgehend Rechnung trägt. Mit ihr wurden die Messungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

2. Apparatur zur Bestimmung der Passivierungszeit

W. J. Müller[5] und Mitarbb. haben ausführliche Untersuchungen über die Passivierungszeit an Eisen in Schwefelsäure bereits durchgeführt. Sie versuchten übersichtliche Verhältnisse an der Eisenelektrode zu schaffen, indem sie mit an Eisensulfat gesättigten und völlig ruhenden Elektrolyten arbeiteten (Methode der sog. „geschützten" Elektrode). Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Wie W. Nernst und E. S. Merriam[7] sowie E. Brunner[8] u. a. gezeigt haben, ist bei Anwendung hinreichender Rührintensität die Wechselwirkung zwischen Elektrode und dem umgebenden Elektrolyten nur vom Diffusionsgefälle einer

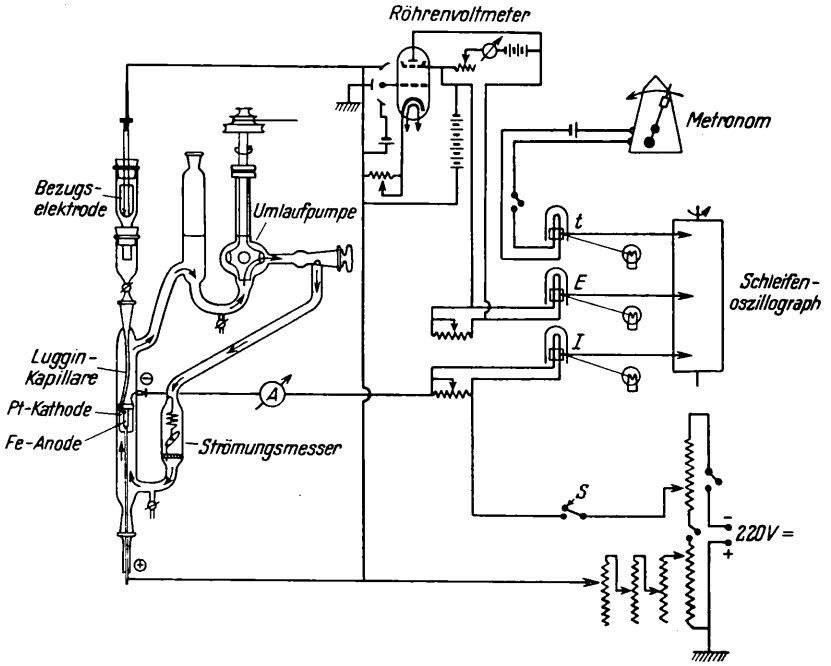


Abb. 2 Die Apparatur zur Messung von Passivierungszeiten.

dünnen, auf der Elektrodenoberfläche ruhend zu denkenden Schicht des Elektrolyten abhängig. Wird ganz gleichmäßig gerührt, so nimmt diese dünne Schicht jeweils eine bestimmte, konstante Dicke an. Läßt man also den Elektrolyten mit definierter Geschwindigkeit über die Elektrodenoberfläche strömen, so ist zu erwarten, daß an solchen „ungeschützten" Elektroden der Passivierungsvorgang unter verhältnismäßig einfachen Bedingungen studiert werden kann.

Die Eisenanode wurde hierzu fest in ein gleichmäßig kalibriertes „Strömungsrohr" eingesetzt, durch das der Elektrolyt mit konstanter Geschwindigkeit

[7] W. Nernst u. E. S. Merriam, Z. physik. Chem. **53**, 235 [1905].

[8] E. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 84 [1904].

hindurchströmte. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der verwandten Umlaufsapparatur. Zur Bewegung des Elektrolyten war in dem geschlossenen Stromkreis eine völlig aus Glas hergestellte Zentrifugalpumpe eingebaut. Ihre Leistung war hinreichend groß, sie betrug 3,6 *l*/min. Bei einem Querschnitt des Strömungsrohres von 1 cm² entsprach das einer Elektrolytgeschwindigkeit von 60 cm/sec, also der Rührintensität rasch rotierender Rührer üblicher Konstruktion. Wesentlich war bei der vorliegenden Anordnung die Messung und Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit. Hierzu wurde ein besonderer Strömungsmesser konstruiert und in den Elektrolytstromkreis eingebaut. Sein Meßprinzip beruht darauf, daß ein kleines, schräg in die Strömung gestelltes und an einer Glasfeder aufgehängtes Platinblech vom strömenden Elektrolyten je nach dessen Geschwindigkeit verschieden stark seitlich verschoben wird. Ein am unteren Ende des Platinbleches befestigter Zeiger spielt auf einer aus Platin gefertigten Skala. Der Strömungsmesser wurde für jeden verwandten Elektrolyten in einer besonderen Apparatur geeicht.

Die Elektrodenanordnung bestand aus einem zylindrisch zusammengebogenen Platinblech als Kathode, das gleichmäßig die von unten eingeführte Eisenanode umschloß. Von oben wurde eine Luggin-Kapillare eingeführt. Sie berührte mit ihrer Spitze die Eisenanode unterhalb des oberen Randes, damit der von unten nach oben strömende Elektrolyt möglichst wenig in seiner Bewegung im Elektrodenbereich gestört wurde. Die Kapillare war über ein Zwischengefäß, das das Eindringen von Chlorionen in den Elektrodenraum verhinderte, mit einer gesättigten Kalomelelektrode verbunden. Das auf diese bezogene Eisenpotential wurde im nahezu stromlosen Zustand über ein Röhrenpotentiometer hoher Ausgangsleistung (Steilheit der Röhre 15 mA/V) auf die Schleife eines Siemens-Schleifenoszillographen geleitet, deren Lichtmarkenausschläge photographisch registriert wurden. Gleichzeitig mit dem Potential wurden die Stromstärke und eine Zeitmarkierung registriert.

3. Die Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Stromdichte

Mit zunehmender Elektrodenbedeckung, wie sie während des Passivierungsvorganges vor sich geht, steigt der Übergangswiderstand zwischen der Eisenanode und dem Elektrolyten. Bei konstanter Badspannung würde daher die Stromstärke merklich absinken. Um dies zu vermeiden, wurde mit hohem Außenwiderstand im Hauptschluß und entsprechend hoher Gesamtspannung gearbeitet.

Die Stromdichteabhängigkeit der Passivierungszeit ist in Abb. 3 wiedergegeben. Daß es sich hier um eine einfache reziproke Beziehung zwischen beiden Variablen handelt, ergibt sich, wenn man an Stelle von τ_p den Kehrwert $1/\tau_p$ gegen I_p aufträgt (in der Abb. 3 gestrichelt gezeichnet), wobei sich sinngemäß eine Gerade ergibt. Diese Gerade läuft auffallenderweise nicht durch den Koordinatenanfang, sondern schneidet die I_p-Achse in einem Punkt I_0. Passivierung tritt also nur ein, wenn die Stromdichte größer als I_0 ist. In dem hier betrachteten Stromdichteintervall besteht zwischen τ_p und I_p die einfache Beziehung:

$$\tau_p = \frac{K}{I - I_0}, \qquad (1)$$

wobei K eine Konstante mit der Dimension Coulomb/cm² ist, die in 1-*n*. Schwefelsäure den

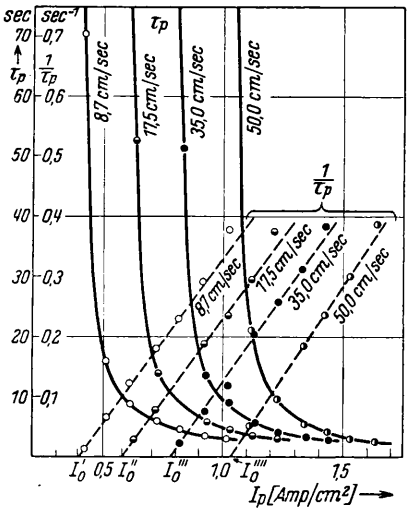


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Passivierungszeit τ_p von der Stromdichte, gemessen für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten. Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4; Elektrode: technisches Eisenblech mit etwa 0,1 % C-Gehalt.

Wert von 1,70—1,80 Coulomb/cm² besitzt. Eine entsprechende Gesetzmäßigkeit wurde für die Passivierung von Gold in Salzsäure von W. J. Shutt und H. Walton[9,10] aufgefunden und studiert. In einer der zitierten Arbeiten (Anm. 9b, S. 637) wird kurz darauf hingewiesen, daß auch für Eisen eine nahe Analogie zu den Ergebnissen bestehe, welche die Autoren für Gold in Salzsäure gefunden haben. Für den Stromdichtebereich von 0,4 bis 1,5 A/cm² bestätigen die vorliegenden Messungen diese Angabe. Jedoch stimmt der dort angegebene Proportionalitätsfaktor $K = 0{,}58$ Coulomb/cm² nicht mit

[9a] W. J. Shutt u. H. Walton, Trans. Faraday Soc. **28**, 740 [1932], **29**, 1209 [1933], **30**, 914 [1934].
[9b] W. J. Shutt, ebenda **31**, 636 [1935].
[10] G. Armstrong u. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **30**, 1173 [1934].

dem von mir wiederholt gemessenen und (unter den angewandten Versuchsbedingungen gleichmäßiger Elektrolytströmung) gut reproduzierbaren Wert von 1.7—1.8 überein. Offenbar wird bei Shutt und Walton viel intensiver gerührt.

Der Sinn der Gl. (1) ist vermutlich folgender: Durch die gleichmäßige und hinreichend intensive Elektrolytströmung in der Umgebung der Elektrode wird zunächst erreicht, daß für den Abtransport gelöster Deckschichtsubstanz nur das Diffusionsgefälle in der dünnen, von der Strömung nicht mitgerissenen Flüssigkeitsschicht maßgebend ist. Beachten wir ferner, daß sich auf der Elektrode nur dann Deckschichtsubstanz abscheidet, wenn in der Berührungsschicht des Elektrolyten Sättigung eingetreten ist. Nach Ablauf einer kurzen Sättigungszeit, die im Verhältnis zur gesamten Passivierungszeit nicht ins Gewicht fällt, findet eine Wegführung von Deckschichtsubstanz nur durch Diffusion auf dem definierten Weg statt. An diesen Verhältnissen ändert sich, sobald sie sich einmal eingestellt haben, nichts während der Dauer des Passivierungsvorganges. Es muß also die Ablösegeschwindigkeit unabhängig vom Grade und der Geschwindigkeit der Elektrodenbedeckung und damit von der angewandten Stromdichte sein.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Passivierung dann eintreten wird, wenn auf der Anode die Deckschicht eine bestimmte Dicke angenommen hat. Zu ihrer Bildung ist nach dem Faradayschen Gesetz eine bestimmte Strommenge it pro Flächeneinheit erforderlich. Um die Stromdichte i zu erhalten, die ausschließlich für die Bildung der Deckschicht notwendig ist, muß von der gemessenen Stromdichte der Betrag I_0, den die wegdiffundierende Substanzmenge bestreitet, abgezogen werden. Wir können dann sagen, daß das Produkt aus „reduzierter Stromdichte" und Passivierungszeit für den angegebenen Gültigkeitsbereich stets den gleichen Betrag hat:

$$(I - I_0)\,\tau_p = \text{Konst.}$$

Die Konstante bedeutet die Elektrizitätsmenge, die ohne Berücksichtigung der Ablösung zur Bildung der Deckschicht erforderlich ist, bei der Passivierung eintritt.

Für Eisen in 1-n. Schwefelsäure reicht der Gültigkeitsbereich, wie erwähnt, bis etwa $I_p = 1.5$ A/cm². Darüber hinaus treten Abweichungen in dem Sinne auf, daß das Produkt $(I - I_0)\,\tau_p$ kleiner wird. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß sich bei höherer Stromdichte die Natur der Deckschicht ändert, für die andere passivierende Eigenschaften und eine andere Löslichkeit angenommen werden müssen.

4. Die Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Strömungsgeschwindigkeit

Abb. 3 vereinigt die Messungen der τ_p/I_p-Abhängigkeit für 4 verschiedene Elektrolytströmungen. Man erkennt, wie mit steigender Geschwindigkeit der Wert I_0 immer größer wird; denn in dem Maße, wie die Diffusionsschicht dünner wird, nimmt die Ablösegeschwindigkeit und damit der Betrag der Strommenge zu, der zur Kompensation der abgelösten Substanzmenge zusätzlich aufgebracht werden muß.

5. Das Potential des Eisens während des Passivierungsvorganges

Es fällt auf, daß das Potential des Eisens sich während der Passivierungszeit nur sehr wenig ändert. Es verharrt bis kurz vor Eintritt der Passivierung nur wenig oberhalb des Aktivpotentials von -200 mV und geht dann in einer scharf gekrümmten Kurve auf das Potential des Passivzustandes ($E_h = 1700$ bis 2000 mV) über. Wir sahen dies bereits in Abb. 1. Es soll im folgenden versucht werden, eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben.

Die Deckschichtsubstanz besitzt, wie angenommen werden darf, einen im Verhältnis zum Elektrolyten hohen spezif. Widerstand. Die Stromleitung zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten wird deshalb im wesentlichen von den noch nicht bedeckten Stellen der Elektrode übernommen. Die Summe aller unbedeckten Flächenelemente sei mit „effektiver Fläche" (E_{eff}) bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Differenz der Anfangsfläche (F_0) und der jeweils bedeckten Fläche (F_x):

$$F_{\text{eff}} = F_0 - F_x . \qquad (2)$$

Der Betrag von F_x wächst bei konstanter Stromstärke linear mit der Zeit:

$$F_x = 1/K \cdot I^* t . \qquad (3)$$

Hierbei ist K die gleiche Konstante wie in (1) und I^* die dort eingeführte reduzierte Stromdichte

$(I - I_0)$. Für F_0 ergibt sich in entsprechender Weise:

$$F_0 = 1/K \cdot I^* \tau_p , \qquad (4)$$

da nach τ_p Sekunden die Bedeckung eben den Wert F_0 erreicht. Die lokale Stromdichte nach t Sekunden ist dann:

$$I_1 = \frac{I}{F_{eff}} = \frac{IK}{I^*(\tau_p - t)} . \qquad (5)$$

In Abb. 4a ist die lineare Abnahme der effektiven Fläche und im Vergleich dazu in Abb. 4b

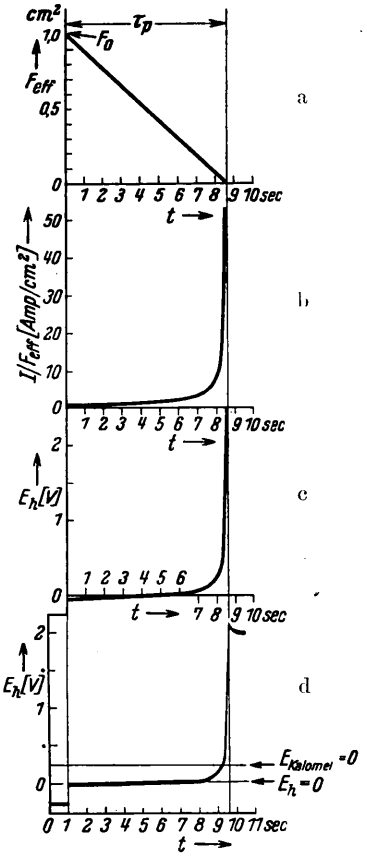


Abb. 4a. Die Änderung der effektiven Elektrodenoberfläche mit der Zeit (schematisch). $I = 0{,}6$ A/cm²; $F_0 = 1$ cm²; $\tau_p = 8{,}6$ sec; $F_{eff} = F_0 - F_x$.

Abb. 4b. Die Änderung der lokalen Stromdichte entsprechend der Abnahme von F_{eff} (aus Abb. 4a entnommen). $I_1 = \frac{I}{F'_{eff}} = \frac{I}{F_0 - F_x}$.

Abb. 4c. Die Änderung des Eisenpotentials, berechnet aus Abb. 4b und Abb. 5.

Abb. 4d. Oszillogramm des Eisenpotentials während des Passivierungsvorganges. $I_p = 0{,}6$ A/cm²; $F_0 = 1$ cm²; $\tau_p = 8{,}6$ sec; Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4; Strömung: 8,7 cm/sec; Elektrode: technisches Eisenblech (0,1% C); $T = 23°$.

der sich daraus ergebende zeitliche Verlauf der lokalen Stromdichte dargestellt. Man erkennt daraus, daß gegen Ende der Passivierungszeit die lokale Stromdichte steil ansteigt, wobei Werte von über 30—40 A/cm² unschwer erreicht werden. Solche Stromdichten bewirken an den betreffenden Stellen eine beträchtliche Polarisation des Eisens. Um beurteilen zu können, welche Potentiale dabei auftreten, wurde die Strom-Potentialkurve für hohe anodische Ströme aufgenommen. Die in Abb. 5 wiedergegebene Kurve konnte bis 16 A/cm² experimentell verfolgt werden. Weitere Steigerung der Stromdichte führte stets zu Lichtbogenbildung, da sich die Stromdichte durch den Bedeckungsvorgang nach dem Einschalten rasch noch weiter erhöht.

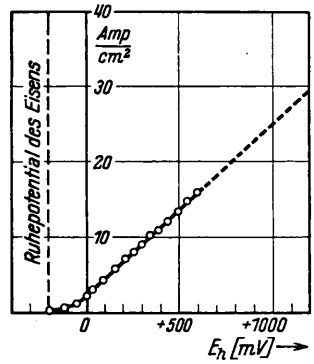


Abb. 5. Das Potential einer aktiven Eisenanode in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte. Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4; Elektrode: techn. Eisenblech (0,1% C).

Bemerkenswert ist, daß das Potential nahezu linear mit der Stromdichte ansteigt. Ob hier ähnliche Verhältnisse wie bei der von T. Erdez-Gruz und M. Volmer[11] untersuchten kathodischen Metallabscheidung vorliegen, bei der die Abscheidungsüberspannung linear infolge schichtweisen Auswachsens der gebildeten Keime mit der Stromdichte zunimmt, sei vorerst noch dahingestellt. Die bestehende Linearität sei hier nur festgestellt und zur Abschätzung der Stromdichte-Potential-Beziehung beim Passivierungsvorgang herangezogen.

Extrapoliert man die lineare Kurve der Abb. 5 in Richtung höherer Stromdichten, so sieht man, daß bereits bei 30—40 A/cm² die Polarisationsspannung Werte von über 1500 mV und damit das Abscheidungspotential des Sauerstoffs erreicht.

[11] T. Erdez-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 165 [1931].

Vermutlich ist die Bedingung für den Eintritt der Passivierung die Erzeugung einer Sauerstoffbelegung. Es muß hierzu das Potential des Eisens so hoch angehoben werden, daß die Hydroxylionenentladung die bei tiefer gelegenen Potentialen stattfindende Bildung von Ferro- und Ferriionen verdrängt.

Die Strom-Potential-Kurve der Abb. 5 erlaubt zusammen mit der Kurve der Abb. 4b eine Abschätzung des Potentialverlaufes während der Passivierungszeit. Er ist in Abb. 4c wiedergegeben. Um die Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Potentialkurven zu zeigen, ist in Abb. 4d eine solche beigefügt worden, die unter

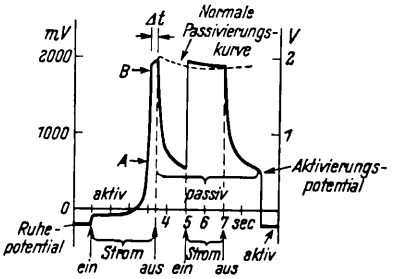


Abb. 6. Potential-Registrierkurve mit Stromunterbrechung bei + 1900 mV nach $\Delta t = 0{,}2$ sec. Es ist Passivierung eingetreten. Wiedereinschaltung des Stromes vor endgültigem Absinken auf das „Flade-Potential": Elektrode passiv, nach Passieren des „Flade-Potentials": Elektrode aktiv.

den gegebenen Bedingungen an Eisen in 1-*n*. Schwefelsäure mit einem Schleifenoszillographen aufgenommen wurde.

Von welcher Stelle der Potentialkurve ab ist nun das Eisen wirklich passiv? Es ist öfters behauptet worden, daß es ein definiertes „Passivierungspotential" gäbe, das überschritten werden müßte, damit Passivierung eintreten könne. Ein solches Potential läßt sich wohl formal aus der Stromspannungskurve herleiten, indem dort das Potential ermittelt wird, das der in Abschn. 3 beschriebenen Stromdichte I_0 entspricht; es hat dann aber nur den trivialen Sinn, daß es angibt, wo die Passivierungskurve bei minimaler Stromdichte beginnt, und bedeutet nicht, daß dort bereits auch der Passivzustand beginnt. Das Eisen ist vielmehr darüber hinaus noch durchaus aktiv[12]. Die Verhältnisse werden durch folgende Versuche noch deutlicher. Unterbricht man den Passivierungsstrom während des steilen Anstieges, so fällt das Potential momentan mit dem Ausschalten auf den ursprünglichen Wert des Aktivzustandes zurück, selbst wenn das Potential bereits sehr hohe Werte, z. B. 1900 mV, erreicht hat. Das Potential muß eine bestimmte Zeit (0.1 sec) in der Nähe des endgültigen Passivpotentials aufrecht erhalten worden sein, damit es bei Abschalten des Stromes nicht sofort auf das Aktivpotential, sondern, wie in Abb. 6, allmählich auf das später zu besprechende „Flade-Potential" fällt. Nur in diesem Falle wollen wir sagen, daß „Passivierung" eingetreten ist.

Zusammenfassend können wir auf Grund der vorliegenden Befunde etwa folgendes Bild vom Passivierungsvorgang entwerfen:

1. Durch den hinreichend starken Passivierungsstrom bedeckt sich das Eisen allmählich mit einer Deckschicht. (Diese ist nicht identisch mit der Schicht, die den eigentlichen Passivzustand bedingt.)
2. Mit zunehmender Bedeckung wird der Stromübertritt zwischen Elektrolyt und Elektrode auf immer engere Bereiche zusammengedrängt, wodurch die dort herrschende lokale Stromdichte entsprechend ansteigt.
3. Die Erhöhung der lokalen Stromdichte bedingt ihrerseits eine Zunahme der Polarisationsspannung, die bei nahezu völliger Elektrodenbedekkung schließlich so hohe Werte erreicht, daß eine Beladung der Eisenoberfläche mit Sauerstoff und damit Passivierung möglich wird.
4. Passivierung tritt zunächst nur an den restlichen unbedeckt gebliebenen Stellen der Elektrode ein, an denen sich die notwendige hohe Stromdichte ausgebildet hat. Die hier eingeleitete Passivierung muß sich noch über die gesamte Elektrodenoberfläche ausbreiten. Hierzu ist eine bestimmte Elektrizitätsmenge erforderlich. Es muß deshalb das erreichte hohe Potential eine gewisse Zeit (~ 0.1 sec) aufrecht erhalten bleiben, ehe die Passivierung vollständig ist.
5. Ist die Elektrode überall passiv geworden, so ist sie nunmehr frei von Lokalelementen. Der Passivzustand hat dadurch eine gewisse Stabilität gewonnen, die sich, wie im folgenden Abschnitt noch näher erläutert wird, darin äußert, daß der Passivzustand noch mit sehr geringen anodischen Strömen aufrecht erhalten werden kann und selbst bei völligem Abschalten noch einige Zeit bestehen bleibt.

[12] W. J. Müller u. K. Konopicky, Wiener Mh. **48**, 711 [1927].

B. Die Aktivierung des passiven Eisens in Schwefelsäure

Eine Eisenanode, die in Schwefelsäure durch anodischen Strom passiviert worden ist, bleibt auch dann noch passiv, wenn der anodische Strom unter den Wert I_0 vermindert wird, der zur Passivierung erforderlich gewesen ist. In reiner 1-*n*. Schwefelsäure z. B. kann man den Passivzustand noch mit Strömen, die weniger als $1^0/_{00}$ des Passivierungsstromes, also etwa 0,0001 A/cm², betragen, dauernd aufrecht erhalten. Schaltet man den anodischen Strom völlig ab, so tritt jedoch nach einiger Zeit, wie es die Abb. 1 bereits zeigte, die Aktivierung ein. Da im folgenden noch andere Möglichkeiten der Aktivierung unterschieden werden müssen, sei hierfür die Bezeichnung „Ausschaltaktivierung" verwendet.

1. Die Ausschaltaktivierung

Betrachten wir nochmals die Abb. 1: Der rechte absteigende Teil der Kurve stellt den Verlauf des Eisenpotentials während der Ausschaltaktivierung dar. Wie bereits erwähnt, fällt das Potential beim plötzlichen Abschalten des Stromes nicht momentan auf den Aktivwert ab, sondern durchläuft während der Aktivierungszeit eine ungefähr exponentiell abfallende Kurve, die bei einem bestimmten Potentialwert, dem sog. „Aktivierungspotential", sprungartig auf das Aktivpotential übergeht. Die Existenz eines reproduzierbaren Aktivierungspotentials ist seit den Untersuchungen von F. Flade[13] bekannt. Es wird deshalb gelegentlich auch als „Flade-Potential" bezeichnet. Die Dauer der Aktivierungszeit schwankt bei der Ausschaltaktivierung sehr stark und liefert keine reproduzierbaren Werte. Offenbar spielen hier Zufälligkeiten, wie z. B. die Gegenwart von legierten Fremdstoffen, in der Oberfläche des Eisens eine entscheidende Rolle, die experimentell nicht erfaßt werden können. Auf weitere Eigenschaften der Ausschaltaktivierung soll später bei der Diskussion des Aktivierungspotentials noch näher eingegangen werden.

2. Die kathodische Aktivierung

Im Ostwald-Lillieschen Nervenmodell entsprechen den elektrischen Nervenreizungen kathodische, aktivierend wirkende Stromstöße, die quantitativ von K. F. Bonhoeffer und Mitarbb.[3] untersucht worden sind. Es ist naheliegend, solche Reizversuche auch auf das System Eisen in Schwefelsäure zu übertragen. Beide Systeme unterscheiden sich darin, daß im ersten Falle das Eisen bereits im stromlosen Zustand passiv ist, während in Schwefelsäure der Passivzustand erst anodisch erzeugt und aufrecht erhalten werden muß. Die kathodischen Aktivierungsversuche können hier also nur an stromdurchflossenen Eisenanoden durchgeführt werden.

Durch kathodische Ströme, die dem anodischen Polarisationsstrom überlagert werden und diesen überkompensieren, läßt sich eine wesentlich raschere Aktivierung herbeiführen, als es bei der Ausschaltaktivierung der Fall ist. Je stärker der kathodische Strom ist, um so schneller führt er zur Aktivierung.

Für die Aktivierung des Eisens in Salpetersäure ist für hinreichend starke kathodische Ströme die Gültigkeit des it-Gesetzes von Beinert und Bonhoeffer[3] nachgewiesen worden. Es interessiert in diesem Zusammenhange, ob und in welchem Maße diese Gesetzmäßigkeit auch für die Aktivierung des Eisens in Schwefelsäure gilt.

Die apparative Anordnung, die zur Messung der kathodischen Aktivierungsdauer in Abhängigkeit von der Stromdichte verwendet wurde, war im Prinzip die gleiche, die in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Als Erweiterung trat noch ein Stromkreis hinzu, durch den über ein Thyratron-Stromtor kathodische Gleichstromimpulse der Eisenelektrode zugeführt wurden. Gesteuert wurde das Stromtor von einem Helmholtz-Pendel, mit dem Impulszeiten von der Größenordnung Millisekunden eingestellt werden konnten (vgl. hierzu H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer[3] sowie I. Wolfrom, Diss. Leipzig 1943). Es wurde auf diese Weise zu jeder eingestellten kathodischen Stromstärke der Minimalwert der Impulsdauer „t_a" ermittelt, bei der eben noch Aktivierung eintrat.

In der Abb. 7 ist die gefundene Abhängigkeit der Impulsdauer t_a von der kathodischen Stromdichte I^- dargestellt, gemessen für zwei verschiedene Werte der anodischen Vorpolarisierung I^+ (s. Tab. 1). Je nachdem, wie stark die Eisenanode vorpolarisiert wird, erhält man verschiedene Kurven, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Passivierungskurven der Abb. 3 aufweisen. Die Ähnlichkeit zeigt sich vor allem darin, daß auch für den Aktivierungsvorgang ein unterer Grenzwert existiert, unterhalb dessen keine Aktivierung mehr möglich ist.

Prüft man jedoch hier die Gültigkeit des it-Gesetzes, indem man wie in Abb. 3 die Kehrwerte

[13] F. Flade, Z. physik. Chem. **76**, 513 [1911].

$1/t_a$ in Abhängigkeit von I^- aufträgt, so ergeben sich nicht Geraden, sondern Kurven, die erst bei höheren Werten von I^- linear werden. Die dabei angestrebten Asymptoten laufen offenbar alle durch den Koordinatenanfang. Das it-Gesetz ist also auch hier, wie im System Eisen in Salpetersäure, nur bei Anwendung starker Aktivierungsströme erfüllt. Um zu zeigen, inwieweit sich beide Systeme analog verhalten, wurden in Abb. 8 die in

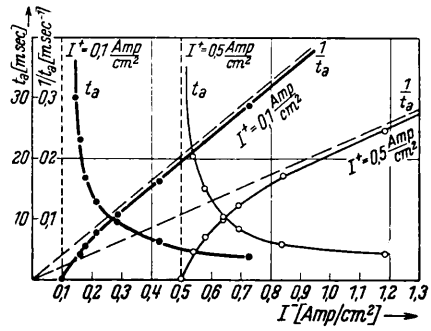


Abb. 7. Die Aktivierungszeit t_a in Abhängigkeit von der Stromdichte I^-, gemessen für zwei verschiedene anodische Polarisationsstromdichten I^+. Elektrolyt: 3,16-n. H_2SO_4; Elektrode: Eisendraht mit 0,25 % C.

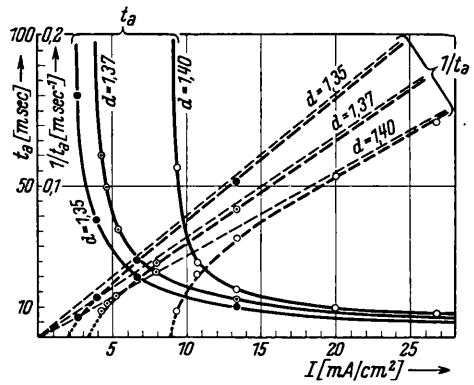


Abb. 8. Die Aktivierungszeit in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte für in Salpetersäure passiviertes Eisen (nach Messungen von H. Beinert und K. F. Bonhoeffer[3], S. 444).

der zitierten Arbeit von Beinert und Bonhoeffer an Eisen in Salpetersäure gemessenen Werte in einer der Abb. 7 entsprechenden Weise aufgetragen. Die nahe Verwandtschaft beider Kurvenbilder ist unverkennbar. Obwohl sich beide Systeme prinzipiell darin unterscheiden, daß die Passivität einmal durch Anlegen eines anodischen Stromes und das andere Mal durch die oxydierende Wirkung der konzentrierten Salpetersäure erzeugt

$I^+ \left[\frac{A}{cm^2}\right]$	$I^- \left[\frac{A}{cm^2}\right]$	t [msec]	$\log \frac{I^-}{I^- - I^+}$	$t/\log \frac{I^-}{I^- - I^+}$
0,1	0,1	∞	./.	./.
0,1	0,159	23,2	0,431	53,8
0,1	0,186	17,1	0,335	51,2
0,1	0,219	13,4	0,265	51,0
0,1	0,288	9,5	0,185	51,3
0,1	0,426	6,13	0,117	52,6
0,5	0,5	∞	./.	./.
0,5	0,533	18,8	1,208	15,5
0,5	0,640	9,8	0,659	14,9
0,5	0,695	8,2	0,551	14,8
0,5	0,845	5,8	0,390	14,9
0,5	1,180	3,8	0,240	15,8

Tab. 1. Meßwerte zu Abb. 7.

und aufrecht erhalten wird, verhalten sie sich hinsichtlich der kathodischen Aktivierung praktisch gleichartig. Es besteht offenbar bei diesem Vorgang eine gewisse Äquivalenz zwischen anodischer Polarisierung und der chemischen Wirkung der Salpetersäure. Bevor jedoch die Kurven der Abb. 7 und 8 eingehender diskutiert werden sollen, ist es notwendig, einiges über das Wesen der Aktivierung und des Aktivierungspotentials zu sagen.

3. Die Berührungsaktivierung

Berührt man eine passive Eisenelektrode mit einem elektrochemisch unedlen Metall, so tritt in der Regel Aktivierung ein. Dem Wesen nach gehört diese Art der Aktivierung zur kathodischen, da auch hier die Aktivierung durch kathodische Ströme, die an der Berührungsstelle auftreten, herbeigeführt wird. Für das Verständnis des Aktivierungsvorganges interessiert hier der besondere Fall, daß das Eisen selbst die Rolle des aktivierenden Metalls spielen kann, sobald es aktiv ist. Dieser Fall liegt auch dann vor, wenn das aktive Eisen nicht von außen herangeführt wird, sondern an irgend einer Stelle auf der passiven Oberfläche entsteht. Die Lokalströme, die zwischen aktiven und passiven Bereichen auftreten, führen, soweit sie hinreichend stark sind, zur spontanen Aktivierungsausbreitung, indem jede entstehende Aktivstelle von sich aus erneut zum Ausgangspunkt von Lokalströmen und damit zur weiteren Aktivierung des jeweilig angrenzenden Passivgebietes wird. Auf dieser Erscheinung, die auf dem Gebiet der Erregungsausbreitung am Nerven in der „Strömchentheorie" von

L. Hermann[14] ihr biologisches Gegenstück hat, beruht bekanntlich im wesentlichen das Ostwald-Lilliesche Nervenmodell.

Die Entscheidung, ob ein elektrischer Reiz zum Aktivierungserfolg führt oder nicht, hängt unmittelbar mit der Frage zusammen, wie groß ein aktiver Bereich in einer passiven Oberfläche sein muß, damit die spontane Aktivierungsausbreitung ausgelöst wird. Um einen experimentellen Anhalt für den Fall Eisen in Schwefelsäure zu erhalten, wurde folgender einfache Versuch durchgeführt:

Eine passive Eisenelektrode von bekannter (geometrischer) Oberfläche wurde mit einer bestimmten

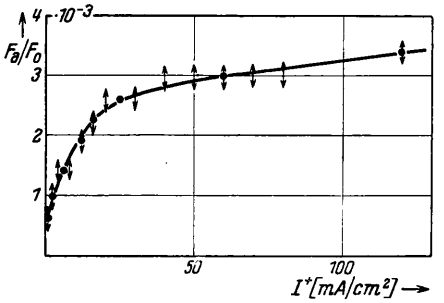


Abb. 9. Die für die Spontanaktivierung kritische Fläche in Abhängigkeit von der anodischen Polarisationsstromdichte. Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4; Elektrode: technisches Eisenblech. Die Pfeile deuten jeweils das Intervall an, das zwischen der Größe der eben aktivierenden und der eben noch nicht aktivierenden Berührungselektrode liegt, und in dem sich der kritische Wert F_k befinden muß.

anodischen Stromdichte polarisiert. „Reizt" man diese Elektrode nun durch Berühren mit einem kleinen aktiven Eisenstück, so hängt es von dessen Größe ab, ob die Elektrode aktiv wird oder nicht; denn im Berührungsmoment stellt das Eisenstück praktisch nichts anderes dar als einen aktiven Bereich in der passiven Oberfläche, in dieser Form jedoch mit dem Vorteil, daß man seine Größe beliebig vorgeben und vermessen kann. Indem man mit verschieden großen Berührungselektroden probiert, ob Aktivierung eintritt oder nicht, kann man leicht die kritische Flächengröße ermitteln, bei der die Lokalströme eben stark genug sind, um die Wirkung des anodischen Außenstromes zu überwinden und die Aktivierungsausbreitung auszulösen. Die Abb. 9 zeigt das Ergebnis einer solchen Meßreihe an einer Eisenelektrode von 25 cm² in 1-*n*. Schwefelsäure. Es wurden hierfür 12 verschiedene Tastelektroden von 1—12 mm² Oberfläche verwendet. Als Ordinate wurde das Flächenverhältnis zwischen passiver Elektrode und Reizelektrode gewählt. Bemerkenswert ist, bei wie kleinen Aktivflächen die Spontanaktivierung bereits beginnt. So setzt diese z. B. bei 2 mA/cm² anodischer Polarisierung ein, wenn der aktive Flächenanteil ein Tausendstel der passiven Fläche beträgt.

[14] L. Hermann, Handb. d. Physiol. II, 1. Teil, S. 194 [1879].

4. Das Aktivierungspotential

Passives Eisen hat bekanntlich ausgeprägten Edelmetallcharakter. In diesem Zustand ist es elektrochemisch praktisch unangreifbar. In gewissem Umfange kann es deshalb mit Platin verglichen werden. In Abb. 10 ist als Beispiel die

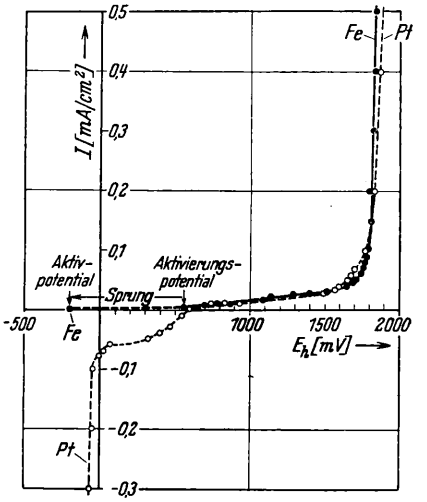


Abb. 10. Strom-Potential-Kurve für passives Eisen im Vergleich mit Platin. Elektrolyt: 1-*n*. H_2SO_4, lufthaltig; Elektroden: a) Eisendraht mit 0,34 % C, b) Platindraht, blank.

Strom-Potential-Kurve von blankem Platin im Vergleich mit passivem Eisen wiedergegeben; aus ihr geht hervor, daß das Eisen, solange es passiv ist, also das Aktivierungspotential E_a noch nicht unterschritten hat, nahezu die Strom-Potential-Kurve des Platins besitzt. Gleich diesem verhält es sich wie eine auf Sauerstoff ungefähr reversibel ansprechende Gaselektrode, so daß man in gewissem Umfange mit passivem Eisen reproduzierbare Redoxpotentiale messen kann[15]. Diese und andere Beobachtungen haben zu der Auffassung geführt, daß der Passivzustand vermutlich durch eine Sauerstoff- oder Oxydbelegung des Eisens bedingt ist. Offenbar stellt dann das Aktivierungspotential die untere Grenze dar, bis zu der das Eisen noch als Sauerstoffelektrode angesehen werden kann. Das angezeigte Potential würde dann der für das Einsetzen der Spontan-

[15] C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 30 [1921].

aktivierung charakteristischen Sauerstoffbelegung entsprechen. Das Aktivierungspotential müßte danach, entsprechend der Nernstschen Formel, gesetzmäßig von der OH-Ionenkonzentration und damit vom p_H-Wert des Elektrolyten abhängig und von der Art und Konzentration der übrigen Anionen unabhängig sein. Bereits Flade[13] hat in seiner grundlegenden Arbeit festgestellt, daß das Aktivierungspotential mit der Konzentration der Schwefelsäure ansteigt. Für die Prüfung der vermuteten p_H-Abhängigkeit reichen die Angaben Flades jedoch nicht aus. Es wurden deshalb Aktivierungspotentiale in Elektrolyten von verschiedenen p_H-Werten (0—4,0) und verschiedenen Anionen (Sulfat-, Nitrat-, Phosphationen) unter

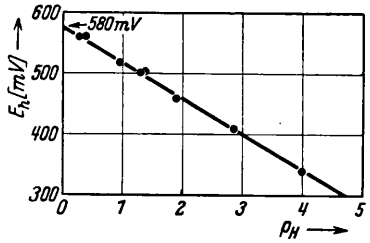


Abb. 11. Die Abhängigkeit des Aktivierungspotentials vom p_H-Wert. Elektrolyt: s. Tab. 2; Elektrode: Klaviersaitendraht. Die p_H-Werte wurden potentiometrisch mit Chinhydron bestimmt.

den Bedingungen der Ausschaltaktivierung gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 11 und in Tab. 2 zusammengestellt. Das Aktivierungspotential ändert sich also wie erwartet linear mit dem p_H-Wert gemäß der Gleichung:

$$E_a = E_a^0 - 0{,}058 \cdot p_H,$$

wobei E_a^0 das Aktivierungspotential für $p_H = 0$ bedeutet.* Gegen die Normalwasserstoffelektrode beträgt $E_a^0 = +580$ mV. Ein Einfluß der übrigen Anionen war nicht feststellbar.

Es erhebt sich nun die Frage, wie man sich das plötzliche Einsetzen der Spontanaktivierung im Aktivierungspotential vorstellen soll. Hierzu sei im folgenden die Voraussetzung gemacht, daß der Passivzustand des Eisens durch eine Oberflächenbelegung mit Sauerstoff verursacht wird.

* Es sei hier auf eine Arbeit von E. Müller u. V. Čupr[16] hingewiesen, in der eine entsprechende p_H-Abhängigkeit für das Aktivierungspotential des Chroms beschrieben wird.

[16] E. Müller u. V. Čupr, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 42 [1937].

p_H-Wert	Elektrolyt	Aktivierungspotential mV
0,31	1-*n*. H_2SO_4	560
0,41	0,5-*n*. HNO_3	560
0,96	1-*m*. H_3PO_4	520
1,31	0,05-*n*. HNO_3	500
1,37	0,1-*m*. $KHSO_4$/0,1-*m*- K_2SO_4 1:1	500
1,91	0,1-*m*. H_3PO_4	460
2,84	0,1-*m*. H_3PO_4/0,1-*m*. KH_2PO_4 1:2	410
4,02	0,1-*m*. H_3PO_4/0,1-*m*. KH_2PO_4 1:28	340

Tab. 2. Meßwerte zu Abb. 11.

auf die im Prinzip die Gesetze der Adsorption anwendbar sind.

Entsprechend der Langmuirschen Adsorptionsformel:

$$c = \frac{c_0\, bp}{1 + bp}$$

(c Oberflächenkonzentration, c_0 oberer Grenzwert von c bei völliger Bedeckung, b Konstante, wenn T = const., p Druck bzw. Konzentration des Sorbenden außerhalb der Oberfläche) können wir für den Flächenanteil der freien (aktiven) Stellen schreiben:

$$\frac{F_a}{F_0} = 1 - \frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + bp} \qquad (6)$$

(F_0 Gesamtfläche, F_a freie Fläche).

Nach p aufgelöst und für $F_a/F_p = \alpha$ gesetzt (F_p belegte Fläche), erhalten wir:

$$p = \frac{F_0 - F_a}{b\, F_a} = \frac{F_p}{b\, F_a} = \frac{1}{b\alpha}. \qquad (7)$$

Um einen Zusammenhang zwischen α und dem durch p bestimmten Elektrodenpotential zu finden, setzen wir für p den Wert $1/b\alpha$ in die Nernstsche Formel ein:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{b\alpha}$$

$$= E_0 - \frac{RT}{nF} \ln b - \frac{RT}{nF} \ln \alpha,$$

$$E = E^+ - 0{,}029 \log \alpha, \qquad (8)$$

$$\alpha = 10^{-\frac{E - E^+}{0{,}029}}, \qquad (9)$$

wobei E^+ das Potential bedeutet, bei dem die Oberfläche zu 50% bedeckt ist.

Es ergibt sich also, daß bei Änderung des Potentials um 29 mV das Verhältnis des aktiven

zum passiven Flächenanteil sich jedesmal um eine Zehnerpotenz ändert. Nehmen wir zur Abschätzung ferner an, daß die Lokalstromwirkung I_L in dem hier in Frage kommenden Größenbereich von $\alpha \sim 10^{-3}$ ungefähr proportional mit der Fläche der unbedeckten Stellen wächst, so finden wir entsprechend $I_L = k \cdot 10^{-\frac{E-E^+}{0{,}0\text{-}9}}$, daß auch die Lokalstromdichte pro 29 mV um eine Zehnerpotenz zu- oder abnimmt.

Der eigentlichen Aktivierung geht stets ein größerer Potentialabfall (vgl. Abb. 1) von meist über 1000 mV voraus. Die Abschätzung zeigt hier, daß die Lokalströme dabei erst unmittelbar vor Erreichen des Aktivierungspotentials merkbar in Erscheinung treten; so steigt z. B. die Lokalstromdichte innerhalb der letzten 58 mV des gesamten Spannungsabfalles von 1% auf 100% des kritischen Wertes, der die Spontanaktivierung auslöst.

Dieses Abschätzungsergebnis macht es verständlich, sofern die zugrunde gelegten Annahmen zu Recht bestehen, weshalb sich das Eisen oberhalb des Aktivierungspotentials praktisch so verhält, als wäre es völlig bedeckt, und weshalb die Aktivierung nahezu momentan bei einem bestimmten Potential einsetzt.

5. Über die Beziehung zwischen Aktivierungszeit und kathodischer Stromdichte

Wir fragen uns nun, wie der eigenartige Kurvenverlauf der Abb. 7 zustande kommt. An Hand eines einfachen Modells soll dies erläutert werden.

Der anodische Dauerstrom, mit dem der Passivzustand aufrechterhalten wird, polarisiert das Eisen zu einem bestimmten Grade. Es zeigt dabei ein von der Stromdichte abhängiges Potential, das im wesentlichen von der sich einstellenden Sauerstoffüberspannung bestimmt wird. Z. B. beträgt das Passivpotential des Eisens in 1-*n*. Schwefelsäure bei $I^+ = 100$ mA/cm² gegen die Normalwasserstoffelektrode + 1950 mV. Das Aktivierungspotential liegt dagegen bei dem wesentlich niedrigeren Wert von + 550 mV. Zur Aktivierung muß also das passive Eisen soweit depolarisiert werden, daß sein Potential bis auf den Wert des Aktivierungspotentials herabgedrückt wird. Hierzu ist jeweils eine bestimmte kathodische Elektrizitätsmenge erforderlich. In diesem Sinne kann man sagen, daß die polarisierte Elektrode hinsichtlich ihres unpolarisierten Zustandes eine bestimmte Elektrizitätsmenge in ihrer Doppelschicht, teils in stofflicher, teils in echter dielektrischer Form, speichert. Man kann deshalb, wie man es öfters bei ähnlichen Fragestellungen tut, eine polarisierbare Elektrode in einiger Annäherung als einen Kondensator auffassen. Der durch Ionenbildung bzw. -entladung und durch Wegführung von Elektrolyseprodukten bedingte ständige Ladungsverlust soll dabei in vereinfachender Weise durch den Entladungsstrom über einen Ohmschen Widerstand dargestellt werden. Der Ersatz der polarisierbaren Elektrode durch ein solches Modell enthält also die Annahme, daß die Polarisationsspannung und damit auch der Entladungsstrom linear mit der in der Doppelschicht gespeicherten Elektrizitätsmenge zunimmt. Wenn auch ein solch einfacher Zusammenhang nur sehr

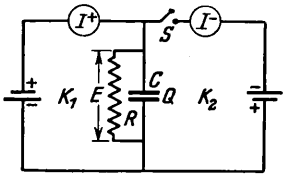


Abb. 12. Die Schaltung des Kondensatormodells.

bedingt für Elektronenvorgänge gültig ist, mag für die folgenden allgemeinen Betrachtungen dies zunächst als zutreffend angenommen werden.

Das vollständige Modell der anodisch polarisierten Eisenelektrode, die durch einen kathodischen Gegenstrom zeitweise depolarisiert werden soll, entspricht etwa dem in Abb. 12 angegebenen Schema. Hierbei ist: C die Kapazität, Q die Ladung und E die Spannung des Kondensators; I^+ ist der anodische Strom des Stromkreises K_1, I^- der kathodische Strom des Stromkreises K_2, der über den Schalter S zeitweise zugeschaltet werden kann, und R der Ohmsche Widerstand, über den sich der Kondensator entlädt.

Bei einer vorgegebenen anodischen Stromstärke I^+ lädt sich der Kondensator entsprechend dem längs R auftretenden Spannungsabfall E_0 auf und speichert dabei die Ladung $Q_0 = CE_0 = I^+RC$. Beim Einschalten von I^- entlädt sich der Kondensator, und zwar um so mehr und um so rascher, je größer I^- ist. Dem Depolarisationsvorgang, der das Eisenpotential auf den Wert des Aktivierungspotentials herabdrückt, entspricht im Modell eine Entladung des Kondensators von Q_0 auf einen Wert Q_a, der durch den Ladungszustand $Q_a = E_a C$ des Aktivierungspotentials bestimmt wird.

Für die Deutung der Aktivierungskurve der Abb. 7 soll die Funktion ermittelt werden, die zwischen den Größen I^+, I^- und der Aktivierungszeit t_a besteht. Die Bedeutung der dabei verwendeten Symbole ist folgende: Q Momentanladung der Kondensatorladung, I Momentanwert des Entladestromes, Q_0 Anfangs- bzw. „Ruheladung" des Kondensators bei vorgegebener anodischer Stromstärke I^+: $Q_0 = RC$, $Q_x = Q_0 - Q$ „Entladungsgrad" des Kondensators, Q_a Ladung des Kondensators bei Erreichen des Aktivierungspotentials E_a, I_a anodische Stromstärke, die dem Kondensator die Ladung Q erteilt, $Q_r = Q_0 - Q_a$ der dem Aktivierungspotential entsprechende Entladungsgrad, I_r kathodische Stromstärke, die den Entladungsgrad Q_r eben noch herbeizuführen vermag, $I_r = \frac{Q_0 - Q_a}{RC} = \frac{Q_r}{RC} I^+ - I_a$.

Für die zeitliche Änderung von Q_x beim Einschalten des kathodischen Stromes können wir schreiben

$$dQ_x/dt = I^- - I^+ + I, \tag{10}$$

oder wegen

$$I = Q/RC, \quad I^+ = Q_0/RC, \quad Q_x = Q_0 - Q$$

$$\frac{dQ_x}{dt} = I^- - \frac{1}{RC}(Q_0 - Q) = I^- - \frac{Q_x}{RC}. \tag{11}$$

Nach Integration unter Berücksichtigung, daß für $t = 0$ $Q_x = 0$ ist, ergibt sich

$$t = RC \ln \frac{I}{I - Q_x/RC} \tag{12}$$

bzw.

$$Q_x = I^- RC(1 - e^{t/RC}). \tag{13}$$

Die Bedingung für das Erreichen des Aktivierungspotentials ist $Q_x = Q_0 - Q_a = Q_r = I_r RC$:

$$t_a = RC \ln \frac{I}{I - I_r} \tag{14}$$

bzw.

$$I^- = \frac{I_r}{(1 - e^{-t_a/RC})}. \tag{15}$$

Auf Grund von Messungen am lebenden Nerven hat H. A. Blair[17] eine Formel angegeben, die den Zusammenhang zwischen der Reizzeit und der erregenden Spannung (bzw. Stromstärke) beschreibt. Ihr liegt eine als „Blairsche Gleichung" bekannte lineare Differentialgleichung zugrunde, die von derselben Art wie Gl. (11) ist:

$dc/dt = \mathrm{KV} - 1/k \cdot (c - c_0)$, wobei c ein Maß für den „erregenden Prozeß", etwa die Konzentration eines erregenden Stoffes, darstellt. Für die Erregungsauslösung wird hierbei die einfache Annahme gemacht, daß diese eintritt, sobald c einen bestimmten kritischen Wert c_x erreicht. KV ist die Stärke des elektrischen Reizes, der die Änderung von c bedingt, c_0 entspricht dem „Ruhewert" von c, und k ist eine Konstante. Nach Integration ergibt sich die der Gl. (14) entsprechende Beziehung:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{\mathrm{KV}}{\mathrm{KV} - \mathrm{Rh}}.$$

$\mathrm{Rh} = k(c_x - c_0)$ ist eine Konstante, die den Minimalwert des elektrischen Reizes bedeutet, der eben noch zur Erregung führt, und unterhalb dessen keine Erregung mehr möglich ist. In der Reizphysiologie ist hierfür der Begriff der „Rheobase" eingeführt worden.

Im Kondensatormodell entsprechen also:

$$Q_0 = c_0, \quad Q = c, \quad \mathrm{KV} = I^-, \quad k = 1/RC$$

und

$$\mathrm{Rh} = I_r.$$

Im Falle der Eisenaktivierung in Schwefelsäure wird die Rheobase Rh durch die kathodische Stromstärke dargestellt, die die anodische Polarisierung I^+ soweit kompensiert, daß nur noch ein Strom I_a fließt, der den Passivzustand eben nicht mehr dauernd aufrecht zu erhalten vermag ($I_r = I^+ - I_a$). I_a wird durch die aktivierende Wirkung des Elektrolyten bestimmt. Im speziellen Falle von 1-*n*. Schwefelsäure ist I_a sehr klein und beträgt, wie bereits erwähnt, etwa 0,00003 bis 0,0001 A/cm². Für die meisten Untersuchungen kann I_a praktisch gleich Null und damit $I_r = I^+$ gesetzt werden, so daß die Gl. (14) die einfache Form annimmt:

$$t_a = RC \ln \frac{I}{I - I^+}. \tag{16}$$

Im System Eisen in Schwefelsäure ist also die Rheobase unmittelbar anschaulich gegeben durch die Stärke des anodischen Stromes I^+, der durch einen gleichgroßen kathodischen Strom kompensiert werden muß, damit Aktivierung möglich wird. Experimentell bietet das den Vorteil, daß

[17] H. A. Blair, J. gen. Physiol. **15**, 709 [1932], **16**, 177 [1932]; N. Rashevsky, Mathematic Biophysics, Chicago 1948, S. 279—288.

hier die Rheobase durch den in weiten Grenzen variierbaren anodischen Polarisationsstrom beliebig vorgegeben werden kann, was im System Eisen in konz. Salpetersäure nur durch Variation der Salpetersäurekonzentration in beschränktem Maße möglich ist.

Daß für die Aktivierung des Eisens die Blairsche Gleichung ziemlich gut erfüllt ist, wird deutlich, wenn t_a in Abhängigkeit von $\log I^-/(I^- - I^+)$ aufgezeichnet wird (s. Abb. 13). Es ergeben sich hierbei in guter Annäherung Geraden.

K. F. Bonhoeffer und V. Haase[18] haben kürzlich nachgewiesen, daß die für den Nerven charakteristische Eigenschaft der Akkomodation (= Rheobasenerhöhung durch unterrheobasische Reize) auch am Ostwald-Lillieschen Nervenmodell vorhanden ist. Das System Eisen in Schwefelsäure ist im Unterschied dazu praktisch akkommodationsfrei, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man sich vorstellt, daß unterrheobasische kathodische Ströme ($I^- < I^+$) hier nichts anderes bedeuten als eine zeitweilige Verringerung der anodischen Vorpolarisierung. Eine solche Änderung hat jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Rheobase; denn bei weiterer Steigerung von I^- setzt unabhängig davon, wie langsam diese geschieht, die Aktivierung ein, wenn $I^- = I^+$ ist. Es lassen sich also keine stärkeren Dauerströme als $I^- = I^+$ „einschleichen", ohne daß Aktivierung erfolgt. Bei den hier in Frage kommenden anodischen Polarisationsströmen (0.1—300 mA/cm²) tritt nach erfolgter Aktivierung keine Repassivierung und damit auch keine Regenerierung zu erneuter Erregbarkeit (Aktivierbarkeit) des Systems ein. Aus diesem Grunde darf man unter den genannten Bedingungen auch kein periodisches Verhalten erwarten.

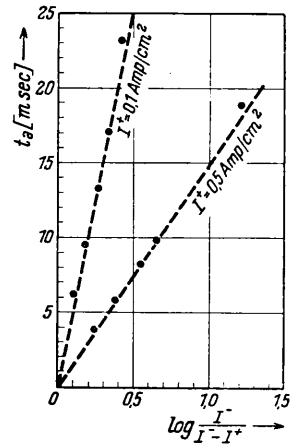


Abb. 13. Die Aktivierungszeit in Abhängigkeit von $\log \frac{I^-}{I^- - I^+}$.

Dieses wird vielmehr erst bei höheren anodischen Stromdichten ($I^+ > I_0$) und besonders bei Gegenwart aktivierender Zusätze (wie z. B. Chlorionen) zum Elektrolyten möglich. Von diesen Umständen sollte jedoch bei den vorliegenden Untersuchungen zunächst noch abgesehen werden.

Hrn. Prof. K. F. Bonhoeffer danke ich für wertvolle Diskussionen und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

[18] V. Haase, Diss. Leipzig 1948; K. F. Bonhoeffer, V. Haase u. G. Langhammer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 29 [1948].

NOTIZEN

Zur Ausbeute-Steigerung bei der Kanalstrahl-Ionenquelle

Von Detlef Kamke
Physikalisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **4a**, 391—393 [1949]; eingeg. am 25. Mai 1949)

Im Jahre 1938 hat Hailer[1] die Ausbeute der ganzmetallischen Kanalstrahl-Entladungsrohre durch Einbau einer Anodenblende erheblich verbessert[2]. Diese Anodenblende, die das kathodenseitige Ende der Anode abschließt, hat einige mm Abstand von der Kathodenfläche (Abb. 1a) und besitzt eine Mittelbohrung von etwa 10—15 mm ∅ genau gegenüber dem Kanaleingang. Durch die Blende werden die Äquipotentialflächen vor der Kathode stark zusammengedrängt; sie verlaufen im übrigen so, daß sie eine Fokussierung der Ionen auf den Kanaleingang hervorrufen, wodurch der der Entladung entnehmbare Strom stark ansteigt. Allerdings steigt durch den Einbau der Anodenblende auch der zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Gasdruck stark an und demzufolge die durch den Kanal strömende Gasmenge, die im Nachbeschleunigungsraum dann eine erhöhte Pumpleistung erfordert. Will man daher die

[1] C. Hailer, Wiss. Veröff. Siemens **XVII**, 3, 115 [1938].

[2] Auch Henderson, Physic. Rev. **58**, 192 [1940], berichtet über eine Ausbeutesteigerung durch Fokussierung der Ionen im Entladungsraum, jedoch wird keine Beschreibung der Anordnung gegeben, auch fehlen Zahlenangaben über die Größe der Ausbeutesteigerung.

hier die Rheobase durch den in weiten Grenzen variierbaren anodischen Polarisationsstrom beliebig vorgegeben werden kann, was im System Eisen in konz. Salpetersäure nur durch Variation der Salpetersäurekonzentration in beschränktem Maße möglich ist.

Daß für die Aktivierung des Eisens die Blairsche Gleichung ziemlich gut erfüllt ist, wird deutlich, wenn t_a in Abhängigkeit von $\log I^-/(I^- - I^+)$ aufgezeichnet wird (s. Abb. 13). Es ergeben sich hierbei in guter Annäherung Geraden.

K. F. Bonhoeffer und V. Haase[18] haben kürzlich nachgewiesen, daß die für den Nerven charakteristische Eigenschaft der Akkomodation (= Rheobasenerhöhung durch unterrheobasische Reize) auch am Ostwald-Lillieschen Nervenmodell vorhanden ist. Das System Eisen in Schwefelsäure ist im Unterschied dazu praktisch akkommodationsfrei, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man sich vorstellt, daß unterrheobasische kathodische Ströme ($I^- < I^+$) hier nichts anderes bedeuten als eine zeitweilige Verringerung der anodischen Vorpolarisierung. Eine solche Änderung hat jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Rheobase; denn bei weiterer Steigerung von I^- setzt unabhängig davon, wie langsam diese geschieht, die Aktivierung ein, wenn $I^- = I^+$ ist. Es lassen sich also keine stärkeren Dauerströme als $I^- = I^+$ „einschleichen", ohne daß Aktivierung erfolgt. Bei den hier in Frage kommenden anodischen Polarisationsströmen (0.1—300 mA/cm²) tritt nach erfolgter Aktivierung keine Repassivierung und damit auch keine Regenerierung zu erneuter Erregbarkeit (Aktivierbarkeit) des Systems ein. Aus diesem Grunde darf man unter den genannten Bedingungen auch kein periodisches Verhalten erwarten.

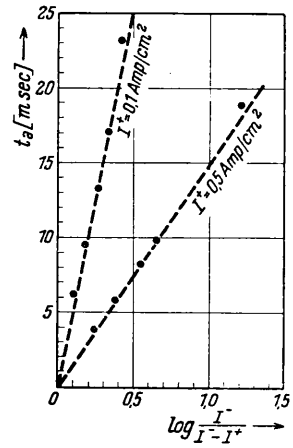


Abb. 13. Die Aktivierungszeit in Abhängigkeit von $\log \frac{I^-}{I^- - I^+}$.

Dieses wird vielmehr erst bei höheren anodischen Stromdichten ($I^+ > I_0$) und besonders bei Gegenwart aktivierender Zusätze (wie z. B. Chlorionen) zum Elektrolyten möglich. Von diesen Umständen sollte jedoch bei den vorliegenden Untersuchungen zunächst noch abgesehen werden.

Hrn. Prof. K. F. Bonhoeffer danke ich für wertvolle Diskussionen und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

[18] V. Haase, Diss. Leipzig 1948; K. F. Bonhoeffer, V. Haase u. G. Langhammer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 29 [1948].

NOTIZEN

Zur Ausbeute-Steigerung bei der Kanalstrahl-Ionenquelle

Von Detlef Kamke
Physikalisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **4a**, 391—393 [1949]; eingeg. am 25. Mai 1949)

Im Jahre 1938 hat Hailer[1] die Ausbeute der ganzmetallischen Kanalstrahl-Entladungsrohre durch Einbau einer Anodenblende erheblich verbessert[2]. Diese Anodenblende, die das kathodenseitige Ende der Anode abschließt, hat einige mm Abstand von der Kathodenfläche (Abb. 1a) und besitzt eine Mittelbohrung von etwa 10—15 mm ∅ genau gegenüber dem Kanaleingang. Durch die Blende werden die Äquipotentialflächen vor der Kathode stark zusammengedrängt; sie verlaufen im übrigen so, daß sie eine Fokussierung der Ionen auf den Kanaleingang hervorrufen, wodurch der der Entladung entnehmbare Strom stark ansteigt. Allerdings steigt durch den Einbau der Anodenblende auch der zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Gasdruck stark an und demzufolge die durch den Kanal strömende Gasmenge, die im Nachbeschleunigungsraum dann eine erhöhte Pumpleistung erfordert. Will man daher die

[1] C. Hailer, Wiss. Veröff. Siemens **XVII**, 3, 115 [1938].

[2] Auch Henderson, Physic. Rev. **58**, 192 [1940], berichtet über eine Ausbeutesteigerung durch Fokussierung der Ionen im Entladungsraum, jedoch wird keine Beschreibung der Anordnung gegeben, auch fehlen Zahlenangaben über die Größe der Ausbeutesteigerung.

Gasdurchströmung gering halten, so muß man beim Einbau der Anodenblende zu kleineren Kanaldurchmessern übergehen, wodurch die Ausbeute wieder herabgesetzt wird.

Es wurde daher untersucht, ob man durch passende Formgebung des Kanaleinganges eine Ausbeutesteigerung erzielen kann, die nicht durch starken Druckanstieg in der praktischen Verwertung behindert wird. Dabei wurde davon ausgegangen, daß man, um eine Fokussierung der Ionen zu erreichen, den Potentialflächen vor der Kathode eine starke Krümmung geben muß. Dies kann man außer durch eine Anodenblende auch erreichen, indem man dem Kanaleingang einen kleinen Kegel aufsetzt (Abb. 1b). Die beste Kegelform gewinnt man dann, indem man bei festen Kanaldimensionen den aus der Entladung austretenden Ionenstrom in Abhängigkeit z. B. von der Höhe des Kegels mißt (der ∅ der Kegelbasis wurde hier immer zu 8 mm gewählt, die Kegelhöhe bis zu 5 mm).

Die Messungen wurden an einem Kanalstrahlrohr des von Lukanow und Schütze[3] verwendeten

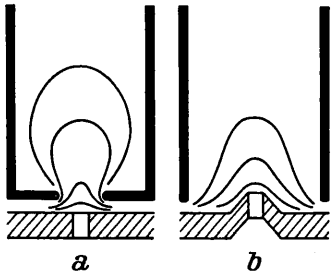


Abb. 1. Äquipotentialflächen vor der Kathode (a) mit Anodenblende, (b) mit Kanal-„Hütchen".

Typs mit Wasserstoff als Entladungsgas vorgenommen (Anodendurchmesser 64 mm, Anodenlänge 175 mm). Die Anode konnte relativ zur Kathode mittels Stellschrauben so justiert werden, daß der Ionenstrahl wirklich auf den Kanaleingang gerichtet war. Die Messung der Entladungsspannung geschah vor einem Schutzwiderstand von 100 kOhm, so daß bei 10 mA Entladungsstrom die am Rohr liegende Spannung um 1 kV niedriger ist als die gemessene (die unten angegebenen Spannungen geben die Werte von Rohr plus Vorwiderstand an). Die Entladung wurde über ein Pd-Röhrchen mit Wasserstoff gespeist und vor jeder Messung 3 Stdn. eingebrannt. Der Ionenstrom wurde in einem Faraday-Becher etwa 20 cm hinter der Kathode gemessen. Zur Abschirmung der Sekundärelektronen wurde vor den Auffänger eine Blende 300 V negativ gegen diesen gebracht.

Für einen Kanal von 7 mm Länge und 1 mm ∅ ist der gemessene Ionenstrom i in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke I_E in Abb. 2 für die verschiedenen Kegelhöhen aufgezeichnet. Man sieht, daß eine Ausbeutesteigerung tatsächlich auftritt und daß sie

[3] H. Lukanow u. W. Schütze, Z. Physik 82, 610 [1933].

[4] Die Konstanz des Kanaldurchmessers wurde mit dem Mikroskop überprüft.

I_E / U_E	1 [mA] in %	2 [mA] in %	4 [mA] in %	6 [mA] in %	8 [mA] in %
1,0 mm ∅	20 kV	50	52,4	67	76	79
7 mm lang	30 kV	33,8	34,5	44,5	50	53
1,0 mm ∅	20 kV	49	51,5	49,4	60	68,8
4 mm lang	30 kV	25	35,2	47,2	52	52,8

Tab. 1. Prozentuale Ionenstromerhöhung.

einen kontinuierlichen Gang mit der Kegelhöhe zeigt[4]. In Tab. 1 sind die prozentualen Erhöhungen $\Delta i/i_0$ (i_0 = Ionenstrom bei Kegelhöhe Null) für Kanäle von 1 mm ∅ und 4 bzw. 7 mm Länge für die jeweils beste

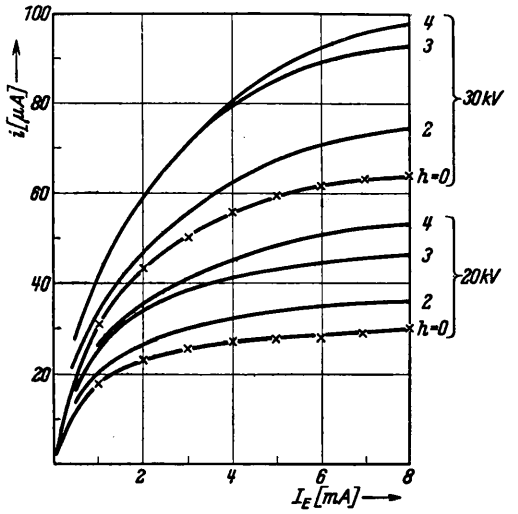


Abb. 2. Ionenstrom in Abhängigkeit vom Entladungsstrom. h = Kegelhöhe in mm; $h = 5$ und $h = 4$ ergeben dieselben Werte.

Form dargestellt (Kegelhöhe 4 mm). Auch bei dem dritten untersuchten Kanal (1,5 mm ∅) wurde eine Steigerung des Ionenstromes gemessen, allerdings maximal nur um 37%.

Im Zusammenhang mit den Hailerschen Untersuchungen ist das Verhalten des Gasdrucks interessant. Da zur Druckmessung lediglich ein McLeodsches Manometer zur Verfügung stand, wurden die Druckanstiege nur bei dem Wert von 4 mA, 30 kV verfolgt. Bei den besten Kegelformen war die Druckerhöhung maximal 11%. Zu erklären ist die gefundene Ausbeuteerhöhung mit einer durch die starke Potentialflächenkrümmung kurz vor der Kathode eintretenden Fokussierung, die wahrscheinlich die Bündelapertur herabsetzt. Daß die Ausbeuteerhöhung nicht dadurch zustande kommt, daß der Eingang des Kanals einfach 4 mm höher liegt, wurde dadurch kontrolliert, daß der ganze Kanalzapfen (∅ 50 mm) mit flachem Kanal um 4 mm höher gesetzt wurde. Dabei fiel die Ausbeute wieder auf i_0. Außerdem ist nach den Messungen von

Huber und Metzger[5] der schmalste Bündelquerschnitt der Ionen für H_2 etwa 2 mm hinter dem Kanaleingang, so daß es sich hier nicht um ein besseres Heranschieben des Kanaleinganges an den „Brennpunkt" des Ionenbündels handeln kann.

Hrn. Prof. Walcher danke ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

[5] P. Huber u. F. Metzger, Helv. physica Acta **19**, 200 [1946].

Über komplementäre Beugungsprobleme

Von A.-W. Maue*

(Z. Naturforschg. **4a**, 393—394 [1949]; eingeg. am 4. Juli 1949)

Nach dem Babinetschen Theorem lassen sich die Beugungserscheinungen an zwei ebenen komplementären, d. h. sich zur vollen Ebene ergänzenden Schirmen I und II aufeinander zurückführen. Dabei sind die auf I und II geltenden Randbedingungen als gleich, die einfallenden Wellen, die an den beiden Schirmen entsprechende Beugungsvorgänge hervorrufen, hingegen als verschieden angenommen[1]. Eine etwas einfachere Formulierung derselben Zusammenhänge ergibt sich bei Verwendung der gleichen einfallenden Welle, aber verschiedenen („komplementären") Randbedingungen. Sie gestattet es beispielsweise, eine Öffnung durch eine Scheibe zu ersetzen, ohne an der einfallenden Strahlung etwas zu ändern, was für die rechnerische Behandlung von Beugungsproblemen praktisch sein kann. Allerdings ist die Aussage, im Gegensatz zum eigentlichen Babinetschen Satz, nicht experimentell nachprüfbar, da sich die komplementäre Randbedingung nicht verwirklichen läßt.

Die skalaren und elektromagnetischen Wellen mögen den Gleichungen

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = i k \mathfrak{H}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = -i k \mathfrak{E}$$

genügen, die Schirme in der x-y-Ebene mit der Normalenrichtung z liegen.

Die Randbedingungen für die beiden komplementären Wellen u_{I} und u_{II} seien

$$\frac{\partial u_{\mathrm{I}}}{\partial z} = 0 \quad \text{auf I}, \qquad u_{\mathrm{II}} = 0 \quad \text{auf II}. \tag{1}$$

Zerlegung in einfallende Welle u_0 und Beugungswelle liefert

$$u_{\mathrm{I}} = u_0 + u_{\mathrm{I}}^b, \qquad u_{\mathrm{II}} = u_0 + u_{\mathrm{II}}^b; \tag{2}$$

u_{I}^b und u_{II}^b sind durch (1) und die Ausstrahlungsbedingung festgelegt. Aus Symmetriegründen ist u_{I}^b ungerade, u_{II}^b gerade bezüglich z und deshalb $u_{\mathrm{I}}^b = 0$ auf II und $\dfrac{\partial u_{\mathrm{II}}^b}{\partial z} = 0$ auf I, weil u_{I}^b auf II, u_{II}^b auf I nebst ihren ersten Ableitungen stetig sein müssen. Für die Gesamtwellen folgt hieraus

$$\frac{\partial u_{\mathrm{II}}}{\partial z} = \frac{\partial u_0}{\partial z} \quad \text{auf I}, \qquad u_{\mathrm{I}} = u_0 \quad \text{auf II} \tag{3}$$

und aus (1) und (3)

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_{\mathrm{I}} \pm u_{\mathrm{II}}) = \pm \frac{\partial u_0}{\partial z} \quad \text{auf I}, \quad u_{\mathrm{I}} \pm u_{\mathrm{II}} = u_0 \quad \text{auf II}. \tag{4}$$

Den Bedingungen (4) genügende Lösungen der Wellengleichung für $u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}}$ und $u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}}$ lassen sich sofort angeben:

$$u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}} = u_0, \tag{5a}$$

$$u_{\mathrm{I}}(x, y, z) - u_{\mathrm{II}}(x, y, z) = u_0(x, y, -z). \tag{5b}$$

Wegen (2) muß aber $u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}}$ neben (4) der Ausstrahlungsbedingung genügen und ist hierdurch erst eindeutig festgelegt, ebenso $u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}}$ nach Subtraktion von $2u_0$. Diese Bedingung wird durch (5a) nur auf der Schatten-, durch (5b) nur auf der Lichtseite erfüllt. $\pm u_0(x, y, -z)$ ist die von der vollen x-y-Ebene reflektierte Welle $u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{I})}$ bzw. $u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{II})}$, wenn dort die Randbedingung des Schirmes I bzw. II gilt. Man kann also zusammenfassen:

$$\begin{aligned} &\text{Schattenseite: } u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}} = u_0, \\ &\text{Lichtseite: } u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}} = u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{I})} = -u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{II})}. \end{aligned} \tag{6}$$

Im elektromagnetischen Falle gelte entsprechend

$$\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{tang.}} = 0 \quad \text{auf I}, \qquad \mathfrak{H}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{tang.}} = 0 \quad \text{auf II} \tag{7}$$

und

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{\mathrm{I}} &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b, & \mathfrak{E}_{\mathrm{II}} &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^b, \\ \mathfrak{H}_{\mathrm{I}} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b, & \mathfrak{H}_{\mathrm{II}} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_{\mathrm{II}}^b. \end{aligned} \tag{8}$$

Die Beugungswellen sind durch (7) und die Ausstrahlungsbedingung festgelegt. $\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b$, $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b$ genügt überall, mit Ausnahme der Fläche I, den Maxwellschen Gleichungen. Auf I ist die Tangentialkomponente von $\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b$ wegen (7) stetig, so daß nur die Tangentialkomponente von $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b$ springt, entsprechend einem Flächenstrom, durch den man sich die Beugungswelle erzeugt denken kann. Dieser elektrische Flächenstrom auf I erzeugt ein Magnetfeld, das die Fläche II normal durchsetzt, so daß $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^{b,\,\mathrm{tang.}} = 0$ auf II. Entsprechendes gilt für $\mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^b$ auf I. Für das Gesamtfeld folgt

$$\mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{tang.}} = \mathfrak{E}_0^{\mathrm{tang.}} \text{ auf I}, \qquad \mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{tang.}} = \mathfrak{H}_0^{\mathrm{tang.}} \text{ auf II}, \tag{9}$$

und wegen (7) und (9) weiter

$$\begin{aligned} (\mathfrak{E}_{\mathrm{I}} \pm \mathfrak{E}_{\mathrm{II}})^{\mathrm{tang.}} &= \pm\, \mathfrak{E}_0^{\mathrm{tang.}} \quad \text{auf I}, \\ (\mathfrak{H}_{\mathrm{I}} \pm \mathfrak{H}_{\mathrm{II}})^{\mathrm{tang.}} &= \mathfrak{H}_0^{\mathrm{tang.}} \quad \text{auf II}, \end{aligned} \tag{10}$$

* (17b) Weil a. Rh., Riedlistr. 41.

[1] Für den Fall elektromagnetischer Wellen vgl. Meixner, Z. Naturforschg. **3a**, 506 [1948].

Huber und Metzger[5] der schmalste Bündelquerschnitt der Ionen für H_2 etwa 2 mm hinter dem Kanaleingang, so daß es sich hier nicht um ein besseres Heranschieben des Kanaleinganges an den „Brennpunkt" des Ionenbündels handeln kann.

Hrn. Prof. Walcher danke ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

[5] P. Huber u. F. Metzger, Helv. physica Acta **19**, 200 [1946].

Über komplementäre Beugungsprobleme

Von A.-W. Maue*

(Z. Naturforschg. **4a**, 393—394 [1949]; eingeg. am 4. Juli 1949)

Nach dem Babinetschen Theorem lassen sich die Beugungserscheinungen an zwei ebenen komplementären, d. h. sich zur vollen Ebene ergänzenden Schirmen I und II aufeinander zurückführen. Dabei sind die auf I und II geltenden Randbedingungen als gleich, die einfallenden Wellen, die an den beiden Schirmen entsprechende Beugungsvorgänge hervorrufen, hingegen als verschieden angenommen[1]. Eine etwas einfachere Formulierung derselben Zusammenhänge ergibt sich bei Verwendung der gleichen einfallenden Welle, aber verschiedenen („komplementären") Randbedingungen. Sie gestattet es beispielsweise, eine Öffnung durch eine Scheibe zu ersetzen, ohne an der einfallenden Strahlung etwas zu ändern, was für die rechnerische Behandlung von Beugungsproblemen praktisch sein kann. Allerdings ist die Aussage, im Gegensatz zum eigentlichen Babinetschen Satz, nicht experimentell nachprüfbar, da sich die komplementäre Randbedingung nicht verwirklichen läßt.

Die skalaren und elektromagnetischen Wellen mögen den Gleichungen

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = i k \mathfrak{H}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = -i k \mathfrak{E}$$

genügen, die Schirme in der x-y-Ebene mit der Normalenrichtung z liegen.

Die Randbedingungen für die beiden komplementären Wellen u_{I} und u_{II} seien

$$\frac{\partial u_{\mathrm{I}}}{\partial z} = 0 \quad \text{auf I}, \qquad u_{\mathrm{II}} = 0 \quad \text{auf II}. \tag{1}$$

Zerlegung in einfallende Welle u_0 und Beugungswelle liefert

$$u_{\mathrm{I}} = u_0 + u_{\mathrm{I}}^b, \qquad u_{\mathrm{II}} = u_0 + u_{\mathrm{II}}^b; \tag{2}$$

u_{I}^b und u_{II}^b sind durch (1) und die Ausstrahlungsbedingung festgelegt. Aus Symmetriegründen ist u_{I}^b ungerade, u_{II}^b gerade bezüglich z und deshalb $u_{\mathrm{I}}^b = 0$ auf II und $\dfrac{\partial u_{\mathrm{II}}^b}{\partial z} = 0$ auf I, weil u_{I}^b auf II, u_{II}^b auf I nebst ihren ersten Ableitungen stetig sein müssen. Für die Gesamtwellen folgt hieraus

$$\frac{\partial u_{\mathrm{II}}}{\partial z} = \frac{\partial u_0}{\partial z} \quad \text{auf I}, \qquad u_{\mathrm{I}} = u_0 \quad \text{auf II} \tag{3}$$

und aus (1) und (3)

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_{\mathrm{I}} \pm u_{\mathrm{II}}) = \pm \frac{\partial u_0}{\partial z} \quad \text{auf I}, \quad u_{\mathrm{I}} \pm u_{\mathrm{II}} = u_0 \quad \text{auf II}. \tag{4}$$

Den Bedingungen (4) genügende Lösungen der Wellengleichung für $u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}}$ und $u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}}$ lassen sich sofort angeben:

$$u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}} = u_0, \tag{5a}$$

$$u_{\mathrm{I}}(x, y, z) - u_{\mathrm{II}}(x, y, z) = u_0(x, y, -z). \tag{5b}$$

Wegen (2) muß aber $u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}}$ neben (4) der Ausstrahlungsbedingung genügen und ist hierdurch erst eindeutig festgelegt, ebenso $u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}}$ nach Subtraktion von $2u_0$. Diese Bedingung wird durch (5a) nur auf der Schatten-, durch (5b) nur auf der Lichtseite erfüllt. $\pm u_0(x, y, -z)$ ist die von der vollen x-y-Ebene reflektierte Welle $u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{I})}$ bzw. $u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{II})}$, wenn dort die Randbedingung des Schirmes I bzw. II gilt. Man kann also zusammenfassen:

$$\begin{aligned} &\text{Schattenseite: } u_{\mathrm{I}} + u_{\mathrm{II}} = u_0, \\ &\text{Lichtseite: } u_{\mathrm{I}} - u_{\mathrm{II}} = u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{I})} = -u_{0,\,\mathrm{refl.}}^{(\mathrm{II})}. \end{aligned} \tag{6}$$

Im elektromagnetischen Falle gelte entsprechend

$$\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{tang.}} = 0 \quad \text{auf I}, \qquad \mathfrak{H}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{tang.}} = 0 \quad \text{auf II} \tag{7}$$

und

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{\mathrm{I}} &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b, & \mathfrak{E}_{\mathrm{II}} &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^b, \\ \mathfrak{H}_{\mathrm{I}} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b, & \mathfrak{H}_{\mathrm{II}} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_{\mathrm{II}}^b. \end{aligned} \tag{8}$$

Die Beugungswellen sind durch (7) und die Ausstrahlungsbedingung festgelegt. $\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b$, $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b$ genügt überall, mit Ausnahme der Fläche I, den Maxwellschen Gleichungen. Auf I ist die Tangentialkomponente von $\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}^b$ wegen (7) stetig, so daß nur die Tangentialkomponente von $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^b$ springt, entsprechend einem Flächenstrom, durch den man sich die Beugungswelle erzeugt denken kann. Dieser elektrische Flächenstrom auf I erzeugt ein Magnetfeld, das die Fläche II normal durchsetzt, so daß $\mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^{b,\,\mathrm{tang.}} = 0$ auf II. Entsprechendes gilt für $\mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^b$ auf I. Für das Gesamtfeld folgt

$$\mathfrak{E}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{tang.}} = \mathfrak{E}_0^{\mathrm{tang.}} \text{ auf I}, \qquad \mathfrak{H}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{tang.}} = \mathfrak{H}_0^{\mathrm{tang.}} \text{ auf II}, \tag{9}$$

und wegen (7) und (9) weiter

$$\begin{aligned} (\mathfrak{E}_{\mathrm{I}} \pm \mathfrak{E}_{\mathrm{II}})^{\mathrm{tang.}} &= \pm\, \mathfrak{E}_0^{\mathrm{tang.}} \quad \text{auf I}, \\ (\mathfrak{H}_{\mathrm{I}} \pm \mathfrak{H}_{\mathrm{II}})^{\mathrm{tang.}} &= \mathfrak{H}_0^{\mathrm{tang.}} \quad \text{auf II}, \end{aligned} \tag{10}$$

* (17b) Weil a. Rh., Riedlistr. 41.

[1] Für den Fall elektromagnetischer Wellen vgl. Meixner, Z. Naturforschg. **3a**, 506 [1948].

mit der Lösung

$$\mathfrak{E}_I + \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}_0\,, \qquad \mathfrak{H}_I + \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}_0\,, \tag{11a}$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_I - \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}}\,, \qquad \mathfrak{H}_I - \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}}\,. \tag{11b}$$

$\mathfrak{E}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}}$, $\mathfrak{H}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}}$ ist die an der vollen Ebene bei der Randbedingung $\mathfrak{E}^{\mathrm{tang}} = 0$ reflektierte Welle von $\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{H}_0$. Den mit Rücksicht auf (8) zu stellenden Ausstrahlungsforderungen im Unendlichen genügen (11a) und (11b) jeweils nur in einem Halbraum. Es ergibt sich:

Schattenseite:	Lichtseite:
$\mathfrak{E}_I + \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}_0$	$\mathfrak{E}_I - \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}} = -\mathfrak{E}^{(II)}_{0,\,\mathrm{refl.}}$
$\mathfrak{H}_I + \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}_0$	$\mathfrak{H}_I - \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}^{(I)}_{0,\,\mathrm{refl.}} = -\mathfrak{H}^{(II)}_{0,\,\mathrm{refl.}}$

(12)

(12) hat dieselbe einfache Gestalt wie (6). Die Formulierung erfordert keine Abspaltung der Beugungswellen, sondern stellt eine Aussage über die Gesamtwellen dar. $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ werden beim Übergang zum komplementären Problem nicht vertauscht.

Ultrastrahlung von der Sonne

Von Johannes Zirkler*

(Z. Naturforschg. **4a**, 394 [1949]; eingeg. am 25. Nov. 1948)

Meine 1937 ausgesprochene Vermutung[1], daß zwischen Ultrastrahlung und aktiven Sonnenvorgängen ein Zusammenhang besteht, ist nunmehr auch von anderer Seite[2,3] bestätigt worden. Es sei hier noch auf den interessanten Umstand aufmerksam gemacht, daß folgende Höhenstrahleneffekte aus der zitierten Arbeit Ehmerts über die 27-Tage-Periode mit magnetischen Stürmen des Jahres 1941 verknüpft sind und diese wie lerum mit meinen Tiroler Erhöhungen[4] der Ultrastrahlung:

Höhenstrahlen-Effekt Ehmert	x·27 Tage	Magnet. Sturm 1941	x·27 Tage	Höhenstrahlen-Effekt Verfasser
14. 5. 1941	+ 1	10. 6.	+ 2	3. 8. 1941
30. 7. 1941	— 1	3. 7.	+ 1	30. 7. 1941
			+ 2	26. 8. 1941
			+ 4	19. 10. 1941
			— 2	10. 5. 1941
19. 6. 1941	— 3	30. 3.	+ 1	26. 4. 1941
			+ 4	16. 7. 1941
				13. 6. 1941
10. 7. 1941	— 1	13. 6.	+ 1	10. 7. 1941
			+ 2	6. 8. 1941
2. 9. 1941	— 3	13. 6.	wie oben	wie oben
7. 3. 1942	— 10	10. 6.	+ 2	3. 8. 1941
7. 1. 1943	— 24	30. 3.	+ 1	26. 4. 1941
			+ 4	16. 7. 1941
19. 5. 1943	— 30	28. 2.	+ 3	20. 5. 1941
			+ 4	16. 6. 1941
20. 5. 1943	— 30	1. 3.	— 3	10. 12. 1940
			+ 1	28. 3. 1941
			+ 3	21. 5. 1941
21. 5. 1943	— 21	31. 10.	— 2	7. 9. 1941
			— 2	15. 7. 1941
	— 23	7. 9.	— 4	22. 5. 1941
17. 8. 1942	— 14	4. 8.	+ 4	20. 11. 1941
			— 2	11. 6. 1941
			— 3	15. 5. 1941

+ nachher, — vorher

* Wallgau, Obb., Station für Höhenstrahlung.

[1] J. Zirkler, Naturwiss. **25**, 713 [1937]; 77·27 Tage nach dem Effekt vom 9. September 1937 fällt die Extraionisation Ehmerts vom 20. Mai 1943.

[2] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946].

[3] A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

[4] J. Zirkler, Z. Geophysik **18**, 127 [1943].

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 4b

Ein physiologisches Diffusionsproblem*

Von Wilhelm Jost

Es wird eine Gleichung abgeleitet für die Diffusion von Luft, die sich unter einem geringen Unterdruck in der Pleurahöhle befindet. Es läßt sich zeigen, daß mit vernünftigen Annahmen die beobachtete Geschwindigkeit des Verschwindens der Luft wiedergegeben werden kann. Entscheidend ist die Tatsache, daß der Körper nicht an O_2 gesättigt ist. Dadurch verschiebt sich die relative Zusammensetzung der Luft, und trotz Unterdruck entsteht ein Partialdruck-Gefälle für beide Komponenten, welches die Diffusion verursacht.

* Vgl. diese Z. **4b**, im Druck.

Alkaliempfindliche Glucoside: Das Glucosid des Äthylencyanhydrins**

Von Burckhardt Helferich u. Gisela Weber

Das β-*d*-Glucosid des Äthylencyanhydrins, das neu hergestellt wird, erweist sich als alkaliempfindlich. Das aus ihm gewonnene β-*d*-Glucosid des Aminoäthanols verhält sich normal.

** Vgl. diese Z. **4b**, 193 [1949].

Theorie der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung an kolloiden Systemen

Von GÜNTHER POROD

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforschg. **4a**, 401—414 [1949]; eingegangen am 28. Februar 1949)

Es wird kurz auf die Entwicklung der theoretischen Behandlung der Röntgenkleinwinkelstreuung eingegangen und eine Dreiteilung in

I. verdünnte Systeme, II. dichtgepackte Systeme, III. äußere Kleinwinkelstreuung

eingeführt.

Bei den verdünnten Systemen werden zuerst die Näherungsverfahren von A. Guinier und von O. Kratky besprochen und dann drei Methoden des Verf. zur exakten Berechnung der Streukurven verschieden geformter Körper dargelegt. Bei der Diskussion der Ergebnisse zeigt sich, daß Feinheiten der Gestalt die Streukurven wenig berühren und im wesentlichen drei Grundtypen zu unterscheiden sind:

a) Globulare Teilchen, b) Stäbchen, c) Plättchen.

Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Intensitätsabnahme mit dem Winkel. Es wird der Schluß gezogen, daß Stäbchen und Plättchen auch bei beliebig großer Ausdehnung eine merkliche Streuung bei meßbaren Winkeln geben können, nicht aber globulare Teilchen. Ferner wird der Einfluß eines periodischen Aufbaues sowie der Unterschied zwischen gestreckten und verknäuelten Fäden diskutiert.

Bei den dichtgepackten Systemen wird das Zustandekommen besonderer Effekte (Undurchdringlichkeitseffekt, Ordnungseffekt, Begrenzungseffekt) erläutert und die Unterscheidung zwischen orientierten und nicht orientierten Systemen eingeführt. Die typischen Unterschiede gegenüber verdünnten Systemen werden an Hand von zwei Beispielen: a) Kugelhaufen, b) Mizellenpaket, aufgezeigt. Besonders wird das Zustandekommen einer Kleinstwinkelstreuung durch das Vorliegen begrenzter Bereiche (Pakete) gedeutet.

Die äußere Kleinwinkelstreuung wird als Interferenzeffekt der durchstrahlten Kalotte eines homogenen Präparates gedeutet und die quantitative Berechnung für ein Beispiel (Dreiecksschneide) angegeben. Die Möglichkeiten zur Vermeidung der äußeren Kleinwinkelstreuung werden diskutiert.

Die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung[1] ist seit ihrer Entdeckung zu vielfachen Untersuchungen an kolloiden Systemen herangezogen worden. Neben beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten stand und steht einer weiteren Anwendung dieser Methode auch die ungenügende theoretische Deutung des Effektes entgegen. Während von allem Anfang an feststand, daß die diffuse Schwärzung in der Nähe des Primärstrahls von materiellen Inhomogenitäten des Systems in kolloiden Dimensionen herrühren muß, gingen die Meinungen über die theoretische Behandlung weit auseinander. A. Guinier[2] begann die Interpretation mit dem Versuch, die Streuung von Einzelteilchen ohne Rücksicht auf Wechselwirkung zu berechnen. Er fand, daß die Form der Streukurve von der Teilchengestalt weitgehend unabhängig ist und mit guter Näherung durch eine Gaußsche Glockenkurve dargestellt werden kann. Wir werden uns mit dieser Näherung noch eingehender zu befassen haben. Für weitergehende Aussagen über das kolloide System ist eine nähere Berücksichtigung des Verlaufs der Streukurve notwendig. Die ersten Schritte in dieser Richtung wurden von O. Kratky[3] unternommen, der verschieden geformte Teilchen durch Agglomerate von Kugeln annäherte und deren Streukurven berechnete. In Fortsetzung dieser

[1] P. Krishnamurti, Indian J. Physics **5**, 473 [1930]; H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose, S. 139, Springer, Berlin 1932; H. B. Hendricks, Z. Kristallogr., Abt. A **83**, 503 [1932]; B. E. Warren, J. chem. Physics **2**, 551 [1934]; Physic. Rev. **49**, 885 [1936].

[2] A. Guinier, Thèses, Sér. A, Nr. 1854, Univ. Paris 1939; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1115 [1937]; Ann. Physik **12**, 161 [1939].

[3] O. Kratky u. A. Sekora, Naturwiss. **31**, 46 [1943]; O. Kratky, Mh. Chem. **76**, 325 [1947]; J. Polymer Sci. **3**, 195 [1948].

Arbeit wurden vom Verf.[4] verschiedene Verfahren entwickelt, um die Streukurven verschieden geformter Teilchen (Ellipsoide, Prismen usw.) exakt zu berechnen.* Während die oben genannten theoretischen Ansätze sich mit der Streuung am Einzelteilchen befassen, hat O. Kratky[3,5] das theoretische Studium der Streuung an einem Haufwerk von Teilchen (etwa gleichzeitig mit der erwähnten Untersuchung von Guinier) begonnen und die Wechselwirkung der von den Einzelteilchen ausgehenden Streuwellen in den Vordergrund der Betrachtung gestellt. In der Folge hat er mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß die Vernachlässigung dieser Wechselwirkung nur bei verhältnismäßig großer Entfernung der Teilchen statthaft ist. Zunächst wurde von den anderen, auf diesem Gebiet arbeitenden Forschern die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Wechselwirkung ganz oder sehr weitgehend negiert[14], und erst in letzter Zeit werden auch von anderen Seiten Versuche in der gleichen Richtung unternommen. Im Sinne von O. Kratky resultiert danach eine Einteilung der kolloiden Systeme nach ihrem Streuverhalten in

I. „verdünnte" Systeme,

II. „dichtgepackte" Systeme.

D. P. Riley[6] unterscheidet zwischen einem Gastyp und einem Flüssigkeitstyp des Beugungsdiagramms, wobei ersterer auf einen ungeordneten, letzterer auf einen regelmäßigen Bau des Systems zurückzuführen sein soll. Diese phänomenologische Unterscheidung entspricht der Auffassung von A. Guinier[7], wonach die wechselseitige Interferenz nur bei in bezug auf Größe und Gestalt ziemlich gleichartigen Teilchen zur berücksichtigen ist.

Daneben kann noch eine dritte Art[8] der Kleinwinkelstreuung unterschieden werden, nämlich

III. „äußere" Kleinwinkelstreuung.

Diese kommt zustande, wenn ein stark absorbierendes Präparat am Rand bestrahlt wird. Dann beteiligt sich, infolge der starken Absorption, nur eine dünne Grenzschicht, die in einer Richtung kolloide Dimensionen hat, an der Streuung. Dieser Fall wurde experimentell an einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare realisiert[8] und dürfte auch bei der schädlichen Streuung von Schneiden usw. eine Rolle spielen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es sein, einen Überblick über die derzeitigen Möglichkeiten der theoretischen Interpretation der Kleinwinkelstreuung zu geben. Zusammenfassende Darstellungen liegen von Donnay und Shull sowie von Nowacki[9] vor. Doch ist die Interpretation hierin hauptsächlich phänomenologisch, was die Verwertbarkeit einschränkt. Denn gerade auf dem Gebiet der Kleinwinkelstreuung ist eine Überprüfung durch unabhängige Methoden nur sehr schwer möglich. Wir werden noch Gelegenheit haben, auf einen Fall hinzuweisen, wo die phänomenologische Deutung zu Irrtümern führt.

Bevor wir mit unserer eigentlichen Aufgabe beginnen, sollen kurz die Voraussetzungen für die theoretische Behandlung skizziert werden. Die Kleinwinkelstreuung kann aufgefaßt werden als Überlagerung der Streuwellen, die von den einzelnen Streuzentren des Systems (Elektronen) ausgehen. Bei homogenen Systemen von makroskopischer Ausdehnung treten schon bei den kleinsten, experimentell zugänglichen Winkeln alle möglichen Phasenunterschiede auf, so daß die resultierende Intensität gleich null wird. Sind in das Medium Teilchen von kolloiden Dimensionen eingebettet, so treten infolge der Kleinheit der Teilchen nur beschränkte Phasendifferenzen auf, die bei der Überlagerung eine endliche Intensität hervorrufen, welche aber mit zunehmendem Winkel schnell absinkt. Offenbar muß der Streubereich der Teilchengröße umgekehrt proportional sein. Wir werden nun im folgenden nur die kohärente Streuung betrachten, da bei den in Betracht kommenden kleinen Winkeln die inkohärente (Compton-) Streuung keine Rolle spielt. Ferner sollen die Streuzentren (Elektronen) über den ganzen Bereich verschmiert** gedacht werden.

* Eines der Verfahren deckt sich im wesentlichen mit der von L. C. Roess u. C. G. Shull[12] unabhängig ausgearbeiteten Methode.

[4] G. Porod, Ph. D. Thesis, Univ. Graz 1947; 4. Mitt., Acta physic. austriac. **3/4**, 255 [1949]; O. Kratky u. G. Porod, 3. Mitt., Acta physic. austriac. **2**, 133 [1948].

[5] O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 [1938]; **30**, 542 [1942].

[6] D. P. Riley, Proc. of a Conf. on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, B.C.U.R.A., London 1943.

[7] A. Guinier, J. Chim. physique **40**, 133 [1943].

[8] O. Kratky u. G. Porod, J. Amer. Colloid Sci. **4**, 35 [1949].

[9] J. D. H. Donnay u. C. G. Shull, Amer. Soc. X-Ray Electron Diffraction **1**, 111 [1946]; W. Nowacki, Schweiz. Chem.-Ztg. u. tech.-Ind. **29**, Nr. 14/15 [1946].

** Wesentlich ist nur die Differenz der Elektronendichten von kolloiden Teilchen und einbettendem Medium, und zwar sollte die Intensität der Streuung dem Quadrat derselben proportional sein. Experimentell wurde in einigen Fällen Abhängigkeit mit der dritten Potenz gefunden[10]. Für unser Thema ist diese Unstimmigkeit ohne Belang.

[10] O. Kratky u. A. Wurster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 249 [1944].

gleichgültig, ob es sich um kristalline oder amorphe Teilchen handelt. Dies ist gerechtfertigt, da es sich bei der Kleinwinkelstreuung immer um eine Überlagerung sehr vieler Einzelstreuungen, also um einen statistischen Durchschnitt handelt. Die Berechtigung dieser Betrachtungsweise ist schon von A. Guinier[2] nachgewiesen worden.

Da es sich bei unseren Betrachtungen stets um sehr kleine Winkel handelt, kann die Winkelabhängigkeit der Röntgenstrahlenstreuung am einzelnen Elektron (Polarisationsfaktor) unbedenklich vernachlässigt werden. Ebenso werden wir vielfach den Sinus einfach durch den Winkel ersetzen.

Eine weitere Vereinfachung besteht darin, daß Absorption und mehrfache Streuung nicht berücksichtigt werden, was der geometrischen Theorie der Kristallinterferenzen entspricht.

Der Streuvorgang stellt sich dann so dar, daß von jedem Volumelement eine kohärente Streuwelle ausgeht, deren Amplitude dem Volumelement proportional und von der Richtung unabhängig ist. Die Überlagerung aller Wellen führt zu einer resultierenden Amplitude, deren Quadrat die Intensität der Kleinwinkelstreuung ergibt. Fassen wir nochmals die 4 Voraussetzungen zusammen:

1. Es wird nur kohärente Streuung betrachtet.
2. Jedes Teilchen sei homogen von konstanter Elektronendichte erfüllt.
3. Die Amplitude der Elementarwellen ist richtungsunabhängig.
4. Absorption und mehrfache Streuung werden nicht berücksichtigt.

Auf dieser Grundlage läßt sich die Entstehung der Kleinwinkelstreuung an kolloiden Systemen theoretisch verfolgen. Wir beginnen mit dem einfachsten Fall, der Streuung an unabhängigen Einzelteilchen.

I. Verdünnte Systeme

Wenn die einzelnen Partikel so weit voneinander entfernt sind, daß die Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Teilchen groß sind gegenüber den Phasendifferenzen zwischen den Punkten im Innern derselben, so können wir von der interferenzmäßigen Wechselwirkung absehen und die Kleinwinkelstreuung als Überlagerung der Streuung an sehr vielen Einzelteilchen auffassen, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß diese auch bei gleicher Form und Größe, infolge der verschiedenen Lage zum Primärstrahl, verschiedene Beugungsbilder geben.

1. Methoden zur Berechnung der Streukurven

a) Guiniersche Näherung. Guinier[2,7], der sich als erster mit der quantitativen Berechnung der Streuung an Einzelteilchen beschäftigt hat, fand, daß die Streukurve in erster Näherung von der Form der Teilchen unabhängig ist und in folgender Form dargestellt werden kann*:

$$I \sim e^{-R^2 s^2/3}; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta. \qquad (1)$$

R, das den „Streumassenradius" (rayon de giration) bedeutet, stellt die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat vom Mittelpunkt dar.

Nach (1) wäre also die Streukurve nur von der mittleren Größe (genauer vom „Streumassenradius") der Teilchen abhängig, und es könnte daher auch nicht mehr über das kolloide System auf Grund der Kleinwinkelstreuung ausgesagt werden. Tatsächlich stimmt die Guiniersche Näherung sehr gut, solange typisch globulare Teilchen vorliegen, d. h. solange diese in keiner Richtung eine bevorzugte Ausdehnung zeigen. Sobald dies jedoch der Fall ist, treten immer stärkere Abweichungen hervor, die eine Erweiterung der theoretischen Basis notwendig machen. Es wird dies später am Beispiel von gestreckten Ellipsoiden gezeigt werden. Bleibt man sich der Grenzen der Anwendbarkeit bewußt, so stellt die Guiniersche Näherung einen wertvollen theoretischen Ansatz dar.

b) Kratkysche Näherung. Wie bereits eingangs erwähnt, ging Kratky[3] einen Schritt weiter, indem er die Streuung von Kugelagglomeraten berechnete. Die resultierenden Formeln entsprechen dem Debyeschen Ansatz für die Streuung eines Molekülgases[11], wonach jedem intramolekularen Abstand d_{ik} zwischen zwei Atomen mit den Formfaktoren F_i, F_k ein Intensitätsanteil $F_i F_k \frac{\sin d_{ik} s}{d_{ik} s}$ zukommt. Unter Zugrundelegung des bekannten Formfaktors einer homogen erfüllten Kugel vom Radius r:

* In Übereinstimmung mit der Gepflogenheit in der Kristallstrukturanalyse wird in dieser Arbeit der halbe Ablenkungswinkel mit ϑ bezeichnet.

[11] P. Debye, Physik. Z. **31**, 348 [1930].

$$F_{\text{kug}} = 3\,\frac{\sin rs - rs\cos rs}{(rs)^3} \qquad (2)$$

resultiert für ein Gebilde, das aus n gleich großen Kugeln zusammengesetzt ist, die Gleichung:

$$I \sim F_{\text{kug}}^2 \sum_1^n \sum_1^n \frac{\sin d_{ik}s}{d_{ik}s}. \qquad (3)$$

Auf diese Weise war es möglich, gestreckte und abgeplattete Formen zu approximieren. Die Streukurven[3] unterscheiden sich besonders bei langgestreckten Formen bereits deutlich von der Kugelstreukurve, die ihrerseits recht genau durch die Guiniersche Näherung dargestellt werden kann. Ein interessantes Ergebnis wurde für die Streuung der unendlichen Kugelreihe erhalten (vgl. Abb. 4). Die Streukurve zeigt sägeblattähnliche, abklingende Maxima, was offenbar auf den periodischen Aufbau zurückzuführen ist. Wie sich später zeigen wird, ist dieser Verlauf bei jedem periodisch gebauten Stäbchen zu erwarten. Die Formeln von O. Kratky haben in zweierlei Hinsicht Bedeutung. Erstens scheinen in der Natur, vor allem bei globularen Eiweißmolekülen, solche Aggregationen von gleich großen Kugeln tatsächlich vorzukommen (vgl. Streuung an Hämocyaninlösungen[3]), und die berechneten Kurven geben dann die Streuung exakt wieder. Zweitens können auch beliebige andere Teilchenformen in erster Näherung durch Kugelagglomerate dargestellt werden und die entsprechenden Kratkyschen Kurven als Ersatz für die exakten Streukurven genommen werden. Eine Diskrepanz ist nur insofern zu erwarten, als die Annäherung durch gleich große Kugeln eine Periodizität vortäuscht, die einen Buckel in der Streukurve erzeugt. Daher war es wünschenswert, die Berechnung der Streukurven auf eine breitere, theoretische Basis zu stellen.

c) Exakte Berechnungsmethoden. Zu diesem Zweck wurden vom Verf. drei Methoden entwickelt, die nun der Reihe nach kurz besprochen werden sollen, nämlich

α) die Interferenzmethode,
β) die Abstandsstatistik und
γ) die Koeffizientenmethode.

* Die unter α) dargelegten Gedankengänge finden sich schon bei A. Guinier[7] angedeutet und wurden unabhängig von Roess u. Shull[12] einerseits und vom Autor[4] andererseits auf Ellipsoide angewendet.

Wir wollen im folgenden nur die Grundzüge der Theorie herausarbeiten und zu diesem Zweck eine mehr anschauliche Darstellung wählen. Für eine genauere mathematische Behandlung sei auf die Originalarbeiten[4] verwiesen.

α) *Interferenzmethode.** Diese folgt in der Berechnung ganz der eingangs skizzierten Vorstellung vom Streuvorgang. Es wird zunächst ein Teilchen in bestimmter Lage zum Strahlengang (genauer zur Strahlensymmetrale) betrachtet und die Integration über die Amplituden der von den Volumelementen ausgehenden Elementarwellen durchgeführt. Dann ist noch der Mittelwert über die Amplitudenquadrate aller verschieden gelagerten Teilchen zu bilden. Sehr erleichtert wird der erste Schritt, wenn man die Streuung als Reflexion an einer fiktiven Spiegelebene normal zur Strahlensymmetrale u auffaßt (Abb. 1). Alle Punkte dieser Spiegelebenen haben untereinander die Phasendifferenz Null, können daher innerhalb derselben beliebig verschoben oder in einem Punkt zusammengefaßt gedacht werden. Für die Amplitude ergibt sich so der Ausdruck:

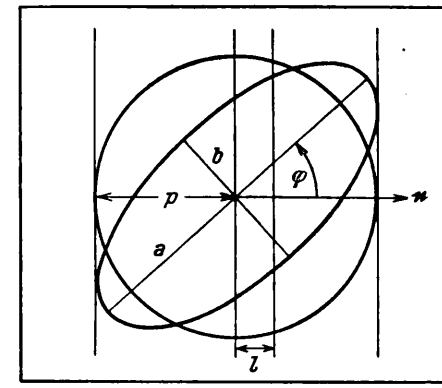


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Ellipsoid und affiner Kugel bei allgemeiner Lage zur Strahlensymmetrale.

$$\mathfrak{A} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} F(l)\, e^{isl}\, dl\,, \qquad (4)$$

wobei $F(l)$ der Querschnitt im Abstand l vom Bezugspunkt ist. Trotz der gedanklichen Einfachheit treten beim zweiten Schritt, nämlich der Mittelung der Amplitudenquadrate über alle Lagen, beträchtliche mathematische Schwierigkeiten auf.

[12] L. C. Roess u. C. G. Shull, J. appl. Physics **18**, Nr. 3, 295, 308 [1947].

3) *Abstandsstatistik.* Die Kratkysche Näherung ist offenbar um so besser zur Approximation von Teilchenformen geeignet, je kleiner die Kugeln angenommen werden. Macht man den Grenzübergang zu unendlich kleinen Kugeln, so kann man diese durch die Volumelemente ersetzen und erhält die exakte Streukurve.** An Stelle der endlichen Abstände d_{ik} tritt dann eine Abstandsstatistik, indem jedem Abstand im Intervall zwischen x und $x + dx$ die Häufigkeit $\psi(x)\,dx$ zugeordnet wird. Dabei ist aus Zweckmäßigkeitsgründen eine bestimmte Länge (am besten die maximale Länge) als Bezugslänge L angenommen, d. h. gleich 1 gesetzt, und sind die Abstände durch ihre Relativwerte x gemessen. Die Abstandsfunktion $\psi(x)$ muß natürlich, wenn nicht anders erwähnt, normiert sein, d. h. das Integral 1 ergeben. Unter diesen Voraussetzungen geht Formel (3) über in

$$\Phi(\mu) = \int_0^1 \psi(x) \frac{\sin x\mu}{x\mu}\, dx; \qquad \mu = \frac{4\pi}{\lambda} L \sin\vartheta . \tag{5}$$

Hierin bedeutet Φ die Intensität, normiert auf den Wert 1 bei $\vartheta = 0$, in Abhängigkeit von μ, der maximalen Phasendifferenz der Bezugslänge. Die Einführung der Variablen μ macht alle Streuformeln von der absoluten Größe der Teilchen unabhängig. Gleichzeitig sieht man, daß zwischen L und ϑ Reziprozität besteht.

Es sei an dieser Stelle an den analogen Ausdruck von Debye und Menke[13] für die Flüssigkeitsstreuung erinnert. Ebenso ist auch die Umkehrung des Fourier-Integrals (5) möglich (vgl. Patterson-Analyse bei Kristallen). Es ist in diesem Zusammenhang vielleicht die Frage von Interesse, welcher Abstandsfunktion die Guiniersche Gl. (1) exakt entspricht. Die Rechnung ergibt einen kugelsymmetrischen Körper, dessen Elektronendichte nach der Gaußschen Fehlerkurve nach außen absinkt.

Auf das rein geometrische Problem der Berechnung der Abstandsfunktion kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei auf die Originalabhandlung[4] verwiesen. Abb. 2 zeigt $\psi(x)$ für drei Grenzfälle: Kugel (dreidimensional), Scheibe (zweidimensional), Nadel (eindimensional).

Kennt man die Abstandsfunktion, so kann daraus die Streukurve nach (5) entweder durch Integration berechnet oder nach einem graphischen Auswertungsverfahren gewonnen werden.

γ) *Koeffizientenmethode.* Durch Reihenentwicklung und gliedweise Integration von (5) folgt für die Streufunktion die universelle Form:

$$\Phi(\mu) = 1 - f_2 \frac{\mu^2}{3!} + f_4 \frac{\mu^4}{5!} \cdots\cdots; \qquad f_n = \int_0^1 \psi(x) x^n\, dx . \tag{6}$$

Darin bedeuten die charakteristischen Koeffizienten f_n der Reihe nach die Mittelwerte der n-ten Potenz von x. Sie können in vielen Fällen ohne

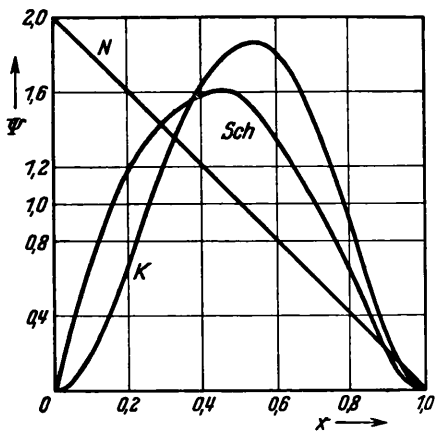


Abb. 2. Abstandsfunktion von Kugel, Scheibe, Nadel.

Kenntnis der Abstandsfunktion rein geometrisch gewonnen werden[4]. Außerdem gibt die universelle Reihenformel die Möglichkeit, die Übergänge zwischen analogen Formen (z. B. gestreckten Zylindern) exakt zu diskutieren; sie macht in den wichtigsten Fällen wieder die Rückkehr zu geschlossenen Ausdrücken möglich.

Gl. (6) gestattet einen interessanten Vergleich mit der Guinierschen Näherung (1). Entwickelt man diese ebenfalls in eine Potenzreihe: $e^{-\frac{R^2 s^2}{3}} = 1 - \frac{R^2 s^2}{3} + \frac{R^4 s^4}{18} \cdots\cdots$, so sieht man Übereinstimmung im quadratischen Glied, denn es gilt immer: $f_2 = 2R^2/L^2$. Beide Kurven haben also im Ausgangspunkt eine Berührung dritter Ordnung und entfernen sich erst allmählich voneinander. Dies ist wichtig für die Frage, wann Gl. (1) angewendet werden darf.

** Diese Überlegung geht auf einen Gedanken von O. Kratky zurück.

[13] P. Debye u. H. Menke, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde, Bd. II, S. 1, Akad. Verlagsgesellschaft [1931].

Welche der drei besprochenen Methoden jeweils am zweckmäßigsten angewendet wird, läßt sich nur bei der praktischen Durchrechnung entscheiden. Für die einfachsten Modelle wurden vom Verf. alle drei Wege beschritten und dabei übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

2. Streufunktionen

a) Globulare Teilchen, Stäbchen, Plättchen. Mit Hilfe der oben erwähnten Methoden ist es also möglich, die Streufunktionen von zahlreichen geometrischen einfachen Körpern zu berechnen. Wie sich zeigt, ist der Verlauf der Kurven ziemlich unempfindlich gegen feinere Formunterschiede. So geben z. B. Kugel, Würfel und ähnliche Körper fast identische Kurven, die ihrerseits wieder mit sehr guter Näherung durch die Gl. (1) dargestellt werden können. Hingegen resultiert ein anderer Kurventyp, wenn die Teilchen in einer oder in zwei Dimensionen bevorzugte Ausdehnung zeigen. Um das zu erkennen, wollen wir zunächst die Streukurven für die drei Grenzfälle Kugel, Scheibe und Nadel betrachten (s. Abb. 3).

a) Kugel*:

$$\Phi = \left[3\,\frac{\sin\mu/2 - \mu/2\cos\mu/2}{(\mu/2)^3}\right]^2 \longrightarrow \frac{72}{\mu^4}$$

b) Scheibe:

$$\Phi = \frac{8}{\mu^2}\left[1 - \Lambda_1(\mu)\right] \longrightarrow \frac{8}{\mu^2} \qquad (7)$$

$$\Lambda_1 = \frac{2}{\mu} J_1 \quad \text{Bessel-Funktion 1. Ordnung}$$

c) Nadel:

$$\Phi = \frac{2}{\mu}\left[\mathrm{Si}\,\mu - \frac{1-\cos\mu}{\mu}\right] \longrightarrow \frac{\pi}{\mu}$$

Si Integralsinus

Nur die Streukurve der Kugel läßt sich genügend genau durch den Guinierschen Ansatz wiedergeben. Die Streukurven von abgeplatteten bzw. gestreckten Körpern müssen zwischen den Kurven für Kugel und Scheibe einerseits bzw. Kugel und Nadel andererseits liegen. Diese drei stellen also Grenzfälle dar. Man sieht sofort aus Abb. 3, daß größere Formunterschiede der Streukurven nur bei länglichen Körpern auftreten werden. Da die Dicke eines Körpers aber nicht unter ein gewisses Maß sinken kann, werden Stäbchen faktisch eine große Länge besitzen. Dieser entspricht in dem beobachtbaren Winkelbereich (etwa $> 10^{-3}$) auch ein großes μ. Wir haben es also gar nicht mit dem typischen Kurventeil von Abb. 3 zu tun, sondern mit dem rechts außen liegenden Ast. Es ist daher wichtig, zu sehen, wie sich die Streufunktion im Grenzfall von großem μ verhält. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, daß die absolute Intensität der Streuung dem Quadrat des Teilchenvolumens, bei gleicher Gewichtskonzentration, also dem Volumen selbst proportional ist. Denken wir uns in einer kolloiden Lösung

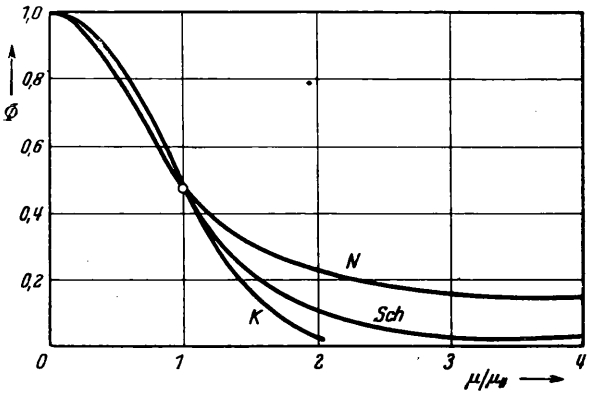


Abb. 3. Streufunktionen von Kugel, Scheibe, Nadel. Die Halbwertspunkte sind durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

von langen Stäbchen je zwei zu einem doppelt so langen vereinigt, so würde die Intensität dadurch auf das Doppelte steigen. Gleichzeitig würde jedem Winkel der doppelte Wert von μ entsprechen, d. h. nach (7c) die halbe Ordinate. Beide Wirkungen heben sich also genau auf. Wenn die Stäbchen also so lang sind, daß im experimentell zugänglichen Winkelbereich bereits die Grenzformel gilt, so spielt ihre wirkliche Länge gar keine Rolle mehr, wohl aber die Dicke, die wir jetzt nachträglich berücksichtigen müssen.

Zu diesem Zweck betrachten wir den Übergang von globularen zu immer längeren Teilchen am Beispiel von gestreckten Ellipsoiden. Für unsere Zwecke genügt es, die Rechnung mit Hilfe der Guinierschen Näherungsformel durchzuführen. Betrachten wir die Streuung an einem Ellipsoid vom Achsenverhältnis $r = a/b$, dessen Rotationsachse um den Winkel φ gegen die Spiegelnormale n geneigt ist (s. Abb. 1). Man erkennt leicht, daß die Schnittflächen Ellipsen sind, die sich von den entsprechenden Kreisschnitten

* Mathematische Symbole in dieser Arbeit richten sich nach den Funktionentafeln von Jahnke u. Emde, Verlag Teubner, Leipzig.

der affinen Kugel vom Radius p ($p^2 = a^2\cos^2\varphi + b^2\sin^2\varphi$) nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Die Streuung muß daher mit der Kugelstreukurve identisch sein*, für die wir die Näherung: $e^{-p^2 s^2/5}$ einsetzen.

Die Mittelung über alle Lagen ergibt dann:

$$\begin{aligned}\widetilde{\Phi} &= v\int_0^{\pi/2} e^{-p^2 s^2/5}\sin\varphi\, d\varphi \\ &= v\, e^{-\mu^2/5}\int_0^{\pi/2} e^{-(v^2-1)\frac{\mu^2}{5}\cos^2\varphi}\sin\varphi\, d\varphi \qquad (8)\\ &= \frac{\sqrt{5}}{\varepsilon\mu}\, e^{-\mu^2/5}\int_0^{\frac{v\varepsilon\mu}{\sqrt{5}}} e^{-u^2}\, du \longrightarrow \frac{\sqrt{5\pi}}{2\,\varepsilon\mu}\, e^{-\mu^2/5}\end{aligned}$$

$$\mu = bs\,; \qquad \varepsilon = \frac{\sqrt{v^2-1}}{v}$$

Das Fehlerintegral in (8) erreicht schon bei mäßigen Werten von $v\mu$ den Grenzwert $\sqrt{\pi}/2$. Die Streufunktion setzt sich dann aus zwei Faktoren zusammen, von denen der eine $(1/\mu)$ der Länge [vgl. (7c)], der andere $(e^{-\mu^2/5})$ der Dicke entspricht. Die Intensitätszunahme mit dem Volumen ist in (8) bereits berücksichtigt und die so korrigierte Streufunktion mit $\widetilde{\Phi}$ bezeichnet.

Wie die exakte Ableitung[4] mit Hilfe der Koeffizientenmethode zeigt, gilt das oben stehende Ergebnis ganz allgemein für sehr lange zylindrische und prismatische Stäbchen. Eine analoge Betrachtung für zweifach unendlich ausgedehnte Plättchen führt zum Faktor $1/\mu^2$, während sehr große globulare Teilchen keine beobachtbare Kleinwinkelstreuung geben können. Die Streufunktionen lassen sich also in den Formeln darstellen:

$$\text{Stäbchen:}\quad \widetilde{\Phi} \sim \frac{1}{\mu}\,\varphi(\mu) \qquad (9)$$

Dicke = Bezugslänge

$$\text{Plättchen:}\quad \widetilde{\Phi} \sim \frac{1}{\mu^2}\,\chi(\mu) \qquad (10)$$

Für die Berechnung der Querschnittsfunktion φ gelten analoge Formeln wie für die von Φ:

$$\varphi(\mu) = \int_0^1 \psi(x)\, J_0(x\mu)\, dx \qquad (11)\ (\text{vgl. } 5)$$

J_0 Bessel-Funktion 0ter Ordnung

* Dieser Zusammenhang wurde schon von A. Guinier[7] erwähnt und von R. Hosemann[14] für theoretische Untersuchungen über die Kleinwinkelstreuung von orientierter Cellulose verwendet.

$$\varphi(\mu) = 1 - f_2\frac{\mu^2}{2^2} + f_4\frac{\mu^4}{(2\cdot 4)^2} - \cdots \qquad (12)\ (\text{vgl. } 6)$$

$$\varphi(\mu) \sim e^{-f_2\frac{\mu^2}{4}} = e^{-K^2 s^2/2} \qquad (13)\ (\text{vgl. } 1)$$

Der letzte Ausdruck ist analog der Guinierschen Näherungsformel gebildet und kann mit den gleichen Einschränkungen verwendet werden. Die Dickenfunktion χ für Plättchen ergibt sich zu:

$$\chi(\mu) = \left(\frac{\sin\mu/2}{\mu/2}\right)^2 = \Lambda^2_{1/2}(\mu/2). \qquad (14)$$

Von der Form des Plättchens wird die Streukurve überhaupt unabhängig, wenn es nur genügend groß ist. Als Ergebnis obiger Betrachtungen werden wir so zur Unterscheidung von drei Teilchentypen hinsichtlich der Streukurven geführt, nämlich von: a) globularen Teilchen, b) Stäbchen, c) Plättchen.

Wir stellen nun noch die exakten Formeln für die Streufunktionen von drei Spezialfällen zusammen:

a) Kugel*: $\Phi = \Lambda^2_{3/2}(\mu/2)$;

b) Kreiszylinder (unendlich):

$$\widetilde{\Phi} \sim \frac{1}{\mu}\Lambda^2_1(\mu/2)\,; \qquad (15)$$

c) Plättchen (unendlich):

$$\widetilde{\Phi} \sim \frac{1}{\mu^2}\Lambda^2_{1/2}(\mu/2)$$

Das eigentümliche Streuverhalten der Stäbchen und Plättchen läßt sich leicht durch eine anschauliche Überlegung verstehen. In einer kolloiden Lösung mögen sich sehr lange Stäbchen in allen möglichen Lagen befinden, dann können nur diejenigen Stäbchen einen merklichen Beitrag zur Streuung liefern, die fast genau in der Spiegelebene liegen. Der zulässige Winkelbereich, um den sie dazu geneigt sein können, ist offenbar cet. par. der Länge und dem Abbeugungswinkel 2ϑ umgekehrt proportional. Letzteres deshalb, weil es genau genommen nur auf die Phasendifferenz zwischen den beiden Endpunkten ankommt und diese dem Abbeugungswinkel proportional ist.

* Die Identität dieses Ausdrucks, den wir der Analogie halber gewählt haben, mit (2) und (6a) entnehmen wir der Arbeit von Shull u. Roess[12].

[14] R. Hosemann, Z. Physik **113**, 751 [1939]; **114**, 133 [1939]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 535 [1940].

Der Einfluß der Länge wird durch die Volumabhängigkeit der Streuintensität gerade kompensiert. Die Streukurve hängt in erster Linie vom Querschnitt ab, der praktisch immer dieselbe Lage normal zur Spiegelebene hat. Die Rechnung führt auf Gl. (11). Zusätzlich ist aber die Anzahl der wirksamen Stäbchen dem Abbeugungswinkel und damit μ umgekehrt proportional, woraus sich sofort (8) ergibt. Diese Überlegung läßt sich analog auch für Plättchen anstellen.

b) Gestreckte Körper von periodischem Aufbau. In der Natur dürfte der Fall nicht selten sein, daß sich stäbchenförmige Gebilde durch periodische Aneinanderlagerung von einfachen Teilchen bilden. In diesem Fall legt schon die Kratkysche Berechnung der unendlichen Kugelreihe den Gedanken nahe, daß bei Vielfachen des Braggschen Winkels Maxima auftreten (Abb. 4). Tatsächlich zeigt die Rechnung[4] wieder für ein unendlich dünnes, aber periodisch mit Elektronendichte belegtes Stäbchen, daß sich der normalen Stäbchenstreukurve (7c) eine sprungweise Erhöhung der Intensität bei Vielfachen des Braggschen Winkels überlagert. Das Ergebnis ist auch anschaulich leicht zu verstehen. Nehmen wir an, ein solches Stäbchen liege in Richtung der Strahlensymmetrale, so muß es einen scharfen Reflex unter einem Winkel geben, der mit der Periodenlänge nach der Braggschen Beziehung zusammenhängt. Liegt nun das Stäbchen unter einem Winkel φ zur Strahlensymmetrale geneigt, so bedeutet dies eine Verkürzung der Periodenlänge auf das $\cos\varphi$-fache. Die Streuung muß daher zu dem entsprechend größeren Winkel gehen. Ein ungeordnetes System von solchen Stäbchen gibt also eine kontinuierliche Reihe von Reflexen zu Winkeln vom Braggschen Winkel aufwärts, während kleinere Winkel durch die Periodizität überhaupt nicht berührt werden. Dasselbe gilt natürlich für die höheren Ordnungen.

c) Statistisch verknäuelte Fäden. Es ist nun interessant zu verfolgen, wie sich das Streuverhalten ändert, wenn die Kugelreihe nicht mehr gestreckt ist, sondern die Form eines statistisch verknäuelten Fadens besitzt. In diesem Fall kann die Kleinwinkelstreuung berechnet werden, wenn das statistische Gesetz für den mittleren Abstand eines Punktes vom Ursprung bekannt ist, und zwar genügt es, das mittlere Abstandsquadrat zu kennen, da wir dann jedem Fadenpunkt eine Guiniersche Kurve mit dem entsprechenden Streumassenradius zuordnen können.

[15] G. Porod, Mh. Chem., im Druck.

Es möge in diesem Zusammenhang kurz die vom Verf.[15] vorgeschlagene Abstandsstatistik skizziert werden. Als Modell für ein Fadenmolekül betrachten wir einen biegsamen Faden mit folgenden Eigenschaften: Jedes infinitesimale Fadenelement soll nur von der Richtung des vorhergehenden abhängen, und zwar so, daß immer die gleiche Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte mittlere Richtungsabweichung besteht. Dadurch wird dem ganzen Faden eine gewisse Fortschreitungstendenz (Persistenz) in Richtung des ersten Fadenelements aufgeprägt. Mathematisch folgt daraus, daß die mittlere Projektion der Fadenelemente auf die Anfangsrichtung in geometrischer Progression bzw. bei stetiger Betrachtung nach dem Exponentialgesetz abnimmt (vgl. die Theorie der Brownschen Bewegung von Smoluchowski[16]. Die gesamte mittlere Projektion des unendlich langen Fadens

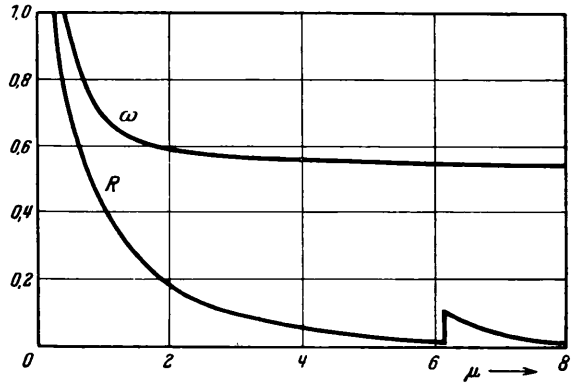


Abb. 4. Streufunktion der unendlichen Kugelreihe und Knäuelfaktor (Bezugslänge = Persistenzlänge).

hat daher einen endlichen Wert, den wir als Persistenzlänge a bezeichnen wollen. Diese stellt offenbar ein Maß für die Steifigkeit des Fadens dar, d. h. seine Tendenz, die Richtung beizubehalten. Unter den gemachten Voraussetzungen unterscheiden sich Fäden verschiedener Steifheit nur durch ihre Persistenzlänge, und wir können eine universelle Statistik aufstellen, wenn wir diese als Einheitslänge einführen. Für das mittlere Abstandsquadrat r^2 zweier Punkte, die durch die Fadenlänge l getrennt sind, erhalten wir:

$$\varrho^2 = 2\,(x - 1 + e^{-x}) \to 2\,x \qquad \begin{matrix} x = l/a \\ \varrho^2 = \bar{r^2}/a^2\,, \end{matrix} \qquad (16)$$

was für große Längen in die bekannte Formel des Irrflugproblems übergeht. Gleichzeitig gehorcht dann die Abstandswahrscheinlichkeit dem Gaußschen Gesetz. Der Intensitätsanteil an der Streuung eines solchen Abstands ist exakt gegeben durch die Guiniersche Formel $e^{-\varrho^2\mu^2/6}$. Bei kleinen Abständen stimmt sie nicht mehr ganz, behält aber noch den Charakter einer guten Näherung; dies um so mehr, als dann

[16] M. v. Smoluchowski, Ann. Physik **21**, 756 [1906].

hauptsächlich nur der linke Kurventeil in Erscheinung tritt, der ja durch Gl. (1) besonders gut dargestellt wird (vgl. die Bemerkung bei der Koeffizientenmethode). Es bleibt nun noch die Integration über alle Gaußschen Kurven:

$$\tilde{\Phi} = a\int_0^\infty e^{-\frac{1}{3}\mu^2(x-1+e^{-x})}dx = ae^p\int_0^\infty e^{-p(x+e^{-x})}dx\,; \qquad p=\frac{1}{3}\mu^2$$

$$= a\frac{e^p}{p^p}\int_0^p t^{p-1}e^{-t}dt = ae^p\frac{(p-1,p)!}{p^p}$$

$$= \frac{a}{\mu}\omega(\mu)\,; \qquad a = \text{Bezugslänge}$$

Das Ergebnis können wir so ausdrücken: Bei verknäuelten Fäden überlagert sich der normalen Stäbchenkurve noch ein Knäuelfaktor $\omega(\mu)$, der sich folgendermaßen darstellt (s. Abb. 4):

$$\omega(\mu) = \frac{3}{2\mu}e^p\left(1-\frac{p^2}{p+1}+\frac{p^3}{2!(p+2)}\cdots\cdots\right)$$

$$\rightarrow \begin{cases} \sim 1/\mu & \sim \mu < 1 \\ \sim \text{const} & \sim \mu > 1 \end{cases} \qquad (17)$$

$$p = \mu^2/_3$$

Die Verknäuelung wirkt sich also nur bei kleinen Winkeln aus und erzeugt dort einen zusätzlichen Anstieg mit $1/\mu$ gegen den Nullpunkt zu. Obwohl experimentelle Daten in dieser Richtung noch nicht vorliegen, darf man vielleicht hoffen, auf diese Weise Aufschluß über den Verknäuelungsgrad von Fadenmolekülen zu bekommen. Eine Störung durch den Einfluß der Dicke und der Periodizität ist nicht zu befürchten, da diese sich in der Streukurve erst bei größeren Winkeln bemerkbar machen.

d) Polydisperse Systeme. Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf homodisperse Systeme, d. h. es wurde für alle Teilchen gleiche Form und Größe angenommen. Ist dies nicht der Fall, so erhalten wir eine Überlagerung verschiedener Streukurven. Solange die Teilchen nicht allzu verschieden sind, ändert sich dabei am Typus wenig, wie der Verf. für Gaußsche und Maxwellsche Verteilung gezeigt hat[4,17]. L. C. Roess und C. G. Shull[12] haben solche Überlagerungen für verschiedene Größenverteilungen von Kugeln und Ellipsoiden rechnerisch durchgeführt und Methoden zur Auswertung angegeben. Doch scheint es fraglich, ob sich bei dem derzeitigen Stand der experimentellen Technik so genaue Schlüsse aus der Kleinwinkelstreuung ziehen lassen. Im allgemeinen wird man sich mit der Angabe einer mittleren Größe begnügen müssen. Dabei ist aber zu beachten, daß große Teilchen viel intensiver streuen als kleine und der Mittelwert daher zu groß ausfällt. Dies ist wichtig, da die Kleinwinkelstreuung mehrfach zur Bestimmung von Partikelgrößen verwendet wurde[18]. Die Bestimmung der Größenverteilung, wie sie von mehreren Autoren[14,19] durchgeführt wurde, ist an die Voraussetzung gebunden, daß alle Teilchen ziemlich gleiche Form haben.

II. Dichtgepackte Systeme

Wenn die mittleren Abstände zwischen benachbarten Teilchen von derselben Größenordnung sind wie deren eigene Abmessungen, muß die interferenzmäßige Wechselwirkung berücksichtigt werden. Offenbar ist die Variationsmöglichkeit für dichtgepackte Systeme viel größer als für verdünnte, denn es sind, abgesehen von Verschiedenheiten der Teilchenform und Teilchengröße, auch die mannigfachsten Anordnungen denkbar. Vor allem ist auch die Möglichkeit orientierter (anisotroper) Systeme in Betracht zu ziehen. Eine exakte Theorie scheint unter diesen Umständen undurchführbar. Wir werden uns daher darauf beschränken, im folgenden Abschnitt die wichtigsten Gesichtspunkte qualitativ herauszuarbeiten und dann deren Anwendung an einigen Beispielen zu zeigen.

1. Theoretische Grundlagen

Wenn wir, von einem verdünnten System ausgehend, uns die Teilchen immer mehr genähert denken, so tritt die wechselseitige Interferenz in zunehmendem Maße in Erscheinung. Führen wir jedoch dieses Gedankenexperiment so weit, daß der größte Teil des Volumens von den Teilchen erfüllt ist und nur spärliche Zwischenräume übrig bleiben, so kehrt sich die Erscheinung um: wir haben wieder ein verdünntes System vor uns, aber diesmal in bezug auf die Zwischenräume. Nach

[17] G. Porod, Acta physic. austriac., im Druck.

[18] H. Brusset, J. Devaux u. A. Guinier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **216**, 152 [1943]; H. Brusset, Thèses, Paris 1948.

[19] P. B. Elkin, C. G. Shull u. L. C. Roess, Ind. Engng. Chem. **37**, 327 [1945]; M. H. Jellinek, E. Solomon u. I. Fankuchen, ebenda **18**, 172 [1946].

einem bekannten Reziprozitätssatz der Optik ist es gleichgültig, welche der beiden Phasen eines Systems man als streuendes Medium betrachtet. Der Grenzfall dichtester Packung liegt also für unsere Betrachtungen bei einer Verteilung der beiden Phasen von 1 : 1. In diesem Fall ist auch, wie leicht einzusehen, die größte Streuintensität zu erwarten.

Wir wollen nun den Übergang vom verdünnten zum dichtgepackten System rein schematisch verfolgen. Es seien Teilchen der Elektronendichte ϱ in einem Medium (ϱ_0) eingebettet. Die mittlere Elektronendichte sei ϱ'. Bei verdünnten Systemen liegt sie nahe ϱ_0, bei dichtgepackten etwa in der Mitte und bei überdichtgepackten Systemen gegen Abstände zwischen den Teilchen gleich wahrscheinlich sind, wird das zweite Glied gleich Null. Wir können uns, von einem bestimmten Teilchen aus betrachtet, alle übrigen im Raum verschmiert denken. Die wechselseitige Interferenz des Teilchens mit der Umgebung wird dann durch das Phasenintegral über den gesamten (praktisch unendlichen) Raum V, mit Ausnahme einer Zone um das Teilchen selbst, beschrieben. Dieses Integral kann als Differenz zweier Integrale, nämlich des Integrals über den gesamten Raum (= Null) und des Integrals über die Undurchdringlichkeitssphäre ω, dargestellt werden. Letzteres muß bei globularen Teilchen etwa eine Gaußsche Kurve ergeben, die also von der ursprünglichen Streu-

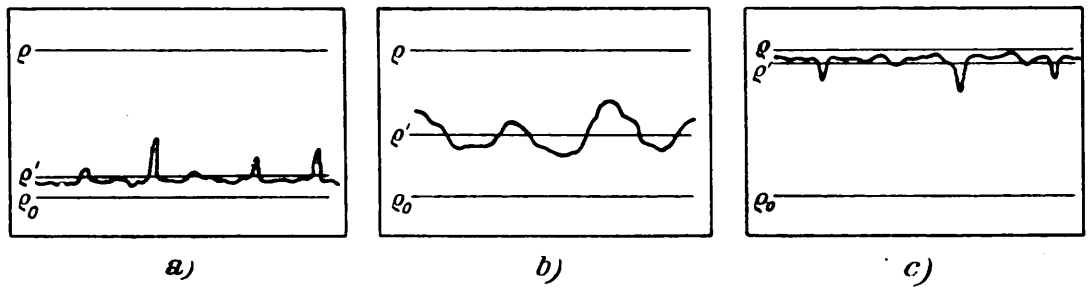


Abb. 5. Schwankungen der Elektronenbelegung längs der Strahlensymmetrale.

ϱ zu. Wir gehen nun nach der eingangs dargestellten Interferenzmethode vor. Die mittlere Belegungsdichte der Spiegelebenen muß natürlich gleich ϱ' sein. Verantwortlich für die Kleinwinkelstreuung sind aber die Schwankungen um diesen Mittelwert längs der Spiegelnormale n. Abb. 5 stellt die Verhältnisse qualitativ dar. Unter allen Umständen müssen die Abweichungen der Elektronendichte nach oben und nach unten sich genau aufheben. Daraus folgt im Falle a) und c), daß die Buckel der Dichtekurve gegen die Grenzlinie ϱ bzw. ϱ_0 zu schmäler und seltener sein müssen als umgekehrt. Die Lage dieser Buckel ist natürlich statistisch ungeordnet; wir haben ein verdünntes System vor uns. Im Falle b) sind Dichteabweichungen nach oben und unten etwa gleich häufig. Ihr stetiger Wechsel erweckt den Eindruck einer gewissen Ordnung. Die Streuung wird sich dem Flüssigkeitstyp nähern.

Ganz allgemein kann die von einem System herrührende Streuung in zwei Anteile zerlegt werden: erstens die Streuung der einzelnen Teilchen an sich, zweitens die wechselseitige Interferenz derselben. Falls, wie in einem verdünnten System, alle

kurve abzuziehen ist. Dabei sind folgende zwei Punkte wesentlich: erstens war das Wechselwirkungsintegral über einen Raum der Elektronendichte ϱ' zu erstrecken. Die absolute Intensität der Subtraktionskurve verhält sich daher zu der Einzelstreukurve wie $\varrho'\omega : \varrho v = \Omega/V$. Zweitens ist die Undurchdringlichkeitssphäre unter allen Umständen größer als das Eigenvolumen v des Teilchens; die ihr entsprechende Streukurve reicht also nur zu kleineren Winkeln. Die Subtraktion führt dann zu einem flüssigkeitsähnlichen Ring mit geringer Intensität $(1 - \Omega/V)$ beim Nullpunkt. Wir wollen diese Erscheinung als Undurchdringlichkeitseffekt bezeichnen.

Zu einem anderen Ergebnis gelangt A. Guinier[7] durch eine analoge Betrachtung. Nur setzt er das Undurchdringlichkeitsvolumen gleich dem Volumen des Einzelteilchens, was in diesem Fall nicht gerechtfertigt erscheint, und erhält dadurch eine Subtraktionskurve, die sich von der Kurve für das verdünnte System nur um den Faktor ϱ'/ϱ unterscheidet. Es resultiert danach keine Änderung der Kurvenform, sondern nur eine Schwächung der Intensität mit zunehmender Dichtigkeit der Packung. Wir können uns nach den oben ausgeführten Überlegungen nicht

der Ansicht von A. Guinier und D. P. Riley[6] anschließen, wonach der Einfluß dichter Packung nur bei gleichartigem Bau der Teilchen merklich sein soll. Wenn dichte Systeme die typische Streukurven verdünnter Systeme geben[6,18], so liegt eben ein überdichtgepacktes System vor (vgl. oben).

Wie oben ausgeführt, ist also durch den Undurchdringlichkeitseffekt allein eine geringe Intensität $(1-\Omega/V)$ bei kleinsten Winkeln zu erwarten. Dieser Ausdruck kann sogar negativ, also physikalisch sinnlos werden.* Wenn auch eine exakte statistische Theorie undurchführbar erscheint, so liegt doch der Gedanke nahe, daß hier die Grenze des Bereichs, in dem unsere Voraussetzung, nämlich gleiche Abstandswahrscheinlichkeit, gilt, überschritten wird. Bei dichterer Packung müssen, wie man leicht einsieht, bestimmte Anordnungen bevorzugt werden. Wir gelangen so zu einem Modell, das in der Teilchenanordnung eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Flüssigkeit zeigt. Es ist dementsprechend auch ein ähnliches Beugungsdiagramm, nur bei viel kleineren Winkeln, zu erwarten. Diesmal entspricht aber der Beugungsring etwa der nach dem Braggschen Gesetz für den mittleren Abstand zu erwartenden Interferenz. So einfach diskutierbar ist der Ordnungseffekt aber nur bei Vorliegen etwa gleichartiger Teilchen. Im allgemeinen wird man bei der Anwendung des Braggschen Gesetzes vorsichtig sein müssen. So erhält man beim bloßen Vorliegen des Undurchdringlichkeitseffektes größenordnungsmäßig den Durchmesser der mittleren Undurchdringlichkeitssphäre.

In manchen Fällen erhält man bei dichtgepackten Systemen eine sehr intensive und sehr rasch abnehmende Schwärzung bei kleinsten Winkeln (Kleinstwinkelstreuung). Sie deutet auf das Vorhandensein großer Gebilde (Pakete), also eine Art Überstruktur, hin. An sich würde ein solches Paket von z. B. 10000 Å eine Kleinwinkelstreuung geben, die außerhalb des experimentell zugänglichen Winkelbereiches fällt. Wir haben jedoch schon bei der Diskussion der Stäbchen und Plättchen gesehen, daß es notwendig ist, auch den weiteren Verlauf der Streukurve in Betracht zu ziehen. Nun zeigen alle Streukurven einen welligen Verlauf, der aber normalerweise nicht mehr intensiv genug ist, um experimentell erfaßt zu werden. Im vorliegenden Fall aber, wo es sich um sehr große Gebilde handelt, muß auch dieser Teil der Streukurve sichtbar werden. Nur ist die Periode viel zu kurz, als daß man die einzelnen Wellen als solche wahrnehmen könnte. Vielmehr resultiert ein Durchschnitt, der die mittlere halbe Höhe der Wellen angibt (s. Abb. 6). Es wäre also ganz verfehlt, aus dem Bereich der Kleinstwinkelstreuung eine Abmessung des Pakets entnehmen zu wollen.

* Auf diesen Umstand wurde auch von A. Guinier anläßlich einer brieflichen Diskussion hingewiesen.

In der zusammenfassenden Darstellung von Nowacki[9] wird eine ähnliche Streukurve als typisch für dichte Systeme langgestreckter Teilchen angeführt. Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, daß die Form der Einzelteilchen einen so grundlegenden

Abb. 6. Entstehung der Kleinstwinkelstreuung durch Mittelung über eine wellige Streukurve.

Einfluß auf die Streukurve haben kann. Vielmehr liegt die Annahme nahe, daß gerade bei nichtglobularen Teilchen solche Paketbildung leicht vorkommen kann (Aneinanderlagerung mit stellenweisen Verwerfungen), während bei globularen Teilchen kein Grund dafür zu sehen ist.

Wir werden also bei der Betrachtung dichtgepackter Systeme drei Effekte zu unterscheiden haben:

α) Undurchdringlichkeitseffekt.
β) Ordnungseffekt,
γ) Begrenzungseffekt.

Daneben ist noch der Fall einer Orientierung (Anisotropie) des Systems von Wichtigkeit. Er ist nur dann zu erwarten, wenn stäbchen- oder plättchenförmige Teilchen vorliegen. Wir erhalten dabei nicht mehr ein radialsymmetrisches Beugungsbild, sondern eine Schwärzung hauptsächlich in der Ebene des kleinsten Teilchenquerschnittes. Man kann geradezu von einer Abbildung

des Teilchens, allerdings um 90° gedreht, reden[7, 14]. Für die wechselseitige Interferenz gilt ganz analog das oben Gesagte.

Da vollkommen exakte Orientierung praktisch ausgeschlossen ist, sei noch auf den Einfluß einer Störung hingewiesen. Wie schon bei Besprechung der Stäbchenstreufunktion ausgeführt wurde, geben sehr lange Stäbchen nur dann einen merklichen Beitrag zur Streukurve, wenn sie fast genau in der Spiegelebene liegen. Es ist daher fast gleichgültig, ob die Stäbchen gänzlich ungeordnet sind oder nur in einem endlichen Winkelbereich um die Spiegelebene liegen. Das Resultat ist in beiden Fällen ein Faktor $1/\mu$ zur eigentlichen Streukurve. Bei endlich langen Stäbchen, die vorzugsweise in einer Richtung orientiert sind, wirkt sich die Unregelmäßigkeit der Orientierung in einem Faktor H aus, der jedenfalls schwächer als $1/\vartheta$ mit dem Winkel abnimmt. Die Annahme eines ideal orientierten Systems stellt demnach nur eine sehr grobe Näherung dar.

2. Spezielle Systeme

Wir wollen nun kurz die Anwendung auf zwei spezielle Systeme besprechen, nämlich: a) Kugelhaufen, b) Mizellenpaket.

a) Kugelhaufen. Im Falle von dichter Packung globularer Teilchen interessiert uns aus praktischen Gründen weniger eine regelmäßige Anordnung, als vielmehr die vollkommen ungeordnete statistische Verteilung hinsichtlich Größe und Lage. Unter der Annahme von gleich großen Kugeln und vollkommen gleichmäßiger Verteilung wurde die Rechnung bereits von Debye[20] durchgeführt. Es ergab sich, daß bereits die Undurchdringlichkeit der Kugel, d. h. das Fehlen von Abständen kleiner als der Durchmesser, ausreicht, um einen Interferenzring zu erzeugen. Vom Verf. wurde die Rechnung analog auf zwei Arten statistischer Verteilung der Kugelgrößen (Maxwellsche Verteilung und gleiche Wahrscheinlichkeit für Radien zwischen bestimmten Grenzen) erweitert; sie ergab für beide Annahmen qualitativ übereinstimmende Kurven. Da es sich hier um eine in Wirklichkeit kaum je zutreffende Modellvorstellung handelt, begnügen wir uns, an Stelle der exakten Endformeln nur die dem Guinierschen Ansatz entsprechenden Näherungen anzuführen (Maxwellsche Häufigkeitsverteilung der Radien):

$$\Phi = e^{-0{,}9\,\mu^2} - \frac{50}{7}\,\varepsilon\, e^{-2{,}2\,\mu^2}, \qquad (18)$$

Bezugslänge = häufigster Radius,
ε = Raumerfüllungskoeffizient.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß, falls die Packungsdichte ε einen bestimmten Grenzwert (0.14) überschreitet, sich eine negative Intensität

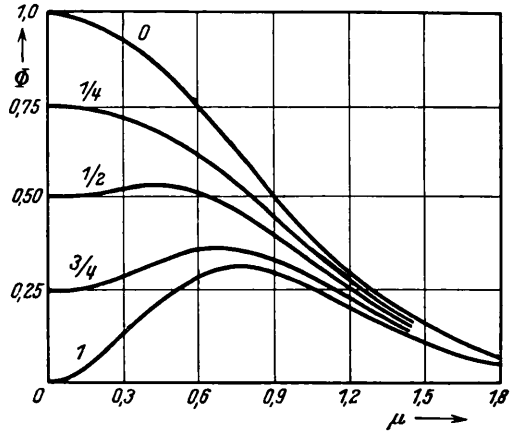


Abb. 7. Kugelhaufen mit Maxwellscher Größenverteilung der Radien. Bezugslänge = häufigster Radius. $\varepsilon' = \frac{50}{7}\,\varepsilon = 0,\ 1/4,\ 1/2,\ 3/4,\ 1.$

bei kleinen Winkeln, also ein sinnloses Resultat ergibt. Offenbar müssen bei größerer Dichtigkeit bestimmte Anordnungen bevorzugt auftreten, auch wenn sonst kein ordnendes Prinzip vorhanden ist. Doch kommt durch die obige Rechnung der Übergang vom verdünnten zum dichtgepackten System richtig zum Ausdruck, wie Abb. 7 zeigt.

b) Das Mizellenpaket*. In vielen Naturstoffen (Cellulose, gedehnter Kautschuk usw.) sind blättchenförmige Aggregate (Mizellen) nachgewiesen worden[21]. Der Gedanke liegt nahe, daß diese Mizellen bei dichterer Packung sich mit der Breitseite aneinanderlegen und dadurch eine regelmäßige Anordnung in einer Dimension erhalten. Es handelt sich hier also um ein typisch orientiertes System. Da die Länge und Breite der Mizellen als sehr groß angesehen werden kann, muß die

[20] P. Debye, Physik. Z. **28**, 135 [1927].

* R. Hosemann[14] hat die Kleinwinkelstreuung von orientierter Cellulose unter der Annahme eines verdünnten Systems diskutiert und eine Größenverteilung der Mizellen abgeleitet. Wie bereits O. Kratky bemerkt hat, scheint es aber in diesem Fall nicht zulässig, vom Einfluß dichter Packung abzusehen.

[21] A. Burgeni u. O. Kratky, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 401 [1928]; O. Kratky u. H. Mark, ebenda **36**, 129 [1937].

Kleinwinkelstreuung bei Durchstrahlung senkrecht zur Gitterlinie im wesentlichen in der Äquatorebene liegen. Wir dürfen daher das Problem eindimensional behandeln. Wichtig ist nun das statistische Gesetz, nach dem die gegenseitige Lage und Größe der Mizellen geregelt ist. Vom Autor wurden zwei Fälle *begrenzter* Pakete durchgerechnet, die als Typ α und Typ β bezeichnet werden sollen.

Typ α[4,8]. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Mizellmittelpunkten schwankt nach dem Gaußschen Gesetz um einen Mittelwert. Liegen zwischen zwei Mizellen n Zwischenräume, so ist der mittlere Abstand das n-fache des Grundabstands und die mittlere Schwankung $\sqrt{n}$-mal so groß. Die Rechnung ergibt ein verschwommenes Maximum beim Braggschen Winkel und eine sehr steile Kleinstwinkelstreuung, deren Intensität von der Paketgröße abhängt (s. Abb. 8). Dieses Modell entspricht ziemlich dichter und geordneter Packung.

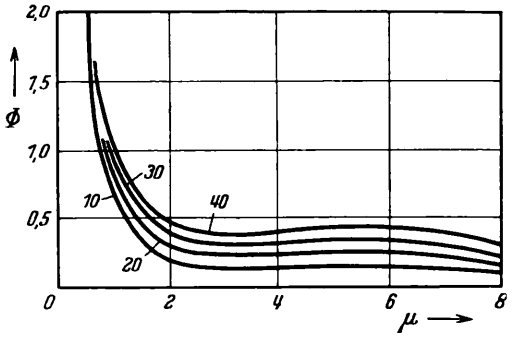


Abb. 8. Mizellenpaket, Typ α, zu 10, 20, 30, 40 Mizellen. Streukurven der Reihe nach überhöht. Bezugslänge = mittlerer Gitterabstand.

Typ β. Die Abstandsstatistik ist hier dieselbe wie im Falle des Kugelhaufens, aber unter Berücksichtigung der Paketbegrenzung, d. h. es werden nur der Undurchdringlichkeitseffekt und der Begrenzungseffekt berücksichtigt. Wieder erhalten wir eine Kleinwinkelstreuung und eine Kleinstwinkelstreuung, die sich wie bei Typ α zusammensetzen:

$$\Phi = \Phi_1 + \frac{1}{n}\Phi_2, \qquad \begin{matrix} \Phi_1 = \text{KWS}, \\ \Phi_2 = \text{Klst. WS}, \\ n = \text{Zahl der Mizellen}. \end{matrix} \qquad (19)$$

Dieses Modell zeigt wieder den Übergang vom verdünnten zum dichtgepackten System (Abb. 9). Der Grenzwert der Packungsdichte liegt diesmal bei $^1/_2$, also gerade bei dem Wert, von dem an nach dem Reziprozitätssatz die Zwischenräume als streuende Bereiche angesehen werden können.

Dasselbe Problem der linearen Mizellverteilung, aber *ohne Berücksichtigung der Begrenzung*, wurde unter anderen statistischen Annahmen auch von Zernicke und Prins[22] behandelt. J. J. Hermans* hat eine allgemeine Formel angegeben, in der keine spezielle Annahme über die Statistik gemacht ist. Diese Formel läßt sich leicht auf begrenzte Pakete erweitern und führt nach Einsetzen des Gaußschen Gesetzes wieder auf Typ α.

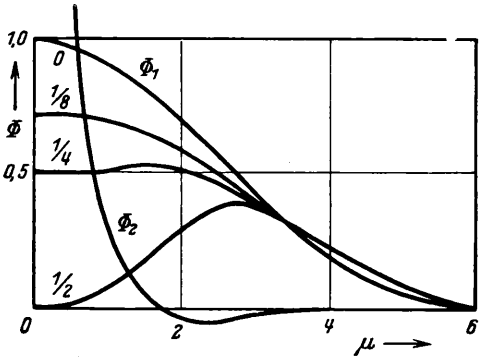


Abb. 9. Mizellenpaket, Typ β. $\varepsilon = 0,\ ^1/_8,\ ^1/_4,\ ^1/_2$; Φ_1 = Kleinwinkelstreuung, Φ_2 = Kleinstwinkelstreuung; Bezugslänge = mittlere Mizelldicke.

Bei der Kleinwinkelstreuung von Cellulose wird im Gegensatz zur Rechnung nie ein Maximum erhalten. Es scheint der Einfluß des Faktors H (unvollkommene Orientierung) vorzuliegen, der die Streukurven mit zunehmendem Winkel immer mehr schwächt. Interessant ist die Deutung von O. Kratky[5,8]. Er nimmt an, daß in der Faser viele Pakete mit sehr verschieden dicken Mizellen vorliegen. Die Überlagerung aller Maxima kann dann ebenfalls eine glatte Kurve geben. Diese würde also nach Umzeichnung auf die Dicke D als Abszisse die Häufigkeitsverteilung derselben angeben. Die Abszissentransformation folgt aus der Differentiation der Braggschen Beziehung:

$$\lambda = 2\,D\,\vartheta\,;\quad D\,d\vartheta + \vartheta\,dD = 0\,;$$

$$\frac{dD}{d\vartheta} = -\frac{D}{\vartheta} \sim \frac{1}{\vartheta^2}. \qquad (20)$$

[22] F. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927].

* Nach einer brieflichen Mitteilung.

Es muß also die experimentelle Streukurve mit ϑ^2 durchmultipliziert werden, um die Häufigkeitsverteilung der Mizelldicken zu bekommen. Die Anwendung dieses Prinzips ergab recht gute Übereinstimmung mit nach anderen Methoden gewonnenen Resultaten für die mittlere Mizelldicke.

III. Äußere Kleinwinkelstreuung

Bei experimentellen Untersuchungen der Kleinwinkelstreuung macht sich sehr störend der Umstand bemerkbar, daß alle Metallteile (Schneiden), die zur Begrenzung des Strahls verwendet werden, selbst eine Kleinwinkelstreuung geben, und zwar tritt diese Erscheinung auch dann auf, wenn bestimmt keine Inhomogenitäten des Materials vorliegen, wie z. B. an einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare. Flüssigkeiten selbst geben keine Kleinwinkelstreuung. Die Ursache für das Auftreten dieser äußeren Kleinwinkelstreuung muß daher darin zu suchen sein, daß das Objekt nur am Rande durchstrahlt wird. Die Streuwellen, die von den einzelnen Punkten der durchstrahlten Kalotte ausgehen, vernichten sich nicht ganz durch Interferenz, sondern überlagern sich in einem kleinen Winkelbereich, der von der Durchstrahlungsdicke abhängt. Diese wird um so kleiner sein, je größer die Absorption des Materials ist. Die Rechnung ergab für eine Dreiecksschneide folgenden Ausdruck:

$$\Phi = \frac{1}{(1+\mu^2)^2}\,; \quad \mu = \frac{4\pi \sin\vartheta}{\lambda \sigma \operatorname{tg} a}\,; \tag{21}$$

a = halber Öffnungswinkel,
σ = Absorptionskoeffizient.

Die Streukurve ist also wieder eine Glockenkurve mit dem Halbwertspunkt bei sehr kleinen Winkeln und einem Abfall mit $1/\vartheta^4$. Trotzdem kann auch bei größeren Winkeln noch eine merkliche Streuung erwartet werden, da die Intensität bei einem einzigen, als ganzes streuenden Teilchen sehr groß sein muß. Natürlich kommt nur eine Streuung in der Querschnittebene in Frage, weil die Abmessung des Präparats normal dazu von makroskopischen Dimensionen ist. Bei monochromatischen Aufnahmen ist die äußere Kleinwinkelstreuung wesentlich schwächer als bei polychromatischen, was neben anderen Ursachen wohl darauf zurückzuführen ist, daß für die schädliche Kleinwinkelstreuung hauptsächlich die langwellige Bremsstrahlung verantwortlich ist. Diese streut infolge der größeren Wellenlänge an und für sich zu größeren Winkeln und hat durch den größeren Absorptionskoeffizienten auch eine kleinere Eindringtiefe, was in derselben Richtung wirkt. Für zylindrische Präparate ergab eine graphische Auswertung eine ähnliche Streukurve. Wir möchten aber betonen, daß der Rechnung in diesem Fall kein zu großes Gewicht beigelegt werden darf, da kleine unvermeidbare Unregelmäßigkeiten der Oberfläche (Scharten der Schneide usw.) unkontrollierbare Einflüsse auf das Streuverhalten haben. Jedenfalls kann aber dadurch die äußere Kleinwinkelstreuung nur vergrößert werden.

Eine ähnliche Erscheinung ist zu erwarten, wenn sich auf der Oberfläche des Präparats eine dünne Schicht einer Verunreinigung befindet, auch wenn diese aus einer an sich kleinwinkelstreuungsfreien Substanz besteht. Es sei nur darauf hingewiesen, daß hier vielleicht eine Auswertungsmöglichkeit vorliegt. Sonst wird sich das Interesse mehr darauf richten, die äußere Kleinwinkelstreuung zu vermeiden. Dies kann dadurch geschehen, daß man möglichst homogenes Material von geringer Absorption mit möglichst glatter Oberfläche nimmt. Bei Dreiecksschneiden ist ein spitzer Winkel günstiger als ein stumpfer, weil dabei der Winkelbereich der Streuung verkleinert wird.

Vorliegende Arbeit, die im Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz durchgeführt wurde, stellt teils eine Zusammenfassung früherer Publikationen, teils neue Ergebnisse dar.

Hrn. Prof. O. Kratky, dem Vorstand des genannten Institutes, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein Interesse an derselben und für viele Hinweise zu größtem Dank verpflichtet.

Wärmeleitung bei Phasenumwandlungen

Von DIETRICH GEIST und ULRICH DEHLINGER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 415—423 [1949]; eingegangen am 19. Januar 1949)

Es wird ein allgemeiner Ansatz zur Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung aufgestellt unter den Voraussetzungen, daß die Anfangsbedingungen gegeben sind und eine bewegliche Wärmequelle vorhanden ist. Für den Fall, daß sich die Wärmequelle mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, wird der Temperaturverlauf genauer diskutiert. Ferner wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der Wärmequelle eine lineare Funktion der Temperatur des Ortes ist, an dem sich die Wärmequelle befindet. Die Berechnung ihrer Lage und Geschwindigkeit als Funktion der Zeit wird eingehend durchgeführt und der Temperaturverlauf bestimmt.

Die Berechnungen finden Anwendung auf den Erstarrungsvorgang; sie erlauben es, nachzuweisen, daß die Lamellenstruktur in Metallkristallen keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der entwickelten Erstarrungswärme besitzen kann.

Wärmeleitungsvorgänge bei Phasenumwandlungen sind dadurch gekennzeichnet, daß nicht nur der Temperaturverlauf infolge Anfangs- und Randbedingung bestimmt werden muß, sondern daß auch der Temperaturbeitrag der freiwerdenden Umwandlungswärme in Rechnung zu stellen ist. Der jeweilige Erstarrungsort stellt eine Wärmequelle dar, die einen Sprung in der ersten räumlichen Ableitung des Temperaturverlaufs bewirkt. Zur Untersuchung eines speziellen Problems kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: Entweder setzt man die dem Problem zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen an und sucht unter diesen Bedingungen die Wärmeleitungsdifferentialgleichung zu lösen (dabei wird die Umwandlungswärme durch eine geeignete Randbedingung berücksichtigt), oder man versucht eine Synthese des Temperaturfeldes aus dem Zusammenwirken von Wärmequellen; die der Erstarrungswärme zugehörigen Wärmequellen sind dabei in fortwährender Bewegung begriffen. Diesen Weg werden wir unten (Abschn. B) beschreiten.

Ein Problem der angegebenen Art ist insbesondere der Erstarrungsvorgang einer Schmelze. Für diesen Fall liegen verschiedene Rechnungen vor, wobei das Problem teils mehr von der mathematischen Seite[1–5], teils mehr von den Bedürfnissen der Gießerei-Praxis[6–9] aus behandelt wurde.

So verschieden die Bedingungen und Ansätze in den einzelnen Arbeiten auch sind, so ist doch ein Punkt sämtlichen Arbeiten gemeinsam: als Temperatur der Erstarrungsgrenze wird die Gleichgewichtstemperatur angenommen. Diese Annahme ist, streng genommen, nicht haltbar. Am einfachsten zeigt dies folgendes Beispiel: Kühlt man eine homogene Schmelze von hoher Temperatur auf Schmelztemperatur und darunter ab, so setzt die Erstarrung im allgemeinen nicht bei der Gleichgewichtstemperatur ein, sondern erst bei einer tieferen Temperatur, d. h. es tritt Unterkühlung ein. Die Erstarrung nimmt ihren Ausgang von Kristallisationskeimen[10], die sich in der unterkühlten Schmelze bilden. Der eigentliche Erstarrungsvorgang besteht dann im Auswachsen der Keime. Dieses Auswachsen findet *nicht* bei der

[1] Enzyklopädie der math. Wiss., 5. Bd., 1. H., S. 204 f. [1903—1921].
[2] P. Frank u. R. v. Mises, Die Differentialgleichungen der Mechanik und Physik, 2. Teil, Braunschweig 1935, S. 220 f.
[3] S. Kowner, J. Geophysics Moskau **3**, 32—41 [1933]; vgl. Jb. Fortschr. Math. **59**/II, 1477 [1933].
[4] K. Lachmann, Z. angew. Math. Mech. **15**, 345—358 [1935].
[5] A. Huber, Z. angew. Math. Mech. **19**, 1—21 [1939].
[6] Seizo Saito, Sci. Rep. Tohoku Univ. **10**, 305 [1921].
[7] C. Schwarz, Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 139—148, 177—191 [1931/32].
[8] H. Schmidt u. W. Uhink, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **12**, 323—342 [1930].
[9] N. M. H. Lightfoot, J. Iron Steel Inst. **1929**, Section V; **1932**, Section VII. — N. Chworinoff, Gießerei **27**, 177—186, 201—208, 222—225 [1940].
[10] M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Leipzig 1939.

Gleichgewichtstemperatur statt, da erstens die Keime nach ihrer Bildung nur in der unterkühlten Schmelze wachsen, und zweitens ganz allgemein eine Umwandlung nicht bei der Gleichgewichtstemperatur abläuft, sofern die Umwandlungsgeschwindigkeit einen endlichen Wert haben soll[11].

Den Vorgang der Keimbildung selbst erörtern wir in der vorliegenden Arbeit nicht. Wir behandeln im Sinne der eben gemachten Ausführungen die eigentliche Erstarrung, die im Übergang der unterkühlten Schmelze in den festen Zustand besteht. Die Temperatur der Erstarrungsgrenze wird dabei nicht vorher festgesetzt, sie ergibt sich zwangsläufig im Verlauf der Rechnung. Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung an der Phasengrenze abläuft, betrachten wir als eine gegebene Funktion der Temperatur; wir bezeichnen sie mit[12]

$$v_u = f_u(T). \tag{1}$$

v_u ist für die Gleichgewichtstemperatur Null; mit abnehmendem T nimmt v_u zu.

In mathematischer Hinsicht bedeutet unser Ansatz, daß die zur Beschreibung der an der Phasengrenze freiwerdenden Umwandlungswärme dienenden Wärmequellen bei Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur auftreten, und die Geschwindigkeit, mit der sie sich an einem Punkt des Raumes bewegen, eine Funktion der dort herrschenden Temperatur ist.

Es mag noch erwähnt werden, daß das betrachtete Wärmeleitungsproblem nicht auf die Anwendung auf Phasenumwandlungen beschränkt ist, sondern sehr allgemein behandelt werden kann. Z. B. lassen sich auch Vorgänge einbeziehen, bei denen Reibungswärme in einem mechanischen System die Wärmequelle darstellt und nach der Temperaturverteilung entsprechend den Bedingungen der Ableitung dieser Reibungswärme gefragt wird. Schließlich können infolge der Analogie der Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichung die folgenden Rechnungen auch auf die Kristallisation aus der Lösung übertragen werden. Das gibt u. a. eine Möglichkeit, Diffusionshöfe um wachsende Kristallisationskeime quantitativ zu erfassen.

[11] Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. Berlin 1930. S. 49.

[12] Als Umwandlungsgeschwindigkeit bezeichnen wir die je Zeiteinheit und Flächeneinheit der Phasengrenze umgesetzte Substanzmenge. Die so definierte Umwandlungsgeschwindigkeit ist proportional der Verschiebungsgeschwindigkeit eines Punktes der Grenzfläche in Richtung der Flächennormalen.

A. Problemstellung

Wir behandeln eindimensionale Wärmeleitungsprobleme; die Temperatur T ist eine Funktion einer einzigen Lagekoordinate x sowie der Zeit t. Unser Wärmeleitungsvorgang spiele sich in einem Raum ab, der von zwei Substanzen 1 und 2 erfüllt ist, die so beschaffen sind, daß die Substanz 2 unter Wärmeentwicklung in die Substanz 1 überzugehen vermag. Zu einem beliebigen, festen Anfangszeitpunkt t_n sei der Halbraum rechts von der Ebene $x = x_n$ (rechts bedeute, daß für die Punkte dieses Halbraums $x > x_n$ ist) von der Substanz 2, der Halbraum links von dieser Ebene von der Substanz 1 erfüllt. Findet Umwandlung der Substanz 2 in die Substanz 1 statt, so verschiebt sich die Grenzfläche unter Wärmeentwicklung im Sinne wachsender x in das zu Beginn von der Substanz 2 erfüllte Gebiet hinein.

1. Die Anfangsverteilung der Temperatur zur Anfangszeit t_n sei in der Substanz 1 durch $T_1(x, t_n)$, hingegen in der Substanz 2 durch $T_2(x, t_n)$ gegeben. Selbstverständlich unterliegen diese Funktionen T_1 und T_2 gewissen Einschränkungen, die erst im Einzelfall genauer angegeben werden können.

2. Der gesamte Wärmeleitungsvorgang (Wärmeausgleich infolge der Anfangsbedingungen sowie Ableitung der längs der Grenzebene entwickelten Wärme) muß dann der Differentialgleichung der Wärmeleitung genügen. Für eindimensionale Probleme lautet sie bekanntlich[13]

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i^2 \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}; \quad i = 1,2. \tag{2}$$

Die Indices beziehen sich auf die Substanzen 1 und 2; a_1 und a_2 sind die Temperaturleitfähigkeiten.

Die Lage der Grenzebene sei zur Zeit t durch $x = s(t)$ gegeben. Entsprechend unseren Anfangsbedingungen gilt $x_n = s(t_n)$.

3. Für die Grenzebene fordern wir Stetigkeit der Temperatur

$$T_1[s(t), t] = T_2[s(t), t]. \tag{3}$$

Wir fordern aber *nicht*, daß $T[s(t), t]$ gleich der Gleichgewichtstemperatur T_g sein soll, bei der die beiden Substanzen koexistent sind. (Diese Forde-

[13] P. Frank u. R. v. Mises[2], S. 526 f.

rung wurde, wie wir in der Einleitung erwähnten, in den oben genannten Arbeiten stets gestellt.)

4. Wir führten folgenden Ansatz ein: die Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine Temperaturfunktion, die wir mit v_u bezeichneten[14]. Im folgenden brauchen wir nur die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzebene; wir bezeichnen sie mit

$$ds/dt = v = f(T). \tag{4}$$

5. Unsere letzte Bedingung betrifft die in der Grenzebene entwickelte Wärme. Sie bewirkt bekanntlich[13] eine Unstetigkeit der ersten räumlichen Ableitung der Temperatur, und zwar gilt

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}\Bigg|_{x=s(t)} = \lambda \varrho v = \lambda \varrho \frac{ds}{dt} \tag{5}$$

(ϱ Dichte, λ Umwandlungswärme je Gewichtseinheit, k Wärmeleitfähigkeit).

6. Randbedingungen stellen wir keine auf; alle Vorgänge laufen im unendlich ausgedehnten Raum oder in einem in der y- und z-Richtung wärmeundurchlässigen Zylinder ab.

B. Lösungsansatz

Unseren Ansatz zur Lösung werden wir auf die Quellenfunktion bzw. das Quellenintegral der Wärmeleitung für den eindimensionalen Fall aufbauen. Bekanntlich[15] stellt die Funktion

$$U(x,t) = \frac{Q\,d\xi}{2\sqrt{\pi\, a\, c\, \varrho\, F}} \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}\right] \tag{6}$$

den raumzeitlichen Temperaturverlauf dar, der durch eine Wärmeexplosion (momentanes Freiwerden der Wärmemenge $Q\,d\xi$) in der zur x-Achse senkrechten Platte der Fläche F und Dicke $d\xi$ an der Stelle ξ zur Zeit τ hervorgerufen wird; das Maximum dieser Funktion liegt für alle Zeiten an der Stelle ξ, im Unendlichen verschwindet die Funktion (c spezif. Wärme, a Temperaturleitfähigkeit, ϱ Dichte).

Die Wärmeentwicklung der im Raum mit der Geschwindigkeit $v(t)$ fortschreitenden Phasengrenze liefert einen Temperaturverlauf, der durch Überlagerung stetig aufeinanderfolgender Wärmeexplosionen aufgefaßt werden kann. Wir erhalten ihn in Form eines Quellenintegrals

$$T_n(x,t) = \frac{\lambda}{2\sqrt{\pi\, a\, c}} \int_{\tau=t_n}^{t} \frac{r(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left\{-\frac{\left\{x-\left(x_n+\int_{t_n}^{\tau} v(\eta)\,d\eta\right)\right\}^2}{4a^2(t-\tau)}\right\} d\tau. \tag{7}$$

Allerdings sind wir mit diesem Ansatz auf Probleme beschränkt, bei denen die beiden Substanzen 1 und 2 gleiche Materialkonstanten haben, oder deren Unterschiede nicht merklich ins Gewicht fallen.

Außer der Temperaturverteilung, die von der entwickelten Wärme geliefert wird, haben wir die von den Anfangsbedingungen herrührende Temperaturverteilung zu berücksichtigen; ohne hier auf Einzelheiten (die später behandelt werden) einzugehen, bezeichnen wir diese Funktion kurzweg mit

$$T_u(x,t). \tag{8}$$

Der gesamte Temperaturverlauf wird also durch

$$T(x,t) = T_u(x,t) + T_n(x,t) \tag{9}$$

wiedergegeben. Einfache Addition ist möglich, da die Differentialgleichung der Wärmeleitung [Gl. (2)] linear ist, und, was wesentlich ist, keine störenden Randbedingungen vorgeschrieben sind.

Betrachten wir unser Integral (7) näher, so sehen wir, daß es die uns in ihrem zeitlichen Verlauf meist unbekannte Funktion $v(t)$ enthält. Um T_n berechnen zu können, müssen wir also zuerst v bestimmen. Dies ist mit Hilfe von Gl. (4) möglich, die den Zusammenhang zwischen der Temperatur der Grenzfläche und deren Geschwindigkeit angibt. Setzen wir die Temperatur der Grenzfläche gemäß Gl. (9) und (7) in Gl. (4) ein, so erhalten wir zur Bestimmung von v die Integralgleichung

$$v(t) = f\left\{T_u\left(x_n+\int_{t_n}^{t} v(\eta)\,d\eta;\, t\right) + \frac{\lambda}{2\sqrt{\pi\, a\, c}} \int_{\tau=t_n}^{t} \frac{r(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left(-\frac{\left\{\int_{\tau}^{t} v(\eta)\,d\eta\right\}^2}{4a^2(t-\tau)}\right) d\tau\right\}. \tag{10}$$

C. Berechnung spezieller Beispiele

1. Fall der konstanten Geschwindigkeit

a) Wir behandeln zunächst den Temperaturverlauf nach Gl. (7) für konstante Geschwindigkeit v.

[14] S. Gl. (1) sowie Anm. 12.

[15] Vgl. Anm. 13; ferner B. Baule, Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs. Bd. VI. Leipzig 1944.

Da wir keine Randbedingung vorschreiben, können wir die Temperaturverteilung nach Gl. (7) der aus der Anfangsbedingung folgenden einfach überlagern, brauchen uns also um die Anfangsbedingung hier nicht zu kümmern.

Ist v konstant, so steht im Exponenten des Integranden von Gl. (7)

$$x - x_n - v_n \int_{t_n}^{\tau} d\eta = x - x_n + v_n t_n - v_n \tau . \quad (11)$$

Insgesamt geht dann Gl. (7) über in

$$T_n(x,t) = \frac{v_n \lambda}{2\sqrt{\pi}\, a\, c} \cdot \int_{\tau = t_n}^{t_n'} \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left\{ - \frac{(x - x_n + v_n t_n - v_n \tau)^2}{4 a^2 (t-\tau)} \right\} d\tau . \quad (12)$$

Als obere Grenze des Integrals haben wir $t_n' (< t)$ gesetzt; Wärmeentwicklung findet dann nur im Zeitintervall $\{t_n, t_n'\}$ statt. Soll die Wärmeentwicklung bis zur Zeit t der Beobachtung dauern, so ist statt t_n' wieder t einzuführen.

b) Das Integral (12) läßt sich durch Reihenentwicklung und gewisse Vereinfachungen in einen bequemeren Ausdruck überführen. Transformiert man das Integral (12) gemäß $q^2 = 1 - \tau/t$ auf die neue Integrationsvariable q, so steht im Integranden die Funktion

$$\exp\left(- \frac{A^2}{q^2} - B^2 q^2 \right) ; \quad (13)$$

dabei sind A und B von q unabhängige Größen. Entwickelt man (13) nach Potenzen von q und integriert, so geht (12) schließlich über in[15]

$$T_n(x,t) = \frac{v_n \lambda}{\sqrt{\pi}\, a\, c} \exp\left(- \frac{2 v_n \varphi}{4 a^2} \right) \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \frac{(t-t_n)^{l+1/2} - (t-t_n')^{l+1/2}}{2l+1} \left(\frac{i v_n}{\varphi} \right)^l J_l\left(\frac{2 i v_n \varphi}{4 a^2} \right) \right\}$$
$$+ \frac{v_n \lambda}{\sqrt{\pi}\, a\, c} \exp\left(- \frac{2 v_n \varphi}{4 a^2} \right) \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{1}{t-t_n'}\right)^{l+1/2} - \left(\frac{1}{t-t_n}\right)^{l+1/2}}{2l+1} \left(\frac{i \varphi}{v_n} \right)^{l+1} J_{l+1}\left(\frac{2 i v_n \varphi}{4 a^2} \right) \right\} \quad (14)$$

Dabei ist $\varphi = x - x_n + v_n t_n - v_n t$; ferner bezeichnet J_l die l-te Besselsche Funktion mit rein imaginärem Argument[17]. T_n in (14) stellt die von der in der Grenzfläche entwickelten Wärme herrührende Temperaturverteilung dar. Gl. (14) gilt für $t > t_n' > t_n$ und alle x.

c) Von besonderem Interesse ist der Fall, daß $v_n \varphi / 4 a^2 \ll 1$ ist; d. h. wir beschränken uns auf die Umgebung der Erstarrungsstelle. Die allgemeinen Näherungsformeln

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} ;$$
$$J_l(2 i \sqrt{s}) \approx (i \sqrt{s})^l \left(\frac{1}{l!} + \frac{s}{1!\,(1+l)!} \right)$$

erlauben dann eine wesentliche Vereinfachung von Gl. (14). Da wir jedoch die noch etwas längliche Formel hier nicht benötigen, nehmen wir sogleich weiter an, daß wir uns nicht nur in der Umgebung der Erstarrungsstelle befinden, sondern daß außerdem die Wärmeentwicklung noch andauert; dann ist $t_n' = t$ und $t - t_n' = 0$. (14) geht über in die (nach Potenzen von φ geordnete) Näherungsgleichung

$$T_n(x,t) = \frac{\lambda}{c} \left\{ \Psi\left(\frac{v_n \sqrt{t - t_n}}{2a} \right) + \frac{v_n \varphi}{2 a^2} \cdot \left[- \Psi\left(\frac{v_n \sqrt{t-t_n}}{2a} \right) \mp 1 \right] + \frac{v_n^2 \varphi^2}{4 a^4} \left\{ \Psi\left(\frac{v_n \sqrt{t-t_n}}{2a} \right) + \frac{a}{v_n \sqrt{\pi} \sqrt{t-t_n}} \exp\left(- \frac{v_n^2 (t-t_n)}{4 a^2} \right) \pm 1 \right\} \varphi \gtrless 0 . \right. \quad (15)$$

Ψ bezeichnet das Fehlerintegral[17]. Für $\varphi = 0$ gilt diese Formel streng, wie man durch direkte Integration von (12) für den Fall $x = x_n + v_n (t - t_n)$ nachweist[16].

d) Gl. (15) gestattet noch folgenden Schluß: Läßt man gleichzeitig x und t gegen ∞ gehen, jedoch so, daß φ endlich bleibt (das dann die Ortskoordinate, bezogen auf die Erstarrungsstelle als Nullpunkt darstellt), so gilt für T_n[18]:

[16] Ausführliche Herleitung der Formeln s. D. Geist, Diss. T.H. Stuttgart 1948.

[17] Jahnke-Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1933.

[18] Die Gleichheit der e-Funktion mit dem Klammerausdruck folgt nicht unmittelbar aus der hier gegebenen Herleitung; daß die e-Funktion die gestellten Forderungen erfüllt, erschließt man am einfachsten aus der Differentialgleichung der Wärmeleitung.

$$T_n(\varphi) = \begin{cases} \dfrac{\lambda}{c}\left(1 - \dfrac{r_n\varphi}{a^2} + \dfrac{r_n^2\varphi^2}{2a^4}\cdots\right) \\ \quad = \dfrac{\lambda}{c}\exp\left(-\dfrac{r_n\varphi}{a^2}\right) & \varphi > 0 \\ \dfrac{\lambda}{c} & \varphi < 0\,. \end{cases} \tag{16}$$

Es liegt ein stationärer Zustand vor, bei dem Wärmeableitung und Wärmeentwicklung so aufeinander abgestimmt sind, daß links von der Grenzebene konstante Temperatur erreicht wird.

e) Für die erste räumliche Ableitung der Temperatur hatten wir Gl. (5) aufgestellt. Man kann nun zeigen, daß die durch Gl. (12) dargestellte Funktion T_n diese Bedingung erfüllt[16]. Bequemer und rascher läßt es sich jedoch aus (15) erschließen. Durch Differenzieren erhält man sofort

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda v_n}{2a^2 c}\left\{-\psi\left(\frac{v_n\sqrt{t-t_n}}{2a}\right) \mp 1\right\}$$
$$= \frac{\lambda \varrho v_n}{2k}\left\{-\psi\left(\frac{v_n\sqrt{t-t_n}}{2a}\right) \mp 1\right\} \varphi \gtrless 0\,. \tag{17}$$

Durch Einsetzen von (17) in (5) erhalten wir die erwartete Identität

$$k\frac{\lambda\varrho v_n}{2k}\left\{-\psi + 1\right\} - k\frac{\lambda\varrho v_n}{2k}\left\{-\psi - 1\right\} = \lambda\varrho v_n\,, \tag{18}$$

wobei T_2 durch die Funktion T für $\varphi > 0$ vertreten wird.

f) Vorgänge mit variabler Geschwindigkeit lassen sich näherungsweise als solche mit konstanter Geschwindigkeit behandeln, indem man den wahren Geschwindigkeitsverlauf durch eine Treppe aus Stücken konstanter Geschwindigkeit ersetzt. Je nach der Art der Treppenlinie (s. Abb. 1 a, b, c) erhält man mittleren, zu kleinen oder zu großen seitlichen Temperaturabfall $\partial T/\partial x$ in der Umgebung der Erstarrungsstelle, wie man leicht an Hand von Gl. (15) nachweist.

2. Zwei spezielle Fälle mit temperaturabhängiger Geschwindigkeit

Fall I. a) Die Temperatur sei zur Zeit $t = 0$ im ganzen Raum $T_u = \text{const.} < T_g$. Ferner bestehe zwischen der Temperatur T der Erstarrungsstelle und der Fortschreitgeschwindigkeit v die Beziehung

$$v = C(T_g - T)\,, \tag{19}$$

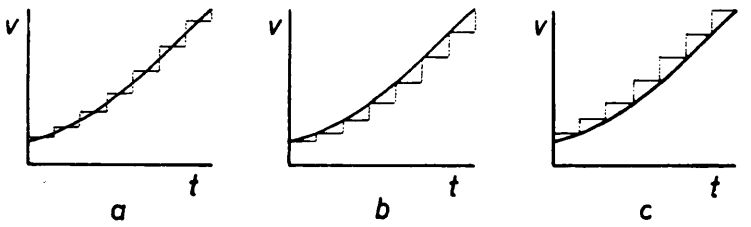


Abb. 1. Drei Approximationsmöglichkeiten für den Geschwindigkeitsverlauf.

d. h. der in Gl. (4) noch offengelassene funktionale Zusammenhang sei linear. Die zur Bestimmung der Geschwindigkeit v zu lösende Integralgleichung aus unserem allgemeinen Ansatz in Abschn. B lautet dann [vgl. Gl. (10)]

$$v(t) = C(T_g - T_u) - \frac{C\lambda}{2\sqrt{\pi}\,a\,c}$$
$$\cdot \int_{\tau=0}^{t} \frac{v(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \exp\left[-\frac{\left\{\int_{\eta=\tau}^{t} v(\eta)\,d\eta\right\}^2}{4a^2(t-\tau)}\right] d\tau\,. \tag{20}$$

b) Zur Lösung von Gl. (20) machen wir den Ansatz

$$v(t) = \sum_{n=0}^{\infty} r_n t^{n/2}\,. \tag{21}$$

Ferner setzen wir

$$L = \frac{C\lambda}{2\,a\,c\sqrt{\pi}}\,. \tag{22}$$

Dann geht Gl. (20) über in[16, 19]

$$C(T_g - T_u) - \sum_{n=0}^{\infty} r_n z^n = L\left\{\sum_{p=0}^{\infty} 2\,r_p J_{p+1}\, z^{p+1} + \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{m_j=0}^{\infty}\cdots\sum\sum\right.$$
$$\left.\left[\frac{(-1)^{\sum a_k}}{(4a^2)^{\sum a_k}}\, 2\,r_m J_{m+\sum a_k\beta_k+1;\ \sum a_k}\right]\cdot\left(\prod_k M_{m_j\beta_k a_k}\right) z^{m+1+\sum m_j+\sum a_k\beta_k-\sum a_k}\right\}. \tag{23}$$

[19] siehe Seite 420.

Aus Gl. (23) erhält man durch Koeffizientenvergleich

$$v_0 = C(T_g - T_u), \quad v_1 = -2 v_0 L,$$
$$v_2 = \pi v_0 L^2, \quad v_3 = -\frac{4\pi}{3} v_0 L^3 + \frac{1}{6}\frac{1}{a^2} v_0^3 L,$$
$$v_4 = \frac{\pi^2}{2} v_0 L^4 + \left(\frac{\pi}{8} - \frac{4}{3}\right)\frac{1}{a^2} v_0^3 L^2, \qquad (24)$$
$$v_5 = -\frac{8\pi^2}{15} v_0 L^5 + \left(\frac{13\pi}{6} - \frac{56}{15}\right)\frac{1}{a^2} L^3 - \frac{1}{80}\frac{1}{a^4} v_0^5 L,$$
.....

c) In den Anwendungen ist der Fall von Interesse, daß

$$\left(\frac{v_0}{aL}\right) = \frac{2\sqrt{\pi}\, c}{\lambda}(T_g - T_u) \qquad (25)$$

von der Größenordnung $^1/_{10}$ oder kleiner ist. Dann kann man im allgemeinen bereits $(v_0/aL)^3$ gegen (v_0/aL) vernachlässigen. Gl. (24) geht über in [16,20]

$$v(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{L^n (\pi t)^{n/2}}{\Gamma(1 + n/2)} v_0. \qquad (26)$$

Bemerkenswerterweise läßt sich die Reihe (26) in geschlossener Form darstellen, und zwar erhält man (Ψ Fehlerintegral)

$$v(t) = v_0 e^{\pi L^2 t}\left[1 - \Psi(L\sqrt{\pi t})\right]. \qquad (27)$$

Mit dieser Näherungsfunktion ergibt sich der von der Grenzebene zurückgelegte Weg zu

$$s(t) = \frac{v_0}{\pi L^2}\left(\sqrt{\pi}\, t L - 1 + \frac{v(t)}{v_0}\right). \qquad (28)$$

d) Verhalten der Geschwindigkeit für große Werte von t. Über das Verhalten von v für unbegrenzt wachsendes t liefert unsere Entwicklung (21)—(24) keine unmittelbare Aussage. Die direkte Untersuchung der Gl. (20) liefert entweder [16]

$$v(\infty) = C(T_g - T_u) - 2a\sqrt{\pi} L$$
$$= C\left|(T_g - T_u) - \lambda/c\right|; \qquad (29)$$

die zugehörige Grenztemperatur ergibt sich gemäß Gl. (19) zu

$$T = T_g - v/C = T_g - T_g + T_u + \lambda/c = T_u + \lambda/c. \qquad (30)$$

Dieses Ergebnis ist physikalisch notwendig: die Temperatur kann nur so hoch ansteigen, wie es ohne jede Wärmeableitung möglich wäre.

Die direkte Untersuchung der Gl. (20) liefert aber auch $v(\infty) = 0$, nämlich dann, wenn $T_g - T_u \leqq \lambda/c$. Für t gegen ∞ geht dann $v(t)$ wie $t^{-1/2}$ gegen Null. Das Verhalten unserer Näherungsfunktion (27) stimmt mit dieser Folgerung überein.

e) Der Temperaturverlauf. Bei bekanntem v ergibt sich die Temperatur der Grenzebene sofort aus Gl. (19):

$$T(s,t) = T_g - v(t)/C. \qquad (31)$$

Dagegen ist die Temperatur an einer beliebigen Stelle erst durch Integration gemäß Gl. (7) zu gewinnen. Meist wird man die Temperatur zweckmäßiger nach dem in Abschn. C, Absatz 1, f, angegebenen Näherungsverfahren bestimmen.

Fall II. f) Fall II unterscheidet sich von Fall I lediglich in der Anfangsbedingung. Zur Zeit $t = 0$ sei [21]

$$T = T_1 = \text{const. für } x < 0; \quad T_1 < T_g$$
$$T = T_g = \text{const. für } x > 0.$$

Der weitere Temperaturverlauf wird dann bekanntlich [13] beschrieben durch [22]

$$T_u = T_m + (T_g - T_m)\,\Psi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right), \qquad (32)$$

wobei $T_g - T_m = T_m - T_1$.

Die Integralgleichung zur Bestimmung von v

---

[19] Es ist

$$t = z^2; \qquad J_p = \int_0^{\pi/2} \sin^p x\, dx$$
$$2^{q-1} J_{p;q} = \sum_{a=0}^{p} (-1)^{p-a}\binom{p}{a} 2^a \int_{\pi/4}^{\pi/2} \sin^{2(a-q)} x\, dx,$$
$$M_{m_j \beta_k \alpha_k} = \sum \prod_k \frac{(W_{\beta_k \alpha_k})^{\delta_k}}{\delta_k!}; \quad \Sigma\delta_k = \alpha_k \geqq 1, \quad \delta_k \geqq 1; \quad \Sigma\delta_k\gamma_k = m_j \geqq 0, \quad \gamma_k \geqq 0$$
$$W_{qp} = \sum_{l=0}^{p-2} \frac{4 v_l v_{p+q-l-3}}{(l+2)(p+q-l-1)} - \sum_{l=0}^{q-2} \frac{4 v_l v_{p+q-l-3}}{(l+2)(p+q-l-1)}.$$

Summen, in denen der obere Index kleiner ist als der untere, sind gleich Null zu setzen.

[20] $\Gamma(x)$ bezeichnet die Gammafunktion.

[21] Ordnen wir in üblicher Weise der Stelle $x = 0$ für $t = 0$ die Temperatur T_m zu, so erhält man für $v(t)$ eine stetige Funktion.

[22] $\Psi(x)$ bezeichnet das Fehlerintegral.

nimmt die Form an

$$v(t) = C(T_g - T_m) - C(T_g - T_m)\,\Psi\left(\frac{\int_{\tau=0}^{t} v(\tau)\,d\tau}{2a\sqrt{t}}\right) - \frac{C\lambda}{2\sqrt{\pi}\,a\,c}\int_{\tau=0}^{t}\frac{v(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}\exp\left[-\frac{\left\{\int_{\eta=\tau}^{t} v(\eta)\,d\eta\right\}^2}{4a^2(t-\tau)}\right]d\tau. \tag{33}$$

Zur Lösung dieser Gleichung machen wir wiederum den Reihenansatz (21). Außerdem setzen wir sogleich die Näherung (25) voraus. Für die Koeffizienten der Entwicklung

$$v(t) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n\, t^{n/2}$$

erhalten wir die Gleichungen

$$v_0 = C(T_g - T_m),$$
$$v_{n+1} = -\left(2LJ_{n+1} + \frac{C(T_g - T_m)}{(n+2)\,a\sqrt{\pi}}\right)v_n;\quad n \geqq 0 \tag{34}$$

[Bedeutung von L s. Gl. (22), von J_p Anm. 19].

g) In den Anwendungen ist häufig

$$C(T_g - T_m)/\sqrt{\pi}\,a \ll L; \tag{35}$$

dann unterscheidet sich die Entwicklung (27) nur wenig von der jetzigen Entwicklung (34).

h) Der Temperaturverlauf. Für die Grenzebene ergibt sich der Temperaturverlauf sofort aus Gl. (19). Für alle übrigen Werte von x gelten die allgemeinen Gl. (9) und (7).

D. Anwendungen

1. Der Temperaturverlauf bei der Erstarrung von Kupfer und Steinsalz

a) Die Substanz befinde sich in einem unendlich langen, wärmeundurchlässigen Rohr und sei zur Hälfte (für $x < 0$) fest (Temp. $T_1 = T_g - 4°$), zur Hälfte (für $x > 0$) flüssig (Temp. T_g = Gleichgewichtstemperatur). Soll die Trennebene bei der einsetzenden Erstarrung eben bleiben, so muß sie echte Wachstumsfläche (im Sinne Volmers[10]) sein. Für die Geschwindigkeit v, mit der diese Grenzebene vorrückt, machen wir den *temperaturabhängigen* linearen Ansatz

$$v = C(T_g - T).$$

b) Neben den physikalischen Konstanten, die sich in Tab. 1 finden, geht noch eine wichtige

	Cu	NaCl
Schmelztemperatur T_g (°C)	1084	800
Schmelzwärme λ (cal/g)	48,7	127
Spez. Wärme c (cal/g grad)	0,121	0,23
Wärmeleitfähigkeit k (cal/cm sec grad)	0,87	0,01
Dichte ϱ (g/cm³)	8,3	2,16
Temperaturleitfähigkeit a (cm sec$^{-1/2}$)	0,93	0,14
Erstarrungsgeschwindigkeit für 2° Unterkühlung v_0 (cm/sec)	10^{-2}	10^{-2}
$C = v_0/(T_g - T_m)$ (cm/sec grad)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$L = C\lambda/2\sqrt{\pi}\,a\,c$ (sec$^{-1/2}$)	0,61	5,5
$C(T_g - T_m)/\sqrt{\pi}\,a$ (sec)	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$T_g - T_m$ (grad)	2	2

Tab. 1. Physikalische Konstanten.

Größe in unsere Berechnungen ein, nämlich die Anfangsgeschwindigkeit v_0 bzw. die Konstante C. Beide sind durch $v_0 = C(T_g - T_m)$ verknüpft.

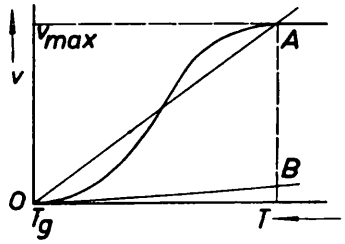


Abb. 2. Badtemperaturabhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit.

Wir setzen $v_0 = 0{,}01$ cm/sec bei $T_g - T_m = 2°$ Unterkühlung. Als Anhaltspunkt für diese Wahl diente erstens die von Czrochralski festgestellte größte Ziehgeschwindigkeit von Einkristalldrähten in der Größenordnung 0,16 cm/sec, wobei die wirksame Unterkühlung erheblich größer gewesen sein dürfte, als wir für unser Beispiel annahmen. Zweitens ziehen wir die Temperaturabhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit heran (Abb. 2). Für die Steigung der Geraden OA erhält man bei verschiedenen Substanzen[23] Werte zwischen 0,01 und 4 cm/sec grad. Für die Steigung der Anfangstangente setzen wir $^1/_{10}$ davon und erhalten als groben Mittelwert $C = 0.01$ in der Größenordnung unseres oben angenommenen Wertes. Die von C abhängigen Größen finden sich in Tab. 1.

c) Es trifft hier der Fall zu, daß $C(T_g - T_m)/\sqrt{\pi}\,a \ll L$ ist. Entsprechend den Bemerkungen zu

[23] Tamann, Die Aggregatzustände. Leipzig 1922. Tabelle S. 264/265. Diese enthält allerdings nur nichtmetallische Substanzen.

Gl. (35) können wir dann an Stelle von (34) die Gl. (27) für unsere Rechnungen näherungsweise verwenden, da außerdem die Beziehung (25) erfüllt ist. Die Geschwindigkeit, mit der die Grenzebene vorrückt, folgt also aus Gl. (27), die Temperatur der Grenzebene ergibt sich aus Gl. (31) und der zurückgelegte Weg aus Gl. (28). Die drei Funktionen sind für unser Zahlenbeispiel in

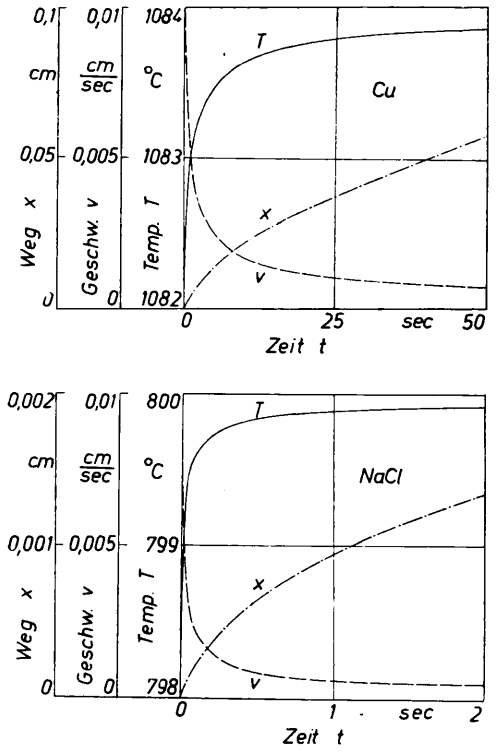


Abb. 3. Temperatur T, Geschwindigkeit v und Lage x der Erstarrungsgrenze in Abhängigkeit von der Zeit t bei Cu und NaCl.

der Abb. 3 dargestellt. Beim Einsetzen der Erstarrung steigt demnach die Temperatur steil an, die Geschwindigkeit fällt rapide ab; dann biegen die Kurven um, die Temperatur geht gegen T_g, während die Geschwindigkeit gegen Null geht. Beachtet man die verschiedenen Abszissenmaßstäbe der Abbildungen, so erkennt man, daß der Temperaturanstieg bei Steinsalz infolge der kleineren Wärmeleitfähigkeit viel steiler ausfällt als bei Kupfer.

d) Den Temperaturverlauf berechnen wir näherungsweise nach dem in Abschn. C, Abs. 1, f. gegebenen Verfahren (s. Abb. 1 c), und zwar nehmen wir nur ein einziges Stück konstanter Geschwindigkeit, so daß wir einen seitlichen Temperaturabfall erhalten, der sicher steiler ist als der bei der angenommenen Anordnung auftretende. Abb. 4 enthält den Temperaturverlauf für einen Zeitpunkt, zu dem bei konstanter Geschwindigkeit (10^{-2} cm/sec) an der Erstarrungsgrenze gerade Schmelztemperatur erreicht wäre. Wegen der kleineren Wärmeleitfähigkeit von Steinsalz ist der

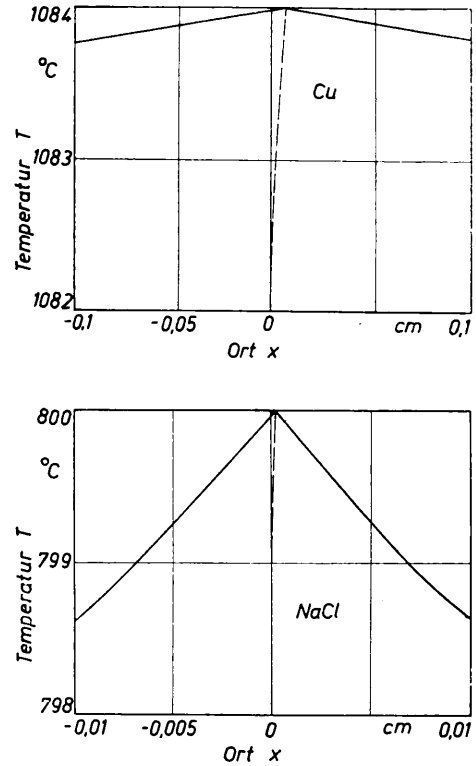


Abb. 4. Räumlicher Temperaturverlauf bei konstanter Erstarrungsgeschwindigkeit für Cu und NaCl.

Temperaturabfall viel steiler als bei Kupfer (Abszissenmaßstab!). Außerdem sieht man jedoch, daß die Temperaturerhöhung in beiden Fällen eine um Größenordnungen längere Strecke erfaßt als die von der Erstarrungsgrenze zurückgelegte.

e) Wir wollen noch eine Bemerkung anfügen, die nur für Stoffe von Bedeutung ist, die Temperaturgebiete besitzen, in denen sie mit konstanter Geschwindigkeit erstarren[24]. Der räumliche Temperaturverlauf bei solchen Stoffen wird durch Gl. (16) beschrieben, wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat.

[24] Solche Stoffe werden z. B. bei Tamann[23] angegeben.

2. Diskussion der Frage, ob Lamellenstruktur erstarrter Metallschmelzen ein Wärmeleitungseffekt sein kann

a) Von Graf[25] wurde auf der Oberfläche langsam erstarrter Metallschmelzen eine eigentümliche Linienstruktur aufgefunden, die als Folge einer Lamellenstruktur dieser Metalle gedeutet wird. Die Linienabstände liegen in der Größenordnung von 10^{-4} cm. Es soll nun untersucht werden, ob diese Struktur eine Folge von Wärmeentwicklungs- und Ableitungsvorgängen sein kann.

Zu dem Zweck betrachten wir folgendes Erstarrungsmodell: Zu Beginn der Abkühlung sei die Temperatur der Schmelze größer als T_g (T_g Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig). Erst nach Unterschreiten von T_g setze infolge Unterkühlung bei der Temperatur $T_e < T_g$ Erstarrung ein. Die dann frei werdende Schmelzwärme ruft Erwärmung bis maximal zur Temperatur T_g hervor. Ist T_g erreicht, so setzt die Erstarrung aus. Sie beginnt erst wieder, wenn infolge Abkühlung die Temperatur T_e erreicht wird. Auf diese Weise ist sichtlich ein periodisches Modell konstruiert.

b) Soll das Modell die Lamellenstruktur liefern können, so ist unter allen Umständen nötig, daß der Temperaturanstieg bei der Erstarrung auf einer Wegstrecke von etwa 10^{-4} cm bis fast direkt an die Gleichgewichtstemperatur führt. Diese Forderung ist an Hand der oben angestellten Berechnungen prüfbar. Wir stellten dort fest, daß bei Cu die Erstarrungsgrenze nach einem Weg von $860 \cdot 10^{-4}$ cm, bei NaCl nach $11 \cdot 10^{-4}$ cm noch immer eine Temperatur von 0,1° unter der Schmelztemperatur aufweist. Dieser Temperaturabstand erscheint zu groß, als daß die Erstarrung wegen zu hoher Temperatur der Grenzebene aussetzen sollte.

Man muß noch fragen, ob eine andere Wahl der Anfangsgeschwindigkeit v_0, deren Wert ja ziemlich unsicher war, ein wesentlich anderes Ergebnis zu liefern vermag. Das wäre erst bei einer 10^5-mal größeren Geschwindigkeit möglich; ein solcher Wert ist aber völlig unwahrscheinlich. Weiterhin besitzt unser eindimensionales Modell die kleinstmögliche Wärmeableitung; die in zwei oder drei Dimensionen wesentlich größere Wärmeableitung würde bei einem analogen Modell einen noch langsameren Temperaturanstieg bedingen.

Unter den allgemeinen Voraussetzungen, die den Betrachtungen zugrundegelegt wurden, können Lamellen auf dem durch das Modell gegebenen Weg nicht entstehen. Daraus ist zu schließen, daß die bei der Erstarrung freiwerdende Umwandlungswärme und die daraus resultierenden Hemmungen der Erstarrung nicht geeignet sind, unmittelbar zu einer Erklärung von Periodizitäten im Kristallbau mit Lineardimensionen von etwa 10^{-4} cm zu dienen.

[25] L. Graf, Z. Elektrochem. physik. Chem. **48**, 181 [1942].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung[1]

VII. Die Molwärmen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs.[2]

Von KLAUS CLUSIUS,[3] JOCHEN GOLDMANN und ALBERT PERLICK

(Z. Naturforschg. **4a**, 424—432 [1949]; eingegangen am 27. Januar 1949)

Um den Gültigkeitsbereich der Debyeschen Kontinuumstheorie zu prüfen, wird die Molwärme der genannten Alkalihalogenide im Vakuumkalorimeter gemessen. Dazu dienen aus dem Schmelzfluß gezogene Kristallstäbe. Für keines der Salze ergibt sich eine konstante charakteristische Temperatur Θ_D. In einem Θ_D-T-Diagramm laufen die Θ_D-Werte nach der Θ_D-Achse hin bei tiefen Temperaturen fächerförmig auseinander. Das bedeutet mit sinkender Temperatur einen *Anstieg* der Θ_D-Werte bei *hohen* charakteristischen Temperaturen, bzw. einen *Abfall* bei *niedrigen* charakteristischen Temperaturen. Keines der drei Salze LiF, NaCl und KCl, die bis zu genügend kleinen T/Θ_D-Werten gemessen werden konnten, befolgt das T^3-Gesetz, vielmehr laufen die Θ_D-Werte durch ein Minimum, das dem Pseudo-T^3-Gebiet von Blackman entspricht. Bei allen Salzen tritt ein Maximum der Θ_D-Werte auf, das um so ausgeprägter erscheint, je niedriger die Θ_D-Werte sind. Die Bornsche Gittertheorie, in der von Blackman, Kellermann u. a. weitergeführten Form, ermöglicht eine quantitative Berechnung der spezif. Wärme beim NaCl und KCl. Eine Prüfung der übrigen Salze steht noch aus. Die praktische Brauchbarkeit der Debyeschen Funktion zur Extrapolation thermodynamischer Größen bis zum absoluten Nullpunkt wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht berührt, wenn man die bei 10° abs geltenden Θ_D-Werte zugrunde legt.

Die klassische Quantentheorie für den Zusammenhang der Eigenfrequenzen von Gasen und festen Körpern mit dem Verlauf ihrer spezif. Wärme darf in den Grundzügen als abgeschlossen gelten. Damit hat die Anziehungskraft dieses einst im Brennpunkt des Interesses stehenden Gebiets stark abgenommen. Übriggeblieben ist im Augenblick nur die Diskussion über die Rolle der „inneren" Freiheitsgrade, die bei der gehemmten Rotation von Atomgruppen in der Molekel und im Gitter auftreten. Zu Unrecht, denn diese Aufgaben der Molekulardynamik sind keineswegs die einzigen, die in Verbindung mit der spezif. Wärme Aufmerksamkeit verdienen. Schon das Gitter von so einfach gebauten Körpern, wie es die Alkalihalogenide sind, zeigt Eigentümlichkeiten, die von dem klassischen Debyeschen Ansatz nicht quantitativ erfaßt werden.

Gewöhnlich unterschätzt man die Schwierigkeiten und Einschränkungen, die einer umfassenden Prüfung der Debyeschen Theorie an einatomigem Versuchsmaterial in einem weiten Temperaturbereich entgegenstehen. Metalle sind bei den tiefsten Temperaturen wenig geeignet, da sich hier der von Sommerfeld entdeckte Anteil der Elektronenwärme stark bemerkbar macht; die Atomwärme sinkt dann langsamer ab, als es das T^3-Gesetz verlangt[4]. Zudem wird bei manchen Metallen durch den Eintritt der Supraleitung das kalorische Verhalten besonders verwickelt. Von anderen Elementen wären an sich die einatomigen, regulär kristallisierenden Edelgase gute Versuchsobjekte. Dann müssen aber die Messungen wegen der niedrigen charakteristischen Temperaturen bis zu Heliumtemperaturen ausgedehnt werden. Außerdem fällt bei ihnen die Umrechnung von der Atomwärme konstanten Druckes, C_p, auf die konstanten Volumens, C_v, erheblich ins Gewicht; sie ist aber mangels geeigneter Unterlagen recht unsicher.

Beide Nachteile zeigen die Alkalihalogenide nicht. Nur muß man als eine andere Komplikation in Kauf nehmen, daß die Gitterpunkte abwech-

[1] K. Clusius u. F. Konnertz, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs, Äthylens und Propylens. Z. Naturforschg. **4a**, 117 [1949].

[2] Diese Arbeit ist Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, zum 60. Geburtstag gewidmet worden; sie war am 20. Juni 1944 bei der Z. physik. Chemie zur Veröffentlichung eingegangen, konnte dort aber nicht mehr erscheinen.

[3] Zürich, Rämistr. 76.

[4] S. dazu K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. **2a**, 90 [1947].

selnd mit Bausteinen verschiedener Masse besetzt sind. Nach der Debyeschen Theorie ist dies nicht allzu schwerwiegend, denn mit sinkender Temperatur sollte der Einfluß der atomistischen Struktur wegen der zunehmenden Wellenlänge der Gitterschwingungen ohnehin immer mehr zurücktreten.

Derartige Untersuchungen sind schon von Nernst[5] in der klassischen Zeit der Atomwärmeforschung an Natrium- und Kaliumchlorid ausgeführt worden. Die Ergebnisse zeigten zwischen den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs und der flüssigen Luft die praktische Brauchbarkeit der Debyeschen Theorie. Um jedoch zu einer genaueren Beurteilung der Sachlage zu kommen, mußte der Umfang des Beobachtungsmaterials erweitert werden. Wir untersuchten daher die Molwärme der Salze LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ in dem Temperaturbereich von 10° abs. bis 273° abs.

Experimentelles

1. Versuchsmaterial. Bei dem verwendeten Material handelte es sich um klare, durchsichtige und sprungfreie Stäbe, die aus *Schmelzflußkristallen* herausgespalten waren, ein Teil wurde noch auf der Drehbank zylindrisch bearbeitet. Die Kristalle waren aus den reinsten Salzen der Firmen Kahlbaum oder Merck gezüchtet.*

Die Molwärme wurde nach der Methode des Vakuumkalorimeters in der früher beschriebenen Anordnung[6] gemessen, wobei die Stäbe selbst als Kalorimeter dienten. Dazu wurden sie mit einem seideisolierten Heizdraht von 0,03 mm Dicke aus Konstantan und mit einem 0,08 mm dicken Bleidraht zur Temperaturbestimmung bewickelt. Die Temperaturen von 10° bis 80° abs. wurden nach einer früheren Arbeit[7], oberhalb von 80° abs. nach den Tabellen der P.T.R. im Landolt-Börnstein, unter Heranziehung der Nernstschen α-Regel berechnet. Der Eispunkt wurde zu 273,16° abs. angenommen. Den Wärmekontakt mit der Kristalloberfläche vermittelte hauchdünn aufgetragener, farbloser Japanlack. Die fertigen Versuchskörper mußten vor der Verwendung mehrere Stunden bei 130° C trocknen, wodurch gleichzeitig der Pb-Draht gealtert wurde. Das Gewicht des Konstantan- und Bleidrahtes sowie des Lacks war bekannt und wurde bei der Berechnung der Wärmekapazität berücksichtigt.

2. Besondere Aufmerksamkeit erforderte die „Lackkorrektur" aus einem anderen Grund. Der bei 130° C vorgenommene Trocknungsprozeß ist ein Vorgang, bei dem neben der Oxydation noch Verdunstungs- und Polymerisationserscheinungen eine Rolle spielen. Wir haben festgestellt, daß, je nach der Dauer und Geschwindigkeit der Trocknung, die Wärmekapazität ein und desselben Lacks bei den tiefsten Temperaturen (10—20° abs.) bis um 100% verschieden ausfallen kann, während der Unterschied bei 80° abs. nur noch wenige Prozente beträgt. Es war also unbedingt nötig, die Stäbe ganz gleichartig zu behandeln und die Lackkorrektur an einer Probe zu ermitteln, die auf ein Kupferrohr bekannter Wärmekapazität aufgetragen war. Die Versuchskörper wurden 2 Tage an der Luft getrocknet, dann 6 Stdn. im Trockenschrank auf 60° C und weitere 4 Stdn. auf 130° C erhitzt.

Eine Vorstellung von der Größe der Lackkorrektur gibt nachfolgender Auszug der spezif. Wärme des Lacks. Die Korrektur machte rund 5-mal kleinere Beträge aus, da der Lackanteil gewöhnlich nur 0,2 g betrug.

T^0	12	20	30	40	50	60	70
c_p	0,009	0,019	0,037	0,059	0,079	0,091	0,099

Tab. 1. Spezif. Wärme von Japanlack.

3. Als Proben wurden benutzt:

KJ: Quaderförmiges Stück 12 × 16 × 49 mm; 28,252 g = 0,1702 Mol.

KBr: Zylindrischer Stab von 18 mm ∅ und 47 mm Länge; 32,315 g = 0,2715 Mol.

KCl: Zylindrischer Stab von 20,5 mm ∅ und 55 mm Länge; 35,200 g = 0,4721 Mol.

NaCl: Runder Stab von 18,5 mm ∅ und 57,5 mm Länge; Gewicht 31,143 g = 0,5328 Mol.

LiF: Quaderförmiges, etwas unregelmäßiges Stück 31 × 14 × 15 mm; Gewicht 16,038 g = 0,6183 Mol.

Alle diese Stäbe waren rißfrei; dagegen zeigten folgende Versuchskörper Sprünge:

RbJ: Zylindrischer Stab von 19 mm ∅ etwa 34,5 mm Länge; 34,705 g = 0,3268 Mol.

RbBr: Zylindrischer Stab, unregelmäßiger Querschnitt, 20,530 g = 0,2483 Mol.

4. Der Temperaturausgleich war infolge der großen Wärmeleitfähigkeit der Kristallstäbe auch bei hohen Temperaturen gut; selbst bei den mit Sprüngen durchsetzten Rubidiumsalzen konnte erst oberhalb von

* Sämtliche Kristalle, außer den Rubidiumverbindungen, wurden uns freundlichst von Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, mit bekannter Freigebigkeit überlassen, wofür wir vielmals danken. Der Staßfurter Kaligesellschaft verdanken wir die leihweise Überlassung von Rubidiumjodid und Rubidiumbromid, die freilich nur in geringer Menge vorhanden waren und gerade zur Anfertigung kleinerer, verschiedentlich mit Sprüngen durchzogener Stäbe ausreichten. Ihre Herstellung hatte freundlicherweise Hr. Prof. v. Hippel übernommen, wofür wir auch hier vielmals danken.

[5] W. Nernst u. F. A. Lindemann, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik-math. Kl. **1911**, 494; **1921**, 1160; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17**, 817 [1911].

[6] K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 256 [1936].

[7] K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 41 [1929].

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
$18{,}8_0$	$0{,}007_3$	—	750	89,1	1,197	1,193	610
$19{,}0_4$	$0{,}007_7$	—	745	93,2	1,319	1,314	611
$20{,}8_0$	$0{,}010_3$	—	740	98,3	1,479	1,472	612
$21{,}4_0$	$0{,}011_8$	—	728	106,9	1,749	1,738	611
$22{,}0_5$	$0{,}012_8$	—	731	112,1	1,908	1,894	613
$22{,}1_5$	$0{,}013_4$	—	721	117,2	2,062	2,045	612
24,6	$0{,}018_5$	—	719	122,4	2,217	2,197	613
24,8	$0{,}018_8$	—	722	127,6	2,365	2,341	614
27,3	$0{,}026_5$	—	710	132,9	2,512	2,484	614
27,6	$0{,}028_1$	—	704	138,4	2,659	2,626	616
29,3	$0{,}034_5$	—	697	143,8	2,794	2,756	615
29,9	$0{,}036_3$	—	695	149,1	2,926	2,893	614
33,1	$0{,}052_8$	—	685	153,4	3,050	3,002	614
35,9	$0{,}070_1$	—	674	159,5	3,165	3,112	617
38,5	$0{,}090_7$	—	664	164,5	3,275	3,216	617
40,7	$0{,}109_8$	—	658	169,6	3,381	3,316	620
43,4	0,139	—	647	174,7	3,448	3,378	625
45,5	0,164	—	642	179,7	3,580	3,503	620
49,2	0,216	—	634	184,6	3,668	3,585	622
51,1	0,248	—	630	188,9	3,767	3,677	618
57,2	0,357	—	622	193,3	3,814	3,720	625
59,3	0,393	—	623	198,6	3,884	3,783	628
60,4	0,387	—	637	200,5	3,929	3,826	626
62,7	0,482	—	613	205,7	4,009	3,899	627
63,3	0,572	—	610	210,9	4,079	3,961	631
66,4	0,566	—	613	216,3	4,152	4,027	632
66,5	0,572	—	610	221,7	4,230	4,098	632
69,6	0,647	—	611	226,9	4,269	4,130	639
70,4	0,672	—	609	232,0	4,356	4,208	634
72,7	0,730	0,729	607	237,4	4,413	4,258	638
74,3	0,777	0,775	608	242,9	4,477	4,314	639
75,6	0,817	0,815	606	248,5	4,537	4,366	641
79,0	0,906	0,904	608	254,0	4,586	4,407	645
81,9	0,993	0,990	607	259,9	4,644	4,457	645
85,5	1,088	1,085	610	265,9	4,718	4,520	645
87,8	1,155	1,151	612	271,7	4,768	4,561	646

Tab. 2. Durchschnittliche Atomwärme von Lithiumfluorid.

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
$10{,}9_0$	$0{,}022_5$	—	299	85,7	3,715	3,679	280
$11{,}7_1$	0,030	—	292	89,4	3,823	3,780	283
12.5_4	0,035	—	297	93,9	3,984	3,935	282
$13{,}5_0$	0,044	—	297	98,5	4,138	4,082	282
$14{,}4_5$	0,055	—	295	103,1	4,274	4,212	282
$15{,}3_4$	0,067	—	293	107,7	4,404	4,335	281
$16{,}6_2$	0,080	—	298	112,3	4,520	4,445	281
$16{,}9_8$	0,094	—	289	117,2	4,632	5,549	281
$17{,}8_4$	0,110	—	288	122,4	4,738	4,648	281
$18{,}9_2$	0,130	—	290	127,7	4,841	4,743	280
$19{,}4_6$	0,142	—	289	132,6	4,930	4,824	279
21,2	0,190	—	286	137,7	5,009	4,896	278
22,2	0,221	—	284	142,9	5,084	4,962	279
25,1	0,330	0,329	280	148,0	5,159	5,029	278
27,2	0,426	0,424	276	153,2	5,218	5,081	278
29,0	0,514	0,512	278	158,6	5,276	5,150	278
30,7	0,591	0,587	278	163,9	5,332	5,179	279
32,2	0,691	0,686	276	169,4	5,383	5,221	279
34,9	0,788	0,781	276	174,9	5,431	5,271	379
35,4	0,887	0,878	275	180,6	5,475	5,297	278
37,2	1,008	1,007	275	186,3	5,518	5,331	281
38,9	1,113	1,111	275	192,2	5,560	5,364	281
42,4	1,361	1,358	274	198,1	5,600	5,396	282
45,1	1,536	1,532	275	198,1	5,599	5,395	282
48,0	1,730	1,725	275	204,2	5,637	5,424	283
50,7	1,916	1,910	275	210,3	5,669	5,446	285
53,6	2,108	2,100	275	216,4	5,694	5,463	287
56,6	2,300	2,290	275	222,5	5,745	5,503	282
59,4	2,482	2,470	275	228,5	5,745	5,497	292
62,6	2,655	2,641	277	234,7	5,771	5,515	294
65,8	2,836	2,819	277	241,2	5,787	5,521	300
69,2	3,003	2,982	277	247,4	5,816	5,541	300
72,7	3,180	3,156	278	253,9	5,837	5,552	303
76,4	3,341	3,313	279	260,6	5,862	5,567	306
80,2	3,502	3,470	280	267,5	5,864	5,561	291

Tab. 3. Durchschnittliche Atomwärme von Natriumchlorid.

100° abs. eine geringe Überhitzung der Oberfläche beobachtet werden. Die Möglichkeit, kompakte, aus der Schmelze gewonnene Kristalle messen zu können, war für die Versuchsgenauigkeit äußerst günstig, weil alle Fehler fortfielen, die sich bei einem Kristallpulver durch schlechten Wärmeübergang, Adsorptionswärme des Füllgases im Kalorimeter und Wasserspuren einschleichen.

5. Reduktion von C_p auf C_v. Da der unmittelbare kalorimetrische Versuch die Molwärme bei konstantem Druck C_p liefert, mußten die Versuchsergebnisse auf C_v umgerechnet werden, um zu einer mit der Theorie vergleichbaren Größe zu gelangen. Dies geschah mit ausreichender Genauigkeit durch die Gleichung

$$C_p/C_v = 1 + A\,C_p\,T,$$

wobei der Proportionalitätsfaktor bei einer Temperatur — meist bei 0° C — durch Auswertung der exakten Beziehung

$$C_p/C_v = 1 + \frac{\alpha^2 v_0}{C_v \varkappa}\,T$$

ermittelt wurde. Hierbei bedeuten α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten und $\varkappa$ die kubische Kompressibilität.

Diskussion der Ergebnisse

1. Die Ergebnisse sind in den Tab. 2—8 angeführt; neben der absoluten Temperatur und den durchschnittlichen Atomwärmen C_p und C_v ist noch die dazugehörige Debyesche charakteristische Temperatur Θ_D angegeben. Unter der durchschnittlichen Atomwärme ist bei den Alkalihalogeniden gerade die halbe Molwärme zu verstehen. Eine graphische Darstellung der Atomwärmen zeigt das bekannte Aussehen, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Es handelt sich durchweg um glatte Kurven; Umwandlungspunkte sind nicht vorhanden.

2. Von besonderem Interesse ist der Verlauf der Θ_D-Werte, der in Abb. 1 als Funktion der Temperatur T wiedergegeben ist. Für den Fall der

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
10,8$_9$	0,05$_5$	—	222	105,8	4,78$_3$	4,72$_8$	234
11,1$_6$	0,05$_9$	—	222	110,7	4,89$_0$	4,82$_9$	232
12,6$_1$	0,08$_9$	—	219	116,0	4,96$_0$	4,89$_5$	235
12,7$_3$	0,09$_1$	—	219	121,1	5,09$_9$	5,92$_7$	228
14,1$_8$	0,12$_8$	—	218	125,8	5,13$_9$	5,06$_1$	231
14,2$_6$	0,12$_8$	—	219	130,7	5,22$_2$	5,14$_0$	228
15,7$_1$	0,18$_4$	—	214	136,1	5,30$_8$	5,22$_0$	225
15,7$_2$	0,17$_2$	—	219	142,3	5,34$_8$	5,25$_6$	228
17,0$_8$	0,21$_9$	—	219	148,9	5,43$_9$	5,33$_7$	223
18,2$_4$	0,26$_5$	—	219	155,3	5,45$_7$	5,35$_0$	230
18,5$_2$	0,27$_5$	—	219	161,7	5,51$_3$	5,39$_8$	230
19,9$_8$	0,34$_0$	—	221	168,2	5,60$_1$	5,48$_1$	219
22,7	0,49$_0$	—	221	174,5	5,54$_0$	5,41$_9$	242
24,8	0,62$_1$	—	221	176,9	5,69$_4$	5,56$_1$	209
28,2	0,94$_6$	—	213	178,3	5,64$_6$	5,51$_7$	223
31,5	1,11$_4$	1,11$_3$	223	184,5	5,67$_1$	5,33$_7$	225
34,9	1,38$_8$	1,38$_6$	223	191,6	5,71$_0$	5,56$_4$	225
41,2	1,89$_8$	1,89$_5$	224	198,4	5,74$_5$	5,59$_8$	222
45,5	2,23$_3$	2,22$_8$	225	201,8	5,75$_0$	5,59$_9$	226
50,1	2,56$_4$	2,55$_7$	226	204,3	5,77$_4$	5,61$_6$	223
55,3	2,92$_9$	2,91$_8$	226	207,3	5,76$_8$	5,61$_0$	228
61,3	3,27$_3$	3,25$_9$	227	213,4	5,86$_2$	5,69$_8$	202
66,5	3,53$_1$	3,51$_3$	229	220,4	5,84$_7$	5,67$_8$	219
71,8	3,60$_1$	3,58$_0$	242	227,1	5,85$_1$	5,67$_7$	224
76,8	3,96$_7$	3,93$_9$	231	233,2	5,88$_1$	5,70$_1$	217
81,0	4,12$_0$	4,08$_8$	229	239,6	5,91$_4$	5,72$_2$	216
90,4	4,45$_6$	4,41$_4$	229	244,9	5,90$_7$	5,71$_8$	221
94,2	4,49$_6$	4,45$_0$	235	251,6	5,94$_9$	5,75$_1$	212
98,0	4,62$_5$	4,57$_8$	232	259,2	5,97$_8$	5,76$_6$	208
101,7	4,67$_0$	4,61$_9$	236	267,6	6,02$_9$	5,81$_1$	190

Tab. 4. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumchlorid.

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
10,2$_7$	0,32$_7$	—	115	59,9	4,40$_7$	4,36$_9$	154
10,6$_3$	0,35$_7$	—	115	66,8	4,63$_6$	4,58$_7$	157
11,0$_9$	0,38$_4$	—	117	73,6	4,80$_0$	4,74$_6$	161
11,5$_5$	0,44$_2$	—	125	79,7	4,88$_6$	4,82$_2$	168
12,0$_1$	0,47$_9$	—	118	86,0	4,95$_6$	4,88$_5$	177
12,3$_5$	0,52$_3$	—	117	87,1	4,96$_2$	4,89$_4$	177
12,9$_5$	0,56$_5$	—	119	92,6	5,06$_5$	4,98$_8$	178
13,2$_1$	0,62$_3$	—	118	99,1	5,16$_2$	5,07$_9$	180
13,9$_2$	0,68$_3$	—	120	106,4	5,28$_5$	5,18$_5$	180
14,1$_9$	0,71$_6$	—	120	113,8	5,36$_4$	5,26$_0$	182
14,9$_9$	0,78$_8$	—	122	120,8	5,42$_6$	5,31$_4$	185
15,1$_3$	0,81$_5$	—	121	12,75	5,46$_4$	5,34$_2$	190
16,1$_4$	0,90$_1$	—	125	132,4	5,57$_3$	5,43$_9$	180
16,5$_4$	0,94$_1$	—	125	139,2	5,58$_3$	5,44$_2$	181
17,3$_1$	1,01$_9$	—	127	149,4	5,62$_9$	5,47$_8$	195
17,7$_9$	1,06$_3$	—	128	159,9	5,65$_5$	5,49$_1$	206
18,7$_8$	1,15$_7$	—	130	167,9	5,70$_3$	5,53$_5$	205
19,1$_7$	1,20$_2$	—	131	176,2	5,73$_2$	5,54$_5$	213
20,4	1,36$_5$	1,36$_3$	132	186,3	5,75$_2$	5,55$_4$	222
22,4	1,57$_8$	1,57$_6$	135	198,6	5,79$_6$	5,58$_0$	229
26,2	2,04$_0$	2,03$_8$	137	219,1	5,87$_6$	5,63$_6$	231
30,5	2,47$_4$	2,47$_0$	141	238,0	5,96$_4$	5,70$_0$	224
35,0	2,90$_9$	2,90$_0$	156	248,7	6,14$_6$	5,85$_2$	150
40,4	3,33$_8$	3,32$_2$	147	258,2	6,11$_0$	5,80$_8$	184
46,2	3,72$_8$	3,70$_7$	150	269,9	6,23$_7$	5,90$_4$	108
52,5	4,09$_0$	4,06$_0$	152				

Tab. 6. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumjodid.

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
11,3$_7$	0,19$_6$	—	152	71,7	4,51$_9$	4,48$_0$	177
11,9$_7$	0,22$_2$	—	153	80,8	4,74$_9$	4,70$_0$	182
12,1$_3$	0,23$_1$	—	153	84,3	4,82$_2$	4,77$_0$	182
12,4$_4$	0,24$_0$	—	153	84,7	4,85$_2$	4,79$_9$	180
12,9$_1$	0,27$_5$	—	153	89,4	4,93$_5$	4,87$_6$	183
13,0$_5$	0,28$_5$	—	153	94,4	5,05$_4$	4,99$_0$	181
13,6$_5$	0,32$_0$	—	154	99,0	5,15$_0$	5,08$_9$	180
14,0$_0$	0,34$_3$	—	154	103,7	5,23$_7$	5,16$_1$	178
14,1$_3$	0,35$_2$	—	154	108,8	5,31$_8$	5,23$_6$	177
14,9$_8$	0,40$_7$	—	154	114,0	5,40$_0$	5,31$_1$	175
15,2$_7$	0,42$_6$	—	156	119,5	5,46$_5$	5,37$_0$	174
15,4$_1$	0,43$_8$	—	156	124,8	5,53$_4$	5,43$_3$	171
16,3$_7$	0,49$_9$	—	158	130,0	5,59$_0$	5,48$_2$	169
16,5$_9$	0,51$_8$	—	158	135,3	5,63$_8$	5,52$_3$	167
16,7$_9$	0,53$_9$	—	157	140,6	5,67$_8$	5,55$_7$	167
17,8$_9$	0,60$_9$	—	160	146,1	5,72$_4$	5,59$_6$	164
18,0$_1$	0,62$_6$	—	158	155,9	5,79$_5$	5,65$_2$	160
18,3$_5$	0,64$_7$	—	161	161,4	5,81$_3$	5,66$_8$	162
19,5	0,74$_2$	—	162	167,0	5,85$_7$	5,70$_4$	156
19,6	0,75$_7$	—	162	173,1	5,88$_2$	5,72$_2$	156
21,7	0,96$_2$	—	162	179,7	5,90$_0$	5,73$_3$	157
24,8	1,24$_9$	1,24$_8$	166	186,4	5,94$_3$	5,76$_8$	150
27,4	1,53$_1$	1,52$_9$	167	192,8	5,97$_3$	5,79$_0$	145
29,9	1,77$_7$	1,77$_4$	169	198,5	5,98$_7$	5,79$_8$	146
36,1	2,38$_3$	2,37$_8$	173	205,1	6,00$_0$	5,80$_3$	148
38,9	2,65$_4$	2,64$_7$	171	211,9	6,01$_7$	5,81$_3$	148
42,3	3,12$_5$	3,11$_4$	164	219,2	6,03$_6$	5,82$_3$	148
45,5	3,18$_5$	3,17$_3$	173	225,9	6,05$_6$	5,83$_5$	145
49,0	3,42$_6$	3,41$_1$	174	232,8	6,06$_5$	5,83$_7$	148
52,8	3,64$_8$	3,62$_8$	176	246,8	6,10$_7$	5,86$_1$	140
56,2	3,85$_6$	3,83$_4$	175	254,0	6,11$_5$	5,86[1]	143
59,8	4,04$_1$	4,01$_5$	175	262,2	6,16$_1$	5,89$_5$	120
63,8	4,21$_7$	4,18$_7$	176	269,9	6,18$_3$	5,90$_8$	109
67,8	4,37$_7$	4,34$_2$	176				

Tab. 5. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumbromid.

uneingeschränkten Gültigkeit der Debyeschen Theorie sollte der Θ_D-Wert für ein bestimmtes Salz konstant und unabhängig von der Temperatur sein, d. h., die Θ-Werte sind Parallelen zur Abszisse. Man erkennt nun, daß ein solcher einheitlicher Θ_D-Wert in keinem Falle existiert, obwohl alle Salze dem regulären System vom NaCl-Typ angehören, für das die Debyesche Funktion im allgemeinen recht gut gilt. Es läßt sich höchstens für jedes Alkalihalogenid ein *ungefährer* Bereich angeben, in dem der Θ_D-Wert liegt, wobei aber für die Größe der Unstimmigkeit eine einfache Gesetzmäßigkeit nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Ein eigenartiges Zusammentreffen hat es gefügt, daß die schon länger bekannten Molwärmen des NaCl und KCl in einem mittleren Temperaturbereich durch verhältnismäßig geringe Abweichungen von der Debyeschen Funktion ausgezeichnet sind. Beide Salze haben daher immer als Kronzeugen für die Brauchbarkeit der Kon-

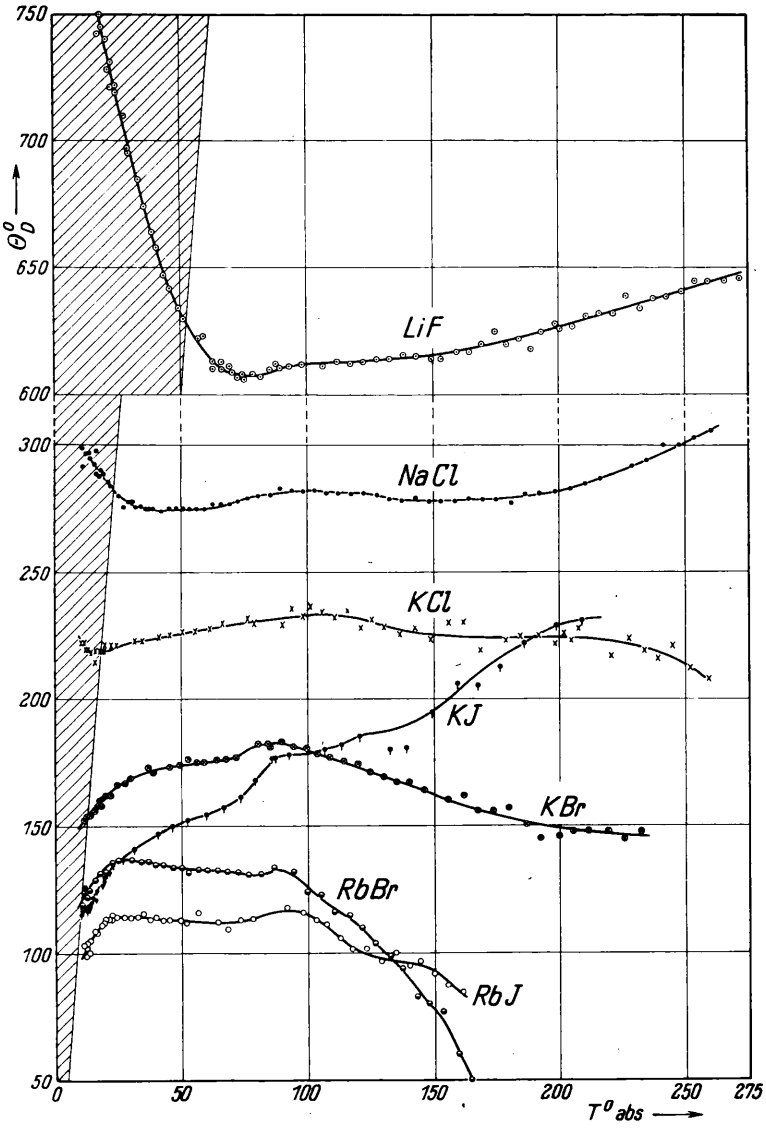


Abb. 1. Verlauf der Debyeschen charakteristischen Temperatur Θ_D bei den Alkalihalogeniden. Im schraffierten Bereich sollte das T^3-Gebiet mit konstantem Θ_D-Wert erreicht sein, was bei LiF, NaCl und KCl offensichtlich nicht zutrifft.

tinuumstheorie gegolten; doch verlieren sie diese Eigenschaft bei einer schärferen Analyse und bei der Ausdehnung der Messungen auf tiefe Temperaturen.

Im allgemeinen darf man erwarten, daß der Gang in den Θ_D-Werten um so größer ist, je mehr sich die Massen von Kation und Anion unterscheiden. Tatsächlich ist der Gang beim KJ mit dem Massenverhältnis K : J = 1 : 3,26 besonders ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten wurde schon früher an den gleichfalls in NaCl-Struktur kristallisierenden Silbersalzen AgCl und in schwächerem Maße an AgBr beobachtet[8,9]. Andererseits fällt auf, daß sich beim RbBr die Θ_D-Werte in der gleichen Richtung und Größenordnung ändern wie beim RbJ, obwohl beim Bromid die Atommassen von Anion und Kation nahezu gleich groß sind (Rb : Br = 1 : 0,935), während sie sich beim Jodid um das 1,49-fache unterscheiden.

3. Die Beobachtungen der Molwärme liefern also ein *Werteintervall* für die Grenzfrequenzen Θ_D. Unter diesen Umständen muß ein Vergleich mit den aus elastischen Daten, aus dem Schmelzpunkt und den Reststrahl- bzw. Absorptionsfrequenzen berechneten Θ_D-Werten vorwiegend orientierenden Charakter haben. In Tab. 9 ist eine solche Gegenüberstellung vorgenommen. Die kalorischen Θ_D-Werte sind für das Intervall von 10° abs. bis zu der Temperatur angegeben, bei der die C_v-Werte 5,5 cal erreichen. Eine Berücksichtigung höherer Temperaturen hat wenig Sinn, da dann die Voraussetzung rein harmonischer Schwingungen schlechter erfüllt ist, und kleine Meßfehler die Θ_D-Werte stark beeinflussen.

Bei der Berechnung der charakteristischen Temperatur aus *elastischen Daten* übergehen wir die älteren Ansätze von Madelung, Sutherland, Einstein, Grüneisen u. a. Wir ergreifen vielmehr die Möglichkeit, den von Blackman[10] für das kubische System abgeleiteten Ausdruck

$$\Theta_e = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{5}{\varkappa}\frac{r_0}{}\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_K}\right)}$$

auf seine Brauchbarkeit hin zu prüfen. In ihm bedeuten m_A und m_K die Masse von Anion und Kation, r_0 ihren Abstand, $\varkappa$ die kubische Kompressibilität und h die Plancksche, k die Boltzmannsche Konstante. Diese Beziehung kann hier

[8] Für AgCl vgl. K. Clusius u. P. Harteck, Z. physik. Chem. **134**, 260 [1928].

[9] Für AgBr vgl. A. Eucken, K. Clusius u. H. Woitinek, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 48 [1931].

[10] M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London] **181**, 58 [1942].

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
$10{,}5_2$	$0{,}31_9$	—	119	110,6	$5{,}71_7$	$5{,}63_8$	116
$11{,}6_2$	$0{,}37_3$	—	124	116,0	$5{,}75_9$	$5{,}67_4$	115
$12{,}4_7$	$0{,}47_1$	—	122	121,4	$5{,}81_0$	$5{,}72_0$	110
$13{,}8_7$	$0{,}59_9$	—	125	126,8	$5{,}85_5$	$5{,}75_9$	104
$15{,}4_6$	$0{,}73_7$	—	129	132,2	$5{,}89_5$	$5{,}79_3$	99
$17{,}4_6$	$0{,}94_2$	—	132	137,6	$5{,}92_5$	$5{,}81_9$	94
$19{,}8_6$	$1{,}22_4$	—	135	143,1	$5{,}96_1$	$5{,}84_9$	83
22,2	$1{,}52_4$	$1{,}52_3$	136	148,4	$5{,}98_8$	$5{,}87_1$	80
24,8	$1{,}87_8$	$1{,}87_6$	136	153,8	$6{,}00_4$	$5{,}88_2$	77
27,3	$2{,}51_0$	$2{,}50_6$	130	159,3	$6{,}04_4$	$5{,}91_6$	60
30,3	$2{,}57_0$	$2{,}56_6$	137	164,8	$6{,}06_2$	$5{,}92_9$	50
33,2	$2{,}90_1$	$2{,}89_5$	136	170,5	$6{,}07_4$	$5{,}93_6$	44
36,2	$3{,}21_6$	$3{,}20_8$	136	176,0	$6{,}09_0$	$5{,}94_6$	33
39,4	$3{,}53_4$	$3{,}52_3$	135	181,7	$6{,}10_2$	—	—
42,8	$3{,}81_7$	$3{,}80_3$	135	187,5	$6{,}12_5$	—	—
46,2	$4{,}04_9$	$4{,}03_2$	134	193,3	$6{,}07_1$	—	—
49,6	$4{,}26_5$	$4{,}24_5$	134	199,2	$6{,}16_5$	—	—
52,8	$4{,}46_3$	$4{,}44_3$	132	200,1	$6{,}17_2$	—	—
56,7	$4{,}61_3$	$4{,}58_7$	133	206,1	$6{,}19_5$	—	—
60,5	$4{,}77_0$	$4{,}73_0$	133	212,2	$6{,}19_8$	—	—
64,5	$4{,}89_4$	$4{,}86_0$	133	217,9	$6{,}21_1$	—	—
68,5	$5{,}01_7$	$4{,}97_9$	132	223,7	$6{,}21_2$	—	—
72,7	$5{,}11_8$	$5{,}07_6$	132	229,6	$6{,}22_7$	—	—
76,9	$5{,}20_9$	$5{,}16_3$	131	235,9	$6{,}24_8$	—	—
81,5	$5{,}30_0$	$5{,}25_0$	131	242,4	$6{,}25_4$	—	—
86,5	$5{,}35_0$	$5{,}29_5$	134	249,2	$6{,}25_2$	—	—
86,8	$5{,}35_6$	$5{,}30_1$	134	256,5	$6{,}30_3$	—	—
94,5	$5{,}47_5$	$5{,}41_2$	132	264,6	$6{,}27_8$	—	—
99,9	$5{,}59_3$	$5{,}52_4$	124	272,7	$6{,}24_7$	—	—
105,3	$5{,}64_5$	$5{,}57_1$	123				

Tab. 7. Durchschnittliche Atomwärme von Rubidiumbromid.

T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\widetilde{C}_p$	$\widetilde{C}_v$	Θ_D
$11{,}6_8$	$0{,}64_0$	—	103	73,5	$5{,}37_0$	$5{,}30_8$	113
$12{,}0_4$	$0{,}77_8$	—	99	78,7	$5{,}44_5$	$5{,}37_7$	114
$12{,}6_5$	$0{,}80_5$	—	102	91,9	$5{,}57_7$	$5{,}49_4$	118
$12{,}8_4$	$0{,}84_3$	—	102	97,0	$5{,}64_5$	$5{,}55_5$	116
$12{,}9_5$	$0{,}81_9$	—	104	102,2	$5{,}70_5$	$5{,}60_3$	113
$13{,}5_2$	$0{,}99_1$	—	100	107,6	$5{,}75_6$	$5{,}65_2$	111
$14{,}5_7$	$1{,}05_6$	—	105	112,7	$5{,}81_2$	$5{,}70_2$	106
$14{,}6_9$	$1{,}09_1$	—	105	117,9	$5{,}86_2$	$5{,}74_4$	101
$16{,}2_9$	$1{,}27_4$	$1{,}27_3$	109	123,3	$5{,}88_0$	$5{,}75_6$	102
$16{,}6_4$	$1{,}35_3$	$1{,}35_2$	108	129,0	$5{,}92_2$	$5{,}79_0$	97
$16{,}7_5$	$1{,}33_4$	$1{,}33_3$	109	134,4	$5{,}93_1$	$5{,}79_4$	100
$18{,}4_5$	$1{,}56_6$	$1{,}56_5$	111	140,0	$5{,}96_6$	$5{,}82_1$	95
$19{,}0_5$	$1{,}64_6$	$1{,}64_4$	112	144,9	$5{,}97_4$	$5{,}82_5$	97
$20{,}2_6$	$1{,}82_2$	$1{,}82_0$	113	150,3	$6{,}00_6$	$5{,}84_8$	92
$20{,}3_4$	$1{,}85_0$	$1{,}85_7$	112	155,6	$6{,}02_8$	$5{,}86^4$	87
21,4	$1{,}99_0$	$1{,}98_8$	113	161,2	$6{,}04_4$	$5{,}87_3$	85
22,3	$2{,}13_3$	$2{,}13_0$	113	166,7	$6{,}07_6$	$5{,}89_7$	74
22,8	$2{,}17_9$	$2{,}17_6$	115	172,2	$6{,}08_1$	$5{,}89_8$	78
24,9	$2{,}49_3$	$2{,}48_9$	114	177,9	$6{,}08_5$	$5{,}89_3$	82
24,8	$2{,}51_9$	$2{,}51_4$	114	184,6	$6{,}08_1$	$5{,}88_3$	92
27,3	$2{,}85_7$	$2{,}85_1$	114	189,5	$6{,}10_5$	$5{,}90_0$	82
29,8	$3{,}15_9$	$3{,}15_0$	114	197,8	$6{,}37_5$	$6{,}14_2$	—
32,3	$3{,}43_2$	$3{,}42_1$	114	203,4	$6{,}17_9$	$5{,}95_3$	—
34,8	$3{,}67_4$	$3{,}66_1$	115	208,8	$6{,}15_5$	$5{,}92_4$	—
37,3	$3{,}94_3$	$3{,}92_6$	113	219,3	$6{,}20_1$	$5{,}95_6$	—
39,8	$4{,}09_5$	$4{,}07_6$	114	225,1	$6{,}19_6$	$5{,}94_5$	—
42,5	$4{,}30_1$	$4{,}27_8$	113	230,3	$6{,}20_6$	$5{,}94_8$	—
45,6	$4{,}48_6$	$4{,}45_9$	113	235,7	$6{,}21_4$	$5{,}94_9$	—
48,9	$4{,}66_7$	$4{,}63_6$	113	241,7	$6{,}20_2$	$5{,}93_2$	—
51,9	$4{,}81_8$	$4{,}78_3$	112	247,9	$6{,}20_3$	$5{,}92_6$	—
56,5	$4{,}90_4$	$4{,}86_5$	116	254,3	$6{,}21_4$	$5{,}92_9$	—
64,3	$5{,}19_2$	$5{,}14_2$	112	260,5	$6{,}23_6$	$5{,}94_1$	—
68,6	$5{,}32_3$	$5{,}26_7$	109	276,9	$6{,}28_4$	$5{,}97_7$	—

Tab. 8. Durchschnittliche Atomwärme von Rubidiumjodid.

an einem größeren Material mit der Erfahrung verglichen werden, während Blackman nur Werte für NaCl, KCl und KBr zur Verfügung hatte. Wie aus Tab. 9 hervorgeht, passen die Θ_e-Werte recht gut mit den Θ_D-Werten zusammen, was allerdings lediglich einem Zufall zuzuschreiben ist. Denn die Übereinstimmung ist nach Blackman keineswegs von vornherein zu erwarten, da Θ_e auf die Eigenschaften des Kristalls im langwelligen Bereich des elastischen Spektrums, Θ_D dagegen bei mäßig hohen Temperaturen (d. h. $T \sim \Theta_D$) vorwiegend auf seinen kurzwelligen Anteil zurückgeht. Daß tatsächlich eine Kompensation verschiedener Einflüsse statthat, folgt schon aus der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von r_0 und $\varkappa$, für die wir einfach die Werte bei Zimmertemperatur benützt haben.

Für AgCl und AgBr, die ebenfalls im Steinsalzgitter kristallisieren, fällt übrigens das Bild erheblich ungünstiger aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\varkappa \cdot 10^6$ cm²/kg	$r_0 \cdot 10^8$ cm	Θ_e	Θ_D
AgCl	2,4	2,77	272	134 bis 213
AgBr	2,7	2,88	200	120 bis 160

Die nach der *Schmelzformel* von Lindemann

$$\Theta_{T_e} = 115 \sqrt{\frac{T_e}{\widetilde{A}\,\widetilde{V}_A^{2/3}}}$$

aus der Schmelztemperatur T_e, dem durchschnittlichen Atomgewicht $\widetilde{A}$ und dem durchschnittlichen Atomvolumen $\widetilde{V}_A$ berechneten Θ_{T_e}-Werte beweisen (außer beim LiF!) aufs neue die Brauchbarkeit dieser alten Beziehung. Doch muß gesagt werden, daß der Zahlenfaktor angepaßt ist und von dem gleichfalls empirisch festgelegten Lindemannschen Wert 134 beträchtlich abweicht.

Recht gut stimmen die aus den Reststrahlen ermittelten Θ_R-Werte, wenn man die von Försterling[11] vorgeschlagene Korrektur *nicht* anbringt, durch die die Reststrahlfrequenz auf die Stelle maximaler Absorption umgerechnet wird. Benutzt man dagegen die ultraroten Absorptionsfrequen-

[11] K. Försterling, Ann. Physik **61**, 577 [1920].

Salz	Berechnungsart: Elastisch nach Blackman $\varkappa \cdot 10^6$ cm²/kg	$r_0 \cdot 10^8$ cm	Θ_e	Nach Lindemann Θ_{T_e}	Aus den Reststrahlen in μ	Θ_R	Aus der U-Rot-Absorption in μ	Θ_A	Aus der spezif. Wärme (diese Arbeit) Θ_D
LiF	1,50	2,01	**686**	**1020**	17	**845**	32,6	**440**	**607—750**
NaCl	4,18	2,81	**292**	**294**	52,0	**276**	61,1	**235**	**275—300**
KCl	5,53	3,14	**233**	**229**	63,4	**226**	70,7	**203**	**218—235**
KBr	6,56	3,29	**185**	**171**	81,55	**176**	88,3	**162**	**152—183**
KJ	8,37	3,52	**162**	**119**	94,0	**153**	102	**141**	**115—200**
RbBr	8,0	3,43	**136**	**123**	~100	**143**	114	**126**	**120—135**
RbJ	9,1	3,67	**119**	**109**	~117	**122**	129,5	**111**	**100—118**

Tab. 9. Vergleich verschiedener Berechnungsarten der charakteristischen Temperatur der Alkalihalogenide.

zen von Czerny und Barnes[12], so ist die Übereinstimmung für die Salze mit langwelligen Reststrahlen zwar noch ausreichend (RbJ, RbBr, KJ, KBr), sie geht aber schon beim KCl und NaCl und besonders kraß beim LiF verloren.

4. Wenden wir uns nun an Hand von Abb. 1 den experimentellen Θ_D-Werten zu. Zunächst fällt das fächerförmige Auseinanderlaufen der Θ_D-Werte nach der Ordinate hin auf. Hinter dieser, durch das jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial aufgedeckten Tatsache scheint sich eine Gesetzmäßigkeit zu verbergen, die durch die Größe der Atommassen und die Absolutwerte der charakteristischen Temperaturen beherrscht wird. Weiter bemerken wir das Versagen der Kontinuumstheorie bei LiF, NaCl und KCl im Gebiet des T^3-Gesetzes, das in Abb. 1 schraffiert ist und bei Θ_D/T-Werten > 12 erreicht werden sollte. Auf diese Verhältnisse sind wir beim Lithiumfluorid bereits näher eingegangen, so daß wir hier nur darauf zu verweisen brauchen[13]. Je höher die charakteristische Temperatur, um so ausgeprägter ist der Anstieg der Θ_D-Werte nach tiefen Temperaturen hin, gleichzeitig rückt das flache Minimum bei LiF, NaCl und KCl nach tieferen Temperaturen. Bei KBr, KJ, RbB und RbJ ist schließlich nur der abfallende Ast übrig, und es muß z. Zt. offen bleiben, ob hier bei Heliumtemperaturen überhaupt ein Minimum erreicht wird. Alle Salze zeigen überdies mehr oder weniger ausgeprägte Maxima.

5. Das Versagen der Debyeschen Theorie bei Ionenkristallen führt dazu, daß man den Einfluß der Gitterstruktur doch berücksichtigen muß, indem man das Spektrum des Festkörpers berechnet

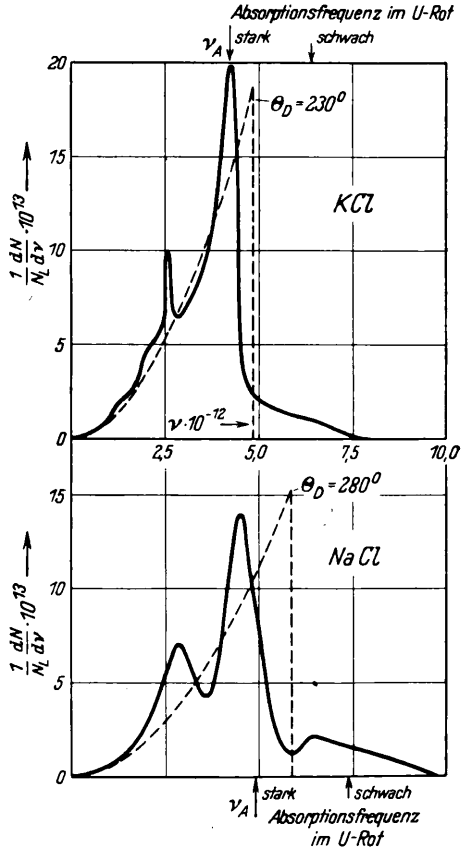


Abb. 2. Spektren des festen KCl und NaCl nach der Gittertheorie (ausgezogene Kurven) und idealisierte Debyesche Spektren (gestrichelte Kurven).

und aus ihm die Molwärmen ableitet. Born und v. Karman[14] fanden bei einer linearen Ionenkette, daß das Spektrum im allgemeinen in einen kurzwelligeren optischen und einen langwellige-

[12] R. B. Barnes u. M. Czerny, Z. Physik **72**, 447 [1931]; R. B. Barnes, Z. Physik **75**, 723 [1932].
[13] K. Clusius, Z. Naturforschg. **1**, 71 [1946].
[14] M. Born u. v. Karman, Physik. Z. **13**, 297 [1913].

ren akustischen Zweig aufspaltet. Blackman[15] wandte Borns Verfahren auf das zweidimensionale Gitter an und war bereits in der Lage, über das allgemeine Verhalten der Θ_D-Werte von Ionenkristallen zutreffende Angaben zu machen. Die höchst umfangreichen Rechnungen für räumliche Kristallgitter hat Kellermann[16] für NaCl und Jona[17] für KCl durchgeführt.

Das wahre Spektrum des Kristalls unterscheidet sich von der Debyeschen Idealisierung ganz erheblich, wie Abb. 2 zeigt. Kellermann fand beim Natriumchlorid drei Häufungsstellen der Frequenz, von denen die intensivste nahe an der ultraroten Absorptionsbande liegt. Jona[17] hat beim Kaliumchlorid nur zwei Maxima über einem breiteren Untergrund erhalten, die Abweichung vom Debyeschen Spektrum ist hier nicht ganz so stark. Das Hauptmaximum fällt mit der ultraroten Absorptionsfrequenz zusammen. Die Spektren der andern Salze sind noch unbekannt[18].

6. Wir führen nunmehr den Vergleich von Experiment und Theorie für die spezifischen Wärmen von NaCl und KCl durch. Auf Abb. 3 sind die für *Natriumchlorid* gefundenen Θ_D-Werte eingezeichnet und durch eine ausgezogene Kurve miteinander verbunden. Der von Kellermann theoretisch aus dem wahren Spektrum berechnete Verlauf ist gestrichelt eingetragen. Die Übereinstimmung ist vorzüglich, da nicht nur der allgemeine Kurvencharakter, wie das Minimum des Pseudo-T^3-Gebiets, sondern auch der Absolutwert richtig ist. Die größte, bei 60° abs. auftretende Abweichung der Θ_D-Werte entspricht nur einer Differenz von 2% in der Atomwärme, einem experimentellen Wert von $C_v = 2{,}50$ cal/° steht der theoretische von 2.45 cal/° gegenüber.

Schließlich sind auf Abb. 4 die beobachteten und berechneten Werte für *Kaliumchlorid* vereinigt. Die Heliummessungen von Keesom und Clark[19] schließen sich unseren Daten gut an, sie liegen

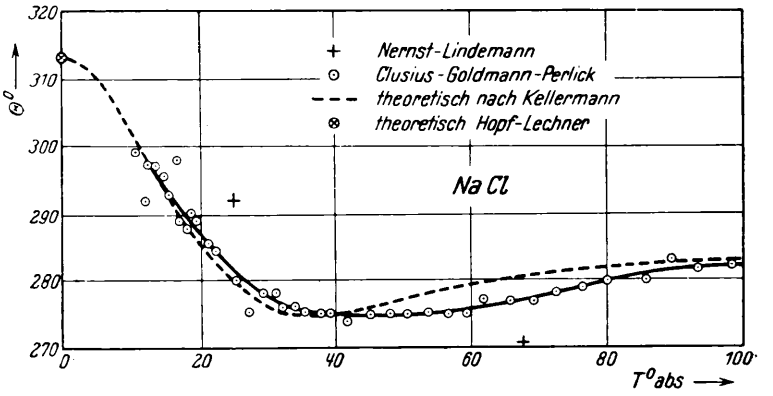


Abb. 3. Experimenteller Verlauf der Θ_D-Werte beim NaCl (ausgezogene Kurve) und aus dem unteren Spektrum von Abb. 2 berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve).

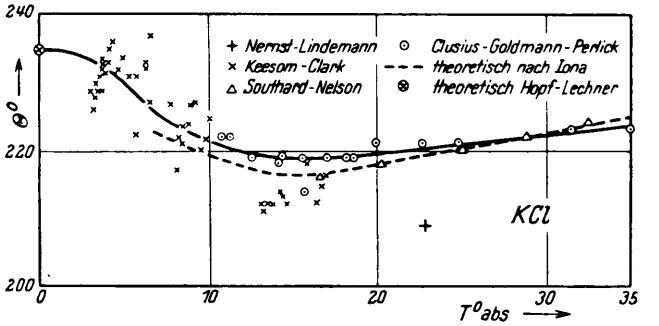


Abb. 4. Experimenteller Verlauf der Θ_D-Werte beim KCl (ausgezogene Kurve) und aus dem oberen Spektrum von Abb. 2 berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve).

jedoch im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs etwas tiefer. Geringer ist die Abweichung der von Southard und Nelson[20] oberhalb von 15° abs. veröffentlichten Werte. Der von Hopf und Lechner[21] aus der Schallgeschwindigkeit berechnete Θ_D-Wert von 235° für den abs. Nullpunkt liegt

[15] M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **148**, 365, 384 [1935]; **149**, 117, 126 [1935].

[16] E. W. Kellermann, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **238**, 513 [1940]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **178**, 17 [1941].

[17] M. Jona, Physic. Rev. **60**, 822 [1941].

[18] Die optischen Eigenschaften des LiF sind von der Pohlschen Schule festgestellt worden: K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1**, 187 [1935]; H. W. Hohls, Ann. Physik **29**, 433 [1937].

[19] W. H. Keesom u. C. W. Clark, Physica **2**, 698 [1935]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden 2380.

[20] J. C. Southard u. R. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4865 [1933].

[21] J. Hopf u. G. Lechner, Verh. dtsch. physik. Ges. **16**, 643 [1914].

auf der Verlängerung der experimentellen Kurve. Jona berechnete aus dem Spektrum Abb. 2 einen Kurvenverlauf, der den Habitus der Beobachtungen ausreichend wiedergibt. Besonders wird das bei 15° abs. von Jona geforderte Minimum durch unsere Messungen durchaus bestätigt.

Insgesamt kommen wir also zu dem Ergebnis, daß die Bornsche Gittertheorie in der von Blackman, Kellermann u. a. weitergeführten Form den tatsächlichen Verhältnissen bei den Alkalihalogeniden NaCl und KCl ausgezeichnet gerecht wird. Eine Ausdehnung der Rechnungen auf andere Beispiele, besonders auf LiF, ist höchst wünschenswert.

7. Man darf nicht übersehen, daß der *praktische* Wert des T^3-Gesetzes bei den Alkalihalogeniden glücklicherweise keine Einschränkung erfährt. Wahrscheinlich kann dieser Befund dahin verallgemeinert werden, daß es zur Berechnung des Energieinhalts und der Entropie immer statthaft sein wird, die Debyesche Funktion mit der bei 10° abs. gefundenen charakteristischen Temperatur zur Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt zu benutzen. Dies ist nicht nur die bequemste, sondern bislang die beste Näherung, über die wir verfügen.

Zur Veranschaulichung ermitteln wir für NaCl 1. mit $\Theta_D = 301{,}5°$ nach dem T^3-Gesetz den Energieinhalt U und die Entropie S rechnerisch, und 2. nach dem auf Abb. 3 gezeigten Verlauf der Θ_D-Werte graphisch von 0 bis 10° abs.:

	$U = \int_0^{10} C_v\, dT$	$S = \int_0^{10} C_v\, d\ln T$
Rechnerisch mit $\Theta_D = 301{,}5°$	0,0424 cal/g Atom	0,00565 Clausius
Graphisch mit $\Theta_D = f(T)$	0,0414 cal/g Atom	0,00545 Clausius

Der Unterschied ist bei der gegenwärtigen Meßgenauigkeit belanglos, da die experimentell bestimmte Entropie bei Zimmertemperatur durch die Unsicherheit fast aller Molwärmen bei höheren Temperaturen ohnehin mit einem mittleren Fehler von ±0,05 Clausius behaftet ist.

8. Man muß sich fragen, ob die von F. Simon und Mitarbb. bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen empirisch festgestellte Gültigkeit des T^3-Gesetzes nur vorgetäuscht ist oder nicht. Das Versuchsmaterial läßt in vielen Fällen durchaus die Möglichkeit zu, daß stets nur ein Pseudo-T^3-Gebiet erreicht wurde. Unseres Erachtens bleibt die Frage also offen. Es ist durchaus denkbar, daß das eigentliche T^3-Gebiet mancher Substanzen viel weniger ausgedehnt ist und erst bei viel tieferen Temperaturen erreicht wird, als man bisher angenommen hat. Weitere Versuche an einem möglichst umfassenden Material bei möglichst tiefen Temperaturen sind daher angezeigt.

Die vorliegenden Messungen wurden bereits in den Jahren 1933/34 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Der eine von uns (J. Goldmann) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein zweijähriges Stipendium.

Zur Kenntnis der Fließvorgänge bei hochpolymeren Verbindungen

Von WALTER SCHEELE

Aus der Kolloid-Abteilung des Instituts für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 4a, 433—439 [1949]; eingegangen am 10. August 1948)

In Fortführung und Erweiterung früherer Untersuchungen über die Rheometrie organischer Gläser wird gezeigt, daß die Fließkurven von Polyvinylacetaten Potenzfunktionen sind, deren Beschreibung mit nur einem Exponenten n gelingt. Seine Temperaturabhängigkeit wird diskutiert. Die doppeltlogarithmischen Fließkurven ergeben eine weitere Konstante K, die die Fließgeschwindigkeit für die Einheit der Schubspannung darstellt. Mit Hilfe von n und K kann die bereits in früheren Abhandlungen definierte Verformungsleistung für verschiedene Fließgeschwindigkeiten berechnet werden. Die spezifische Verformungsleistung ist die Verformungsleistung bei der Einheit der Fließgeschwindigkeit. Die Temperaturfunktion der Verformungsleistung wird diskutiert. Es besteht ein funktioneller Zusammenhang zwischen ihrer Richtungskonstanten und dem Polymerisationsgrad innerhalb einer polymerhomologen Reihe, so daß sich eine rheologische Regel für lösungsmittelfreie Kettenpolymerisate ergibt, die Fließvermögen und Polymerisationsgrad miteinander verknüpft.

I.

Bei praktisch sämtlichen Methoden der Verarbeitung von Polymerisaten und Polykondensaten spielen die Fließvorgänge eine überragende Rolle. Trotz ihrer Bedeutung und obwohl zahlreiche fließkundliche Experimentaluntersuchungen vorliegen[1], ist über die Zusammenhänge zwischen rheologischem Verhalten eines in Frage stehenden Materials und seiner chemischen Konstitution sowie seinem inneren Aufbau eigentlich recht wenig bekannt.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit rheologischen Untersuchungen an Polymerisaten[2]. Ihr hauptsächliches Ziel ist die Aufdeckung von Zusammenhängen zwischen dem Fließvermögen und vornehmlich stofflich bedingten Eigenschaften der Polymerisate. Die Arbeiten konnten inzwischen fortgesetzt und erweitert werden. Die Mitteilung ihrer Ergebnisse bildet den Gegenstand dieser Abhandlung.

II.

Wenn man auf ein isotropes Polymerisat oder Polykondensat eine Kraft (Schubspannung) einwirken läßt, so tritt eine Verformung ein, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur und der Schubspannung zunimmt. Sie kann völlig elastisch oder plastisch und schließlich auch von elastisch-plastischem Charakter sein. Ob das eine oder andere beobachtet wird, hängt von der Versuchstemperatur, der Einwirkungsdauer der Kraft, von Konstitution, Größe und Gestalt der Moleküle des betreffenden Körpers sowie von dessen übermolekularer Struktur ab. Bei den beschriebenen Verformungserscheinungen spielen Fließvorgänge eine Rolle.

Hauptsächlich 4 Typen von Fließkurven werden bei der Verformung plastischer Massen beobachtet[3]. Sie sind in der Abb. 1 zusammengestellt (Ordinate: Fließgeschwindigkeit v; Abszisse: Schubspannung τ). In den Fällen a) und b) ist v eine lineare Funktion der Schubspannung (Newtonsche Systeme mit und ohne Fließgrenze F); bei c) und d) besteht überproportionale Abhängigkeit zwischen v und τ (nicht-Newtonsche Körper mit und ohne Fließgrenze F).

Ob ein gegebenes Material eine Fließgrenze hat, kann nicht immer mit völliger Sicherheit entschieden werden. Falls die Fließkurve eine Gerade ist,

[1] Scott Blair, Einführung in die Fließkunde, Dresden u. Leipzig 1940; T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, New York 1948.

[2] W. Scheele u. Mitarbb., Kolloid-Z. **103**, 1 [1943]; **105**, 210 [1943]; **108**, 44 [1944].

[3] R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden u. Leipzig 1934; Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934; Kunststoff-Techn. **11**, 228 [1941]; F. H. Müller, Physik und Kolloidstruktur, in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1942, Bd. I, S. 198 ff.

kann man eine Extrapolation auf die Fließgeschwindigkeit Null vornehmen. Man unterstellt dabei natürlich, daß die Kurve auch im Bereich kleinster Fließgeschwindigkeiten ihre Richtungskonstante behält. Es empfiehlt sich aber immer, eine auf diese Weise ermittelte Fließgrenze als „praktische Fließgrenze" zu bezeichnen und ihr in wissenschaftlicher Hinsicht keine zu große Bedeutung beizumessen. Das gilt naturgemäß ganz besonders für nicht-Newtonsche Systeme, bei denen die Bestimmung einer Fließgrenze noch größere Schwierigkeiten bereitet. Bedenkt man, daß es in einer Flüssigkeit mit fixierter Struktur[4],

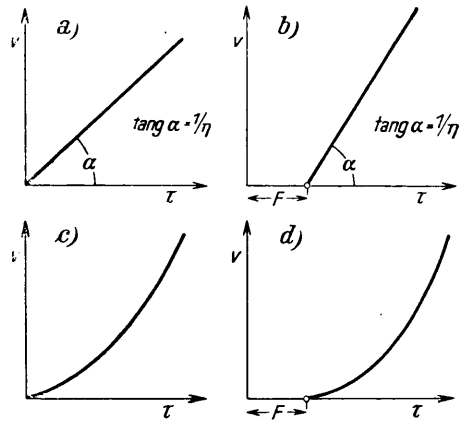


Abb. 1. Verschiedene Typen von Fließkurven. a) und b) Newtonsche Systeme mit bzw. ohne Fließgrenze F; c) und d) nicht-Newtonsche Körper mit bzw. ohne Fließgrenze F.

also in einem isotropen Körper mit hoher Zähigkeit, sehr unterschiedlicher Energiebeträge bedarf, um die Strukturelemente aus ihren Gleichgewichtslagen zu entfernen, so gelangt man zu der Vorstellung, daß es nur eine Frage der Beobachtungszeit ist, ob eine Fließgrenze angenommen werden muß oder nicht. Eine bei einigermaßen rasch durchgeführter Verformung auftretende Fließgrenze sollte danach bei lange andauernder Einwirkung der deformierenden Kraft (auch der kleinsten Kraft) zum Verschwinden gebracht werden können.

Während man Newtonsche Systeme durch die Viskosität bzw. deren reziproken Wert, die Fluidität φ, charakterisieren kann, Größen, die für angenommene Temperaturen als Materialkonstanten angesehen werden können, liegen die

[4] K. Ueberreiter, Z. angew. Chem. **53**, 247, 259 [1940]; Kunststoffe **30**, 170 [1940]; Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 361 [1940]; **46**, 157 [1940]; **48**, 197 [1941].

Formelübersicht.

$$v = \frac{1}{\eta}\,\tau \tag{1}$$

$$v = \frac{1}{\eta}\,(\tau - F) \tag{2}$$

$$v = K\,\tau^n \tag{3_1}$$

$$\log K = \log v - n \log \tau \tag{3_2}$$

$$v = K\,(\tau - F)^n \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad W \equiv \int_0^v \tau\, dv \;\rightarrow\; \text{Verformungsleistung in kg cm/cm}^2\text{ sec} \\ &\text{b)}\quad 1/W \equiv \varphi_W = 1/\int \tau\, dv \;\rightarrow\; \text{Verformbarkeit} \\ &\qquad W \equiv \int_0^v \sqrt[n]{v/K}\, dv \end{aligned}\right\} \tag{5_1}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad W = K^{-1/n}\,\frac{n}{n+1}\,v^{(n+1)/n} \\ &\qquad \ln W = -\frac{1}{n}\ln K + \ln\frac{n}{n+1} + \frac{n+1}{n}\ln v \\ &\text{b)}\quad \varphi_W = \frac{1}{W} = K^{1/n}\,\frac{n+1}{n}\,v^{-(n+1)/n} \\ &\qquad \ln \varphi_W \equiv \ln\frac{1}{W} = \frac{1}{n}\ln K - \ln\frac{n}{n+1} - \frac{n+1}{n}\ln v \end{aligned}\right\} \tag{5_2}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad W_s = K^{-1/n}\,\frac{n}{n+1} \\ &\qquad \ln W_s = -\frac{1}{n}\ln K + \ln\frac{n}{n+1} \\ &\text{b)}\quad \frac{1}{W_s} = K^{1/n}\,\frac{n+1}{n} \\ &\qquad \ln \varphi_W \equiv \ln\frac{1}{W_s} = \frac{1}{n}\ln K - \ln\frac{n}{n+1} \end{aligned}\right\} \tag{5_3}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad W = \frac{1}{A}\,e^{K_W/T} \\ &\text{b)}\quad 1/W = A\,e^{-K_W/T} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Verhältnisse bei nicht-Newtonschen Körpern, von denen in dieser Abhandlung die Rede ist, komplizierter, da bei ihnen die Viskosität eine Funktion der Schubspannung ist.

Die Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme können prinzipiell durch die Gln. (3) und (4) der Formelübersicht beschrieben werden. K und n sind Konstanten; n ist größer als 1. Für $n = 1$ erfolgt Übergang in einen Newtonschen Körper;

es gelten dann die Beziehungen (1) und (2). Mit steigender Temperatur nimmt n ab, so daß man annehmen darf, daß es für jeden nicht-Newtonschen Körper eine Temperatur geben wird, bei der er in ein Newtonsches System übergeht. Über die Beschaffenheit der Funktion $n = f(T)$ dürfte wenig bekannt sein.

Es wird angenommen, daß die Fließkurven nicht-Newtonscher Körper bei höheren Schubspannungen und entsprechend hohen Fließgeschwindigkeiten in Geraden übergehen. Der Übergang ist im Gegensatz zu den nämlichen Verhältnissen bei strukturviskosen Lösungen[5] experimentell nicht leicht feststellbar. Infolgedessen ist die Schubspannung, bei der nicht-Newtonsches in Newtonsches Fließen übergeht, kaum als ein Kriterium zu verwenden. Man ist bei der Auswertung der hier diskutierten Fließkurven vorläufig auf den Bereich mittlerer Fließgeschwindigkeiten angewiesen, wo die Kurven ihre größte Durchbiegung zeigen. Wie man auch hier zu brauchbaren Ergebnissen gelangt, soll nunmehr gezeigt werden.

III.

Die in diesem und den folgenden Abschnitten niedergelegten Resultate und Erfahrungen beruhen hauptsächlich auf Untersuchungen an einer polymerhomologen Reihe von Polyvinylacetaten.*

Abb. 2 zeigt ein Fließkurvendiagramm für ein Polyvinylacetat mittleren Polymerisationsgrades. Die Kurven steigen sämtlich überproportional mit der Schubspannung an, mit zunehmender Temperatur verschieben sie sich nach Bereichen niederer Schubspannungen.

Die Fläche, die eine jede Fließkurve mit der Ordinate bis zu einer konventionellen Fließgeschwindigkeit einschließt, hat die Dimension einer Leistung pro cm²; sie wurde als Verformungsleistung W bezeichnet. Für ihren reziproken Wert $1/W$ schlagen wir den Begriff „Verformbarkeit" φ_W vor. Es gelten die Definitionsgleichungen (5_1).

Alle in unseren früheren Abhandlungen über die Rheologie organischer Gläser mitgeteilten und mit der Verformungsleistung bzw. der Verformbarkeit zusammenhängenden Größen wurden empirisch ermittelt und in willkürlichen Einheiten angegeben. Inzwischen haben wir nun eine Berechnung der Verformungsleistung vorgenommen. Dazu ist nur die Kenntnis zweier Konstanten, die sich aus den Fließkurven ableiten lassen, erforderlich.

Der für nicht-Newtonsche Systeme vorgeschlagene Ansatz (3_1) kann leicht auf seine Gültigkeit geprüft werden. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung müssen die Fließkurven der Abb. 2 nach

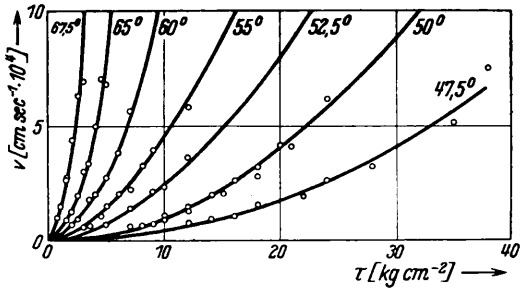


Abb. 2. Fließkurvendiagramm eines Polyvinylacetats mittleren Durchschnittspolymerisationsgrades.

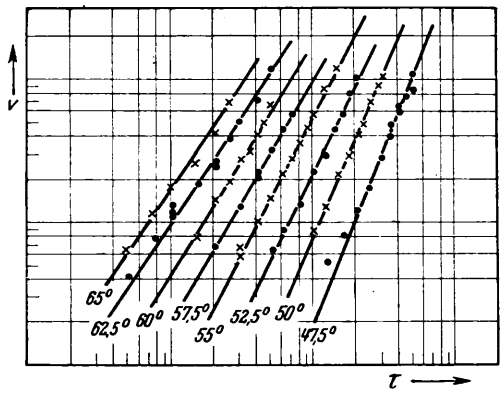


Abb. 3. Fließkurven eines Polymerisats in doppeltlogarithmischer Auftragung.

(3_2) in Gerade übergehen. Abb. 3 gibt eine ausgezeichnete Bestätigung dieser Forderung. Im übrigen erkennt man, daß die Neigung der Kurven mit wachsender Temperatur abnimmt (Abhängigkeit des Exponenten n in (3) von der Temperatur). Der Ordinatenabschnitt der doppeltlogarithmischen Fließkurven ist gleich dem Logarithmus der Konstanten K in (3), nämlich die Fließgeschwindigkeit für die Einheit der Schubspannung. Sie läßt sich nach (3_2) leicht berechnen, wenn n bekannt

[5] W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide, Dresden u. Leipzig 1942, S. 113 ff.

* Es sind das die Produkte B 55, B 17, B 60, B 100, B 1000, U 4, U 10, U 20, U 30, U 50, U 100 und U 1000 der Firma Dr. Alexander Wacker, München. Für die Überlassung der Präparate sprechen wir der genannten Firma verbindlichsten Dank aus.

ist. n selber ist der tang des Neigungswinkels der Kurven in Abb. 3.

Es ist bekannt, daß (3) für manche nicht-Newtonsche Körper gültig ist[6]. Wir untersuchten eine Reihe stofflich verschiedenster nicht-Newtonscher Systeme, wie Polymerisate, geblasene Bitumina u. ä. m., und fanden immer, daß man bei der Beschreibung der experimentell ermittelten Fließkurven mit nur einem Exponenten auskommt. Wir betonen das, weil wir den Ansatz (3) zur Berechnung der Verformungsleistung heranziehen.

Substituiert man in (5_1) τ mittels (3_1), so erhält man für die Verformungsleistung bzw. die

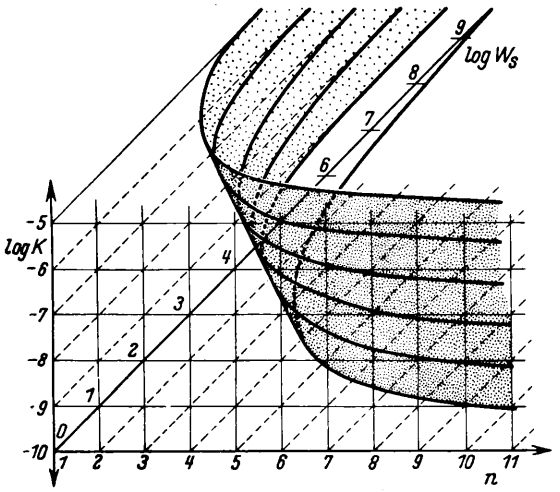


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der Konstanten K und dem Exponenten n in Gl. (3) und der nach (5_3a) berechneten spezif. Verformungsleistung W_S.

Verformbarkeit die Ausdrücke (5_2a) und (5_2b). In ihnen kommen neben v nur die Konstanten K und n vor. Zur Berechnung der Verformungsleistung bedarf es also nur ihrer Ermittlung aus den experimentellen Fließkurven.

Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, liegt es nahe, in (5_2a) und (5_2b) $v = 1$ zu setzen. Man berechnet auf diese Weise die spezif. Verformungsleistung W_S bzw. die spezif. Verformbarkeit φ_{W_S}, für die die Beziehungen (5_3a) und (5_3b) gelten.

Eine anschauliche Vorstellung von den Zusammenhängen erhält man, wenn die Abhängigkeit des Logarithmus der spezif. Verformungsleistung vom Exponenten n für verschiedene praktisch auftretende Werte des log K in ein Raumkoordinatensystem eingetragen wird (Abb. 4). Wenn man Fließkurven, bei denen $n < 1$ ist, von den Betrachtungen ausschließt, haben alle Kurven für $n = 1$ ein Ende.

IV.

Der besondere Wert der entwickelten Auswertung der Fließkurvendiagramme nicht-Newtonscher Körper beruht auf der Möglichkeit, die Verformungsleistung bzw. die Verformbarkeit als Funktion der Temperatur darstellen zu können. Trägt man ln W oder ln $1/W$ gegen $1/T$ auf, so erhält man Geraden. Abb. 5 zeigt die Temperaturfunktionen einiger Polyvinylacetate. In dem hier betrachteten Temperaturbereich ist der lineare

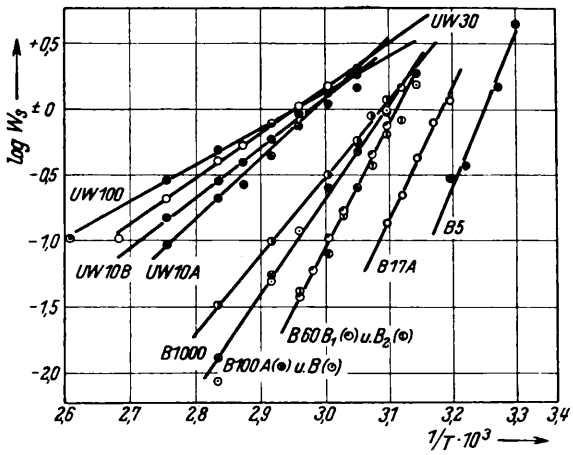


Abb. 5. Die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung einiger Polyvinylacetate unterschiedlichen Durchschnittspolymerisationsgrades.

Charakter der Kurven unverkennbar. Ob er erhalten bleibt, wenn größere Temperaturbereiche in Betracht gezogen werden, müßte freilich besonders untersucht werden. Vielleicht liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Viskositäts-Temperaturfunktionen von Schmelzen[7]. Vorerst gelten die Beziehungen (6a) und (6b). Die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung K_W entspricht einer Aktivierungsenergie und vermittelt direkt einen Einblick in die energetischen Verhältnisse beim Fließprozeß eines nicht-Newtonschen Körpers.

Die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung hängt eng mit der Temperaturfunktion der Konstanten K und n in (3) zusammen. Bei Kenntnis der letzteren müßte es möglich sein, die

[6] R. Houwink[3] [1934]; T. Alfrey[1], S. 320.

[7] E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **184**, 309 [1939].

Zunehmender Polymerisationsgrad ↓	Polymerisat	$K_W \cdot 10^{-3}$ →					
		$v = 1$	$v = 10^{-1}$	$v = 10^{-2}$	$v = 10^{-3}$	$v = 10^{-4}$	$v = 10^{-5}$
	B 5	16,0	17,6	20,6	22,8	24,9	28,9
	B 17	12,7	14,8	17,2	19,6	22,0	25,0
	B 60	13,0	14,6	16,1	18,0	20,0	23,0
	B 100	10,0	11,6	13,5	15,1	16,6	19,0
	B 1000	7,0	8,7	9,6	12,1	13,7	16,3
	U 10	4,5	5,1	5,8	8,0	8,9	10,2
	U 30	3,2	4,3	5,5	6,5	7,9	9,0
	U 50	2,1	3,0	4,8	7,1	8,8	9,0
	U 100	3,1	4,9	5,3	5,5	6,5	7,4

Tab. 1. Die Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der mittels (5_2a) für verschiedene Werte von v berechneten Verformungsleistung.

Beziehungen (6) abzuleiten. Die Abb. 6 und 7 zeigen diese Temperaturabhängigkeit (Ordinate: $\log K$ bzw. n; Abszisse: $1/T$) bei den untersuchten Polyvinylacetaten sowie einem Erdölbitumen (Kurve „Bit." in Abb. 6). In den jeweils eingestellten Temperaturbereichen ist trotz der zuweilen nicht unerheblichen Streuungen der Punkte der lineare Kurvenverlauf deutlich. An Hand des vorliegenden Versuchsmaterials kann auch in diesem Falle nicht entschieden werden, ob der Kurvenhabitus bestehen bleibt, wenn die Untersuchungen sich über größere Temperaturbereiche erstrecken. Durch Extrapolation der Kurven in Abb. 6 [$n = f(1/T)$] auf $n = 1$ ergeben sich auffallend niedrige Temperaturen für einen Übergang in Newtonsches Fließen. Daraus könnte man folgern, daß die Kurven vielleicht von der Geraden abweichen, wenn sie sich $n = 1$ nähern. Eine Klärung der Verhältnisse kann aber nur durch noch umfangreichere Messungen erfolgen, was freilich eine Frage der apparativen Möglichkeiten ist. Davon abgesehen, sind Polyvinylacetate hierfür sicherlich kein besonders geeignetes Versuchsmaterial. Vorzügliche Modellsubstanzen für rheologische Studien sind dagegen die geblasenen Bitumina. Versuche mit ihnen könnten wesentlich zur Erforschung der Funktion $n = f(T)$ beitragen.

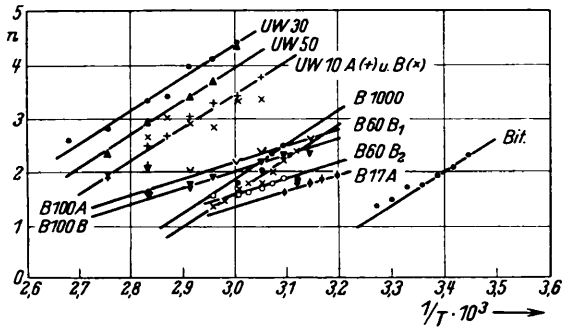


Abb. 6. Abhängigkeit des Exponenten n in (3) von der Temperatur.

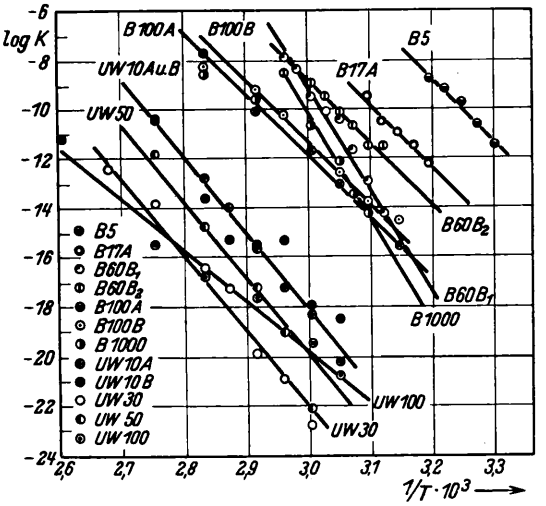


Abb. 7. Abhängigkeit der Konstanten K in (3) von der Temperatur.

Auffallend ist der Unterschied in den Neigungen der Kurven in Abb. 6. Die Geraden B 100 A und B 100 B sowie B 17 A und B 60 B_2 verlaufen viel flacher als die übrigen. Darüber hinaus besteht keine Übereinstimmung der beiden Meßreihen an Polyvinylacetat B 60 (Kurven B 60 B_1 und B 60 B_2). Unsere bisherigen Erfahrungen mit Polymerisaten machen es wahrscheinlich, daß die Richtungskonstanten der Geraden $n = f(T)$ auch von der Vorbehandlung der Meßproben abhängen. Der Exponent n ist u. E. sicherlich auch

durch die speziellen energetischen Verhältnisse der Feinstruktur des Polymerisats bedingt, die in quantitativer Hinsicht bei ein und derselben Temperatur je nach Vorbehandlung des in Frage stehenden Produktes gewissen Änderungen unterworfen sein dürften. Man überzeuge sich jedoch durch Betrachtung der Abb. 5, daß die beiden Meßreihen an B 60 zu einer einzigen Temperaturfunktion der Verformungsleistung führen.

Die Richtungskonstante K_W der Temperaturfunktion der Verformungsleistung hängt davon ab, welcher Wert für die Fließgeschwindigkeit bei der Berechnung der Verformungsleistung nach (5_2a) eingesetzt wurde. K_W nimmt mit v ab. Tab. 1 enthält $K_W \cdot 10^{-3}$ der einzelnen Polyvinylacetate bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten.

Die Abb. 8 veranschaulicht die Verhältnisse. Bei Betrachtung der Kurven beachte man die Eintragungen auf der Abszisse!

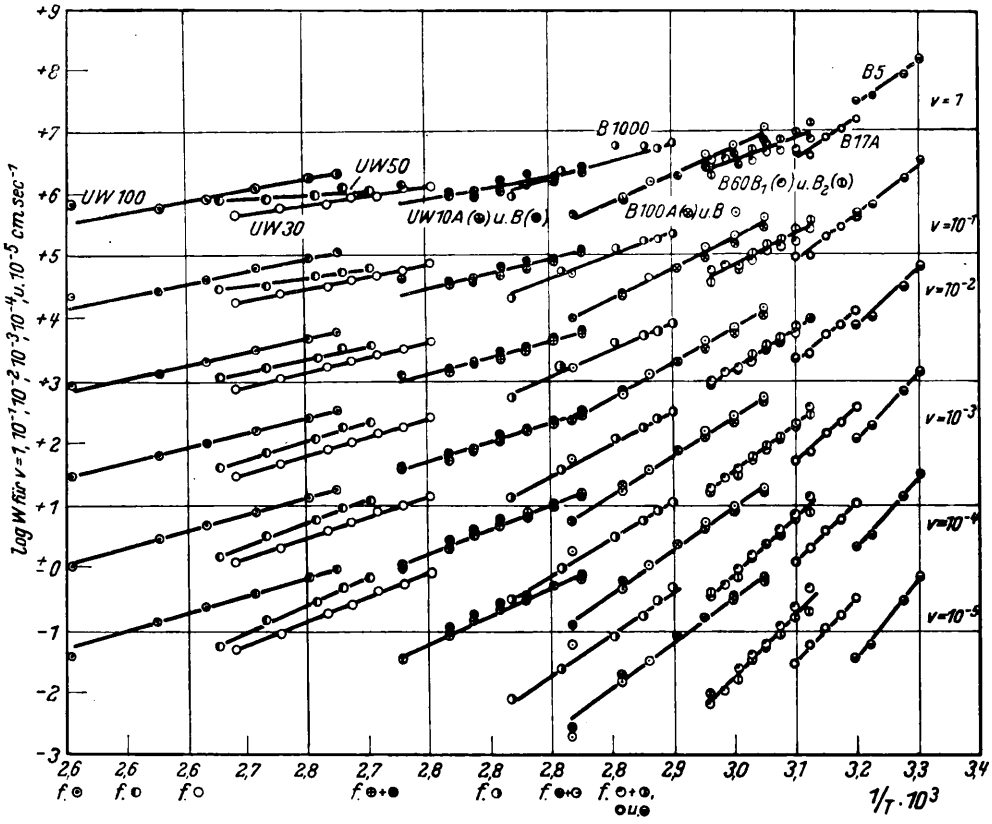


Abb. 8. Temperaturfunktionen der Verformungsleistung einiger Polyvinylacetate für verschiedene Fließgeschwindigkeiten nach Gl. (5_2a).

V.

Die Untersuchungen wurden mit dem Konsistometer von Höppler[8] ausgeführt. Wenn in einem Plastometer das Geschwindigkeitsgefälle definiert ist, errechnet man die Verformungsleistung in absoluten Einheiten. Beim Konsistometer von Höppler ist das nicht der Fall[8]. Diese Feststellung bedeutet indessen keine Einschränkung unserer Methode, Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme auszuwerten.

Die Voraussetzung für exakte und reproduzierbare Ergebnisse ist die Einstellung des stationären Fließens. Die Deformationsgeschwindigkeit muß über ausgedehnte Deformationswege und Deformationszeiten konstant bleiben. Diese Forderung wird leider nicht von allen Polymerisaten erfüllt, z. B. nicht von plastifizierten Polyvinylchloriden, höhermolekularen Polyisobutylenen und ähnliches mehr. Aus diesem Grunde ist die rheologische Methode bei der Erforschung stofflicher Zusammenhänge in der Chemie und Physik hoch-

[8] F. Höppler, Kautschuk **17**, 17 [1941]; Kunststoffe **31**, 404 [1941]; W. Philippoff[5], S. 91.

polymerer Verbindungen nicht unbeschränkt anwendbar.

Zur Messung der Fließgeschwindigkeiten ist es ferner erforderlich, daß die jeweils untersuchten Polymerisatproben sich hinsichtlich ihrer übermolekularen Struktur im „Gleichgewicht" befinden. Man erreicht dies, indem man das Material längere Zeit „tempert", wobei die Temperatur, bei der dieses geschieht, für jeden Stoff in Erfahrung gebracht werden muß. Alsdann wird langsam auf die jeweilige Meßtemperatur abgekühlt, ein Prozeß, der u. U. in mehreren Etappen vorgenommen werden muß, wenn größere Temperaturintervalle durchschritten werden sollen. Nur durch derart vorsichtig vorgenommene Vorbehandlungen der Meßproben kann man die inneren Spannungen soweit beseitigen, daß sie das Ergebnis nicht mehr wesentlich beeinflussen. Die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung der Polyvinylacetate B 60 und B 100 in Abb. 5 bestätigen das; auf den Kurven fallen jeweils zwei voneinander unabhängige Meßreihen zusammen.

VI.

Ein sehr wesentliches Ergebnis unserer rheologischen Untersuchungen ist die Aufdeckung eines Zusammenhanges zwischen der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung und dem Polymerisationsgrad. Mit wachsendem mittleren Polymerisationsgrad nimmt die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung ab. Sobald die Durchschnittspolymerisationsgrade bzw. -molgewichte unserer Polyvinylacetate bekannt sind, werden wir eingehender darüber berichten. Es läßt sich aber schon jetzt übersehen, daß sowohl die Voluminosität nach Bredée und de Booys, als auch die Grundviskosität $[\eta]$, berechnet mittels der Viskositätsformeln von Philippoff und Hess bzw. G. V. Schulz und Fr. Blaschke[9], eine funktionelle Abhängigkeit von der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung zeigen. Es steht außer Zweifel, daß die im Beispiel der Polyvinylacetate gefundene Abhängigkeit zwischen Fließvermögen und Polymerisationsgrad auch bei anderen Polymerisaten vorhanden ist. Arbeiten darüber wurden in Angriff genommen.

Aufschlußreich sind auch Untersuchungen an Mischungen von Polymerisaten mit Weichmachungsmitteln. Zwei Fälle wurden bislang beobachtet:

1. Durch den Zusatz der Weichmacher wird die Verformungsleistung herabgesetzt. Gleichmolare Zusätze homologer Weichmachungsmittel bewirken eine um so größere Depression der Verformungsleistung, je höher ihr Molgewicht ist. Die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung ändert sich praktisch nicht. Plastifizierte Polyvinylacetate sind hierfür ein Beispiel.

2. Neben einer besonders großen Depression der Verformungsleistung wird auch eine deutliche Änderung der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion beobachtet. Es wird also auch der intermolekulare Zusammenhaltsmechanismus ein anderer. Die Änderung der Richtungskonstanten erfolgt bis zu einem „kritischen" Zusatz. Größere Konzentrationen an Weichmachern ändern die K_W-Werte nicht mehr. Die molare kritische Konzentration ist um so kleiner, je höher das Molgewicht des Weichmachers ist. Ein Beispiel hierfür bieten Mischungen von Polystyrol mit Phthalsäureestern.

[9] H. L. Bredée u. J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 [1937], ebenda **99**, 171 [1942]; G. V. Schulz u. Fr. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 [1941]; K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 [1937].

Das Lilienfeld-Leuchten und die Möglichkeit seiner Deutung durch elektrostatische Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche

VON KURT SOMMERMEYER

Aus dem Radiologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **4a**. 440—448 [1949]; eingegangen am 2. August 1948)

Die Bedingungen für das Auftreten des Lilienfeld-Leuchtens werden erneut untersucht. Die Anregungsfunktionen sind S-förmige Kurven, die Ausbeuten betragen bis zu 0,1 Lichtquanten pro einfallendes Elektron und sind im übrigen stark von adsorbierten Gasen abhängig. Die Deutung des Lilienfeld-Leuchtens als Bremsstrahlung ist abzulehnen, die Deutung als Fluoreszenz äußerst unwahrscheinlich, die Deutung durch Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche erscheint durchaus möglich.

Vor bereits 30 Jahren bemerkte Lilienfeld[1], daß in der von ihm konstruierten Röntgenröhre die Anode beim Auftreffen der Elektronen eine graublaue Strahlung emittiert. Das besondere Kennzeichen dieser aus dem Lilienfeld-Rohr austretenden Strahlung ist, wie Lilienfeld feststellte, einmal ihre vollkommene Polarisation, und zwar schwingt das die Strahlung erzeugende elektrische Moment senkrecht zur Metalloberfläche; zum anderen ist hervorzuheben, daß die Anode im Lilienfeld-Rohr aus Platin-Iridium besteht und vollkommen blank ist, die Emission also wirklich von einem Metall ausgeht. Wenn auch weitere Untersuchungen von Seemann[2] und Cohn[3] ergeben haben, daß das Leuchten selbst zwar ohne Schwierigkeiten mit jeder beliebigen Versuchsanordnung erzeugt, die Polarisation aber nur in der seinerzeit käuflichen Lilienfeld-Röhre nachgewiesen werden kann, so ist der gesamte Tatbestand doch äußerst bemerkenswert und hat unseres Wissens noch keine angemessene Deutung erfahren. Als sichtbarer Ausläufer des Röntgen-Bremsspektrums kann das Leuchten jedenfalls schon deshalb nicht gedeutet werden, weil sich dann nach Sommerfeld[4] eine andere Polarisation (elektrisches Moment senkrecht zur Einfallsrichtung der Elektronen) ergeben müßte[5].

Den Anlaß zur Beschäftigung mit diesem Leuchten der Metalle unter Elektronenbeschuß, welches wir nach seinem Entdecker als Lilienfeld-Leuchten bezeichnen möchten, bildete eine gleichfalls bereits längere Zeit zurückliegende Bemerkung von Steenbeck[6], nach der die Frequenz der Plasmaschwingungen in Metallen der Frequenz von UV-Strahlung entspricht. Steenbeck diskutiert die Möglichkeiten eines Nachweises der Plasmaschwingungen durch Lichtabsorption und deutet bei der Gelegenheit ganz kurz an, daß auch eine Lichtemission infolge von Plasmaschwingungen nach Beschuß mit Elektronen denkbar sei. Wenn diese Möglichkeit besteht, so ist ohne weiteres klar, daß dabei unter gewissen Bedingungen eine Schwingung senkrecht zur Metalloberfläche resultieren kann, und damit wäre bereits qualitativ das Leuchten erklärt.

Wir stellen zunächst die vorliegenden Beobachtungen zusammen.

1. Das Leuchten kann an allen bisher untersuchten Metallen (Pt, Ir, W, Mo, Pd, Ta, Th, Po. U) beobachtet werden, wenn man die Elektronen in einer selbständigen Entladung erzeugt, also eine „Ionenkathode" benutzt[2,3]. Wendet man jedoch eine Glühkathode an, so zeigt sich in allen Fällen, daß das Leuchten nur auftritt, wenn Gasreste vorhanden sind[3]. Eine Ausnahme bilden lediglich Thorium, Polonium und Uran. Diese Metalle leuchten auch bei Elektronenbeschuß im besten Hochvakuum[3].

2. Die Lichtemission setzt erst bei einer gewissen Einsatzspannung ein, die zu etwa 7 kV angegeben wird[3].

[1] Vgl. I. E. Lilienfeld u. F. Rother, Physik. Z. **21**, 249, 360 [1920]; ferner W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren, 1938.

[2] H. Seemann, Physik. Z. **22**, 582 [1921].

[3] M. W. Cohn, Z. Physik **70**, 662, 667, 669; **72**, 392 [1931]; **73**, 662 [1932]; **75**, 544 [1932].

[4] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Bd., S. 519 [1944].

[5] Im Unterschied zur Kante des Rö-Bremsspektrums, bei der das elektr. Moment in der Einfallsrichtung schwingt.

[6] M. Steenbeck, Z. Physik **76**, 260 [1932].

3. Wie bereits einleitend erwähnt, ist das Leuchten nur im Falle des Lilienfeld-Rohres* polarisiert, sämtliche mit anderen Versuchsanordnungen ausgeführten Beobachtungen haben keinerlei Polarisation ergeben[2,3]. Es ist jedoch hervorzuheben, daß die Polarisation der Strahlung beim Lilienfeld-Rohr unzweifelhaft** nachgewiesen ist, der Effekt wurde von Seemann auf der Physikertagung Jena 1921 vorgeführt. Die Polarisation ist bei schräger Beobachtung der Metalloberfläche eine vollständige. Bei senkrechter Aufsicht ist die Intensität sehr klein und die Strahlung unpolarisiert. Das die Strahlung erzeugende elektrische Moment schwingt also praktisch ausschließlich senkrecht zur Metalloberfläche.

4. Die spektrale Untersuchung hat ergeben, daß das Spektrum des Lilienfeld-Leuchtens, offenbar nahezu unabhängig von der Natur des bestrahlten Metalls, zwischen 5000 und 4000 Å liegt und seine Intensität jenseits dieser beiden Wellenlängen sehr rasch abnimmt[7].

Unsere eigenen experimentellen Untersuchungen hatten das Ziel:

1. Den Einfluß der Gasreste aufzuklären,

2. die Anregungsfunktionen samt den absoluten Ausbeuten festzulegen,

3. einige bisher in der Literatur noch nicht erwähnte Metalle mit in die Untersuchung einzubeziehen,

4. die Bedingungen genauer zu ermitteln, unter welchen die Strahlung polarisiert ist.

Die Metalle wurden teils unter Anwendung einer Ionenkathode mit den Elektronen bestrahlt, wobei die Entfernung Kathode — Anode bzw. zu untersuchendes Metall etwa 7 cm betrug; teils wurde eine Glühkathode verwandt in einer Entfernung von 18 cm, wobei in üblicher Weise eine gewisse Bündelung der Elektronen durch einen Hohlzylinder erfolgte, den die Elektronen durchlaufen mußten. Die Beobachtung geschah durch ein Fenster, vor das zur Elimination des störenden Glühfadenlichtes ein 2 mm dickes Schott-Filter BG 13 geschaltet war.

Zu 1. Die Beobachtungen führten sehr bald zu einem Tatbestand, der in der bisherigen Literatur überhaupt noch nicht hervorgehoben wurde. Die Lichtemission erfolgt nur, wenn die Oberfläche rauh ist, und seine Intensität ist von dem Grad der Rauhigkeit abhängig (mit Ausnahme von Th. siehe unten). Es gelang uns in keiner Weise, auch nicht durch Anwendung der Ionenkathoden mit Stromstärken von 30 mA und bei Abwesenheit jeglichen Fremdlichtes, polierte Metallflächen zum Leuchten zu bringen. Das Leuchten ist jedoch sofort zu beobachten, wenn man die Metalle zerbricht und die Bruchflächen den Elektronen aussetzt oder auch die Rauhigkeit durch Feilen erzeugt. Besonders große Effekte erzielten wir mit „angestochenen" Kathoden, d. h. infolge Überlastung zerstäubten Kathoden. Auch ein von uns benutztes Pt-Ir-Blech zeigte das gleiche Verhalten.

Daß im allgemeinen das Leuchten nur auftritt, wenn die Oberfläche rauh ist, hängt wohl auf das engste mit der Notwendigkeit der Anwesenheit von Gasresten zusammen. Es kann nur bedeuten, daß die von dem Metall aufgenommene Gasmenge groß sein muß, wenn das Leuchten intensiv sein soll, und daß es sich nicht um die Wirkung von Gasteilchen handelt, die erst in der Entladung aktiviert werden, sondern um eine direkte oder indirekte Wirkung der adsorbierten Gasschicht. Dieser einfache Schluß wird bestätigt durch die Beobachtung, daß unmittelbar nach dem Hineinbringen in das Hochvakuum (also bei Sättigung mit adsorbiertem Gas) das Leuchten einen maximalen Wert hat, um dann (bei Anwendung der Glühkathode und im Hochvakuum) mit fortschreitender Zeit zu verschwinden. Wir haben den Vorgang an einem „angestochenen" Wolframblech mittels Pulfrich-Photometers quantitativ vermessen. Abb. 1a und 1b zeigen den jeweils nach Lufteinlassen und darauf erfolgtem Abpumpen sich ergebenden[8] zeitlichen Abfall der Flächenhelligkeit bei gleichem Strom und verschiedener Spannung; Abb. 2 zeigt den gleichen Vorgang bei gleicher Spannung und verschiede-

* Die Lilienfeld-Röhre unterscheidet sich von der späteren Coolidge-Röhre im wesentlichen durch Anwendung von 2 Beschleunigungsstufen. Außerdem ist das Vakuum noch mangelhaft.

** Cohn sucht die Polarisation durch die Wirkung der meist aus Strahlenschutzgründen dazwischengeschalteten Bleiglasplatte zu deuten. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Seemann trifft diese Erklärung nicht zu, der Effekt ist bei Abwesenheit von Bleiglas vielmehr der gleiche.

[7] F. Rother u. M. W. Cohn, Physik. Z. **31**, 687 [1930]; M. W. Cohn[3].

[8] Die Wartezeit zwischen Abpumpen und Einschalten der Entladung ist innerhalb der hier in Frage kommenden Zeiten ohne jeglichen Einfluß, wenn sich die Kathode auf Zimmertemperatur befindet. Vgl. auch weiter unten.

nen Strömen[9]. Man erkennt, daß der Abfall um so rascher erfolgt, je größer Spannung oder Strom sind. Ferner geht aus Abb. 2 hervor, daß die Lichtemission zur Zeit $t = 0$ (also bei maximaler Gasbeladung) proportional der Stromstärke ist. Die gleiche Abhängigkeit der Lichtemission von der Stromstärke ergab sich auch bei 10 kV und 35 kV.

Der zunächst naheliegende Schluß, daß die Entgasung der Oberfläche und die damit unmittelbar

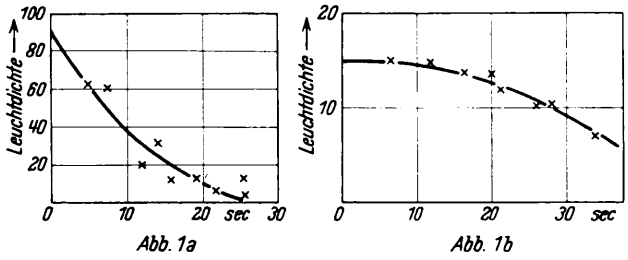


Abb. 1a Abb. 1b

Abb. 1a. Wolfram. Röhrenspannung 25 kV, Kathodenstrom $2 \cdot 10^{-4}$ A.

Abb. 1b. Wolfram. Röhrenspannung 7,5 kV, Kathodenstrom $2 \cdot 10^{-4}$ A.

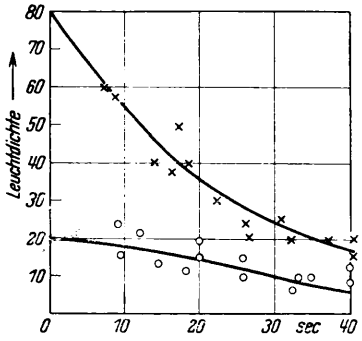


Abb. 2. Wolfram. Röhrenspannung 10 kV, Kathodenstrom $2 \cdot 10^{-4}$ A (x—x—x) und $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ A (○—○—○).

verbundene Abnahme des Leuchtens während der Entladung durch Erhitzung bedingt ist, wird durch den Versuch, die Entgasung rein thermisch durchzuführen, nicht voll bestätigt. Das sei durch ein spezielles Versuchsbeispiel näher belegt.

Wir stellten durch thermoelektrische Messungen fest, daß bei 20 kV und 10^{-4} A Anodenstrom[10] sich an der Stelle des Leuchtfleckes nach etwa 1 min eine Übertemperatur von 50° C ergibt. Diese Übertemperatur nähert sich etwa nach 4 min einem Endwert von 100° C. Die Lichtemission betrug sowohl bei Einschalten des Stromes unmittelbar nach dem Auspumpen, als auch nach einer Wartezeit von 4 min etwa 70 Einheiten. Nun wurde durch eine außen angebrachte Heizvorrichtung die Anodentemperatur um rd. 100° gesteigert. Bei sofortigem Einschalten nach dem Auspumpen ergab sich eine Lichtemission von nur 7 Einheiten, also nur 10% des vorherigen Wertes. Daß ein großer Teil des Gases thermisch abdampft, ist damit dargelegt. Läßt man jedoch nach dem Abpumpen 4 min vergehen, so verschwindet die Emission keineswegs, sondern man erhält die gleiche Emission von 7 Einheiten. Also wird ein gewisser geringerer Teil der Gasbeladung nicht durch thermische Einflüsse, sondern direkt durch Elektronenstoß zum Abdissoziieren von der Oberfläche veranlaßt.

Man hat sich also vorzustellen, daß die einfallenden Elektronen die adsorbierten Gasmoleküle zu Schwingungen anregen oder ihre Dissoziation[11] bewirken, wodurch dann die Entfernung des adsorbierten Moleküls von der Oberfläche hervorgerufen werden kann. Man rechnet leicht nach, daß sich für die Ausbeute des Prozesses glaubhafte Werte ergeben. Bei einer Stromdichte von 10^{-4} A/cm² treffen pro sec und cm² $0.6 \cdot 10^{15}$ Elektronen auf. Da der Wirkungsquerschnitt der Moleküle etwa $3 \cdot 10^{-16}$ cm² ist, ergibt sich bei 30 sec Entgasungszeit eine Wahrscheinlichkeit für die Abdissoziation von der Oberfläche pro Stoß des einfallenden Elektrons von etwa 0,2, wenn man die thermische Entgasung nicht berücksichtigt.

Zu 2. Die Anregungsfunktionen wurden aufgenommen für die angestochene W-Kathode, und zwar wurden jeweils für die verschiedenen Spannungen, wie in Abb. 1 und 2, der zeitliche Abfall aufgenommen und, vgl. Abb. 3a, jeweils der auf die Zeit Null extrapolierte Wert der Leuchtdichte aufgetragen.

Im Falle des Th ergibt sich gleichfalls unmittelbar nach dem Auspumpen der Apparatur eine Abnahme des Leuchtens mit der Zeit, im Unterschied zu den übrigen Metallen verschwindet jedoch das Leuchten keineswegs vollkommen, sondern es bleibt trotz fortgesetzten Pumpens ein stationärer Restbetrag übrig[12]. Dieser Restbetrag wurde in

[9] Die Absolutwerte der Ordinaten sind in den Abb. 1a u. 1b einerseits und Abb. 2 andererseits (wegen Änderung der Versuchsbedingungen) nicht vergleichbar.

[10] Die Stromdichte lag bei etwa 10^{-4} A/cm².

[11] Da die Dissoziation in Zeiten nicht viel kleiner als 10^{-14} sec erfolgt, erscheint ihr Ablauf möglich, bevor eine Übertragung der Elektronenenergie an das Metall erfolgt.

[12] Wie dies bereits von Cohn festgestellt worden war.

seiner Spannungsabhängigkeit aufgenommen (s. Abb. 3b). Charakteristisch ist in beiden Fällen die S-förmige Gestalt der Anregungsfunktion.

Die absoluten Werte der Ausbeute wurden durch Vergleich mit einer indirekt beleuchteten weißen Fläche bekannter Reemission ermittelt, die an die Stelle des Metalls gebracht wurden, welches das Lilienfeld-Leuchten zeigt. Unter Benutzung der relativen spektralen Augenempfindlichkeit, der relativen spektralen Durchlässigkeit des vorgeschalteten BG 13-Filters, der spektralen Energieverteilung des Lilienfeld-Leuchtens einerseits und der weißen Fläche andererseits und der Stromverteilung auf der Anode wurde die Ausbeute errechnet. Es ergab sich für die gesamte, das Metall verlassende Strahlung jeweils für 20 kV Energie der einfallenden Elektronen im Falle des W eine Ausbeute von etwa 10^{-1} Lichtquanten im Bereich zwischen 5000 und 4000 Å pro einfallendes Elektron und im Falle des Th etwa eine Ausbeute von 10^{-2} Lichtquanten im Bereich zwischen 5000 und 4000 Å pro einfallendes Elektron.

Letzterer Zahlenwert kann mit einer von Cohn gemachten Angabe über die Flächenhelligkeit des Th-Leuchtens (gewonnen durch Vergleich mit einer W-Bandlampe) verglichen werden. Sie beträgt zwischen 5000 und 4000 Å im Mittel $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ Watt/cm²; also ergibt sich für die ganze Strahlung zwischen 5000 und 4000 Å $\pi \cdot 2.3 \cdot 10^{-7}$ Watt/cm². Die Entladung wurde bei Cohn mit 20 kV und 0.2 mA betrieben, leider macht er keine Angabe über die Stromdichte. Bezeichnen wir den Querschnitt, mit dem die Entladung auf der Anode aufsitzt, mit F, so ergibt sich für die Ausbeute

$$\frac{\pi \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{4}} \cdot \frac{2 \cdot 10^{4}}{3} F = 1{,}2 \cdot 10^{-3} F$$

Lichtquanten pro einfallendes Elektron. Mit $F = 8$ cm², einem keineswegs unwahrscheinlichen Wert, erhält man die von uns ermittelte Ausbeute von 10^{-2}.

Wir möchten noch hinzufügen, daß die Ausbeute von 0.1 oder auch 0.2 Lichtquanten pro Elektron im Falle des Wolframs einen maximalen Wert darstellen dürfte, der durch Wahl anderer Metalle oder Bedingungen nach unseren Erfahrungen schwerlich übertroffen werden kann.

Zu 3. Mit Rücksicht auf mögliche Diskussionen haben wir weiterhin noch das Verhalten von Metallen mit extremen Eigenschaften untersucht, und zwar von Antimon als Vertreter von Halbleitern, von Silber als Metall mit extrem kleinem Absorptionsindex* ($nk = 0{,}5$) und von Chrom als Metall mit extrem großem Absorptionsindex ($nk = 4$). Benutzt wurde die Ionenkathode, das Ergebnis ist: Antimon zeigt überhaupt kein Leuchten; bei Silber zeigen Bruchflächen ein Leuchten, das an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt. Chrom zeigt ein deutlich wahrnehmbares Leuchten, das jedoch wesentlich schwächer sein dürfte als etwa das Leuchten des Th.

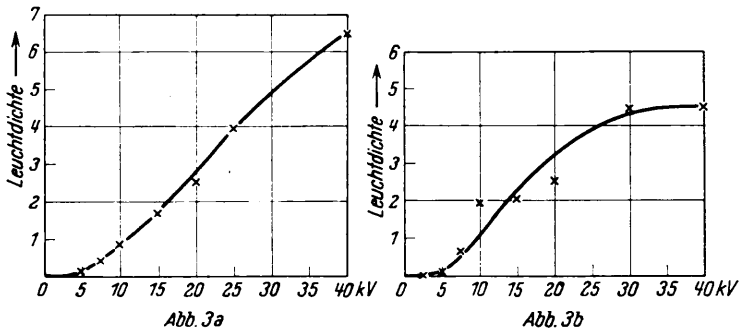


Abb. 3a. Anregungsfunktion Wolfram.
Abb. 3b. Anregungsfunktion Thorium.

Zu 4. Leider scheinen die in den Sammlungen aufbewahrten Lilienfeld-Rohre ausnahmslos im Kriege der Vernichtung anheimgefallen zu sein; eine unmittelbare Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Polarisation im Lilienfeld-Rohr zustande kommt, konnte daher nicht erfolgen. Es erscheint jedoch möglich, einesteils aus unseren Feststellungen über die Bedeutung der Oberflächenrauhigkeit im allgemeinen, andererseits aus Angaben von Lilienfeld über die Beschaffenheit der Anode im Lilienfeld-Rohr, wenigstens indirekt auf die Bedingungen zu schließen, unter denen eine Polarisation auftritt. Lilienfeld bemerkt nämlich ausdrücklich, daß die von ihm benutzten Anoden aus Pt Ir glatt und blank seien und daß das gesamte Erscheinungsbild durch Polieren in keiner Weise beeinträchtigt werde. Es ist daher der Schluß naheliegend, daß die Polarisation durch eine absolute Glätte der Oberfläche bedingt ist und daß das von Lilienfeld seinerzeit benutzte Pt Ir irgendwelche Bestandteile besaß, die ein Leuchten auch der glatten Fläche ermög-

* Für Licht zwischen 5000 und 4000 Å.

lichen, oder daß andere unbekannte Umstände das Leuchten der glatten Flächen im Lilienfeld-Rohr hervorrufen.

Ist diese Überlegung richtig, so muß im Falle des Th, welches ja ebenso wie das PtIr in der Lilienfeld-Röhre auch ein Leuchten glatter Oberflächen zeigt, eine Polarisation nachweisbar sein. Der von uns festgestellte experimentelle Befund ist folgender:

Wenn man eine frisch polierte Oberfläche mit Elektronen bestrahlt, so beobachtet man (unter 40°) Inseln mit starker Polarisation, während die Umgebung völlig unpolarisiert strahlt. Die Erscheinung ist jedoch außerordentlich unstabil, und nach wenigen Minuten ist die Polarisation der Inseln verschwunden. Im Zusammenhang damit steht offenbar, daß sehr bald schwache Anlauffarben auftreten (auch bei bestem Hochvakuum), und man hat den Eindruck, daß unter dem Einfluß von adsorbierten Gasen die notwendige Glätte der Oberfläche zerstört wird. Es ist somit zwar möglich, daß der gefundene Polarisationseffekt das Analogon von Lilienfelds Polarisation darstellt, der Beweis hierfür konnte aber nicht erbracht werden, weil es wegen der Instabilität der Erscheinung nicht möglich ist, sie zu vermessen und vor allem in quantitative Beziehung zu setzen zu der Polarisation, welche thermisch[13] (durch Glühen) angeregtes Thorium-Licht zeigt. Im Hochvakuum zum Glühen gebrachtes Thorium zeigte zwar (im Gegensatz zu dem in einem Gegenversuch untersuchten PtIr) unter 70° Beobachtungsrichtung nur eine kaum wahrnehmbare Polarisation; aber es ist anzunehmen, daß sich durch das Glühen der Zustand der Inseln verändert hat, und durch den thermischen Versuch wird nur die geringe Glätte der Oberfläche angezeigt.

Deutung der Versuchsergebnisse

Jeglicher Deutungsversuch muß folgende experimentelle Tatsachen erklären können:

a) Die Frequenzlage der Lichtemission.
b) die Polarisation im Lilienfeld-Rohr.
c) den S-förmigen Verlauf der Anregungsfunktion.
d) den Einfluß der Gasbeladung.
e) den absoluten Betrag der Lichtausbeute.

[13] Auch glühende glatte Flächen zeigen eine gewisse Polarisation, vgl. Hdb. d. Physik **19**, 42 [1928].

Folgende Deutungsmöglichkeiten sind zu diskutieren:

1. Sichtbare Bremsstrahlung.

Wie schon einleitend erwähnt, spricht dagegen das Vorzeichen der Polarisation in der Lilienfeld-Röhre. Ferner kann der S-förmige Charakter der Anregungsfunktion nicht verständlich gemacht werden; die Leuchtdichte müßte vielmehr bei kleinen Spannungen linear ansteigen und sich bei einer Spannung von einigen kV (wenn nämlich die Eindringtiefe der Elektronen vergleichbar wird mit dem Weg, den das Licht ohne merkliche Absorption zurücklegen kann) einem wenig veränderlichen Sättigungswert nähern. Als absolut überzeugender Gegenbeweis ist jedoch die erzielte Ausbeute bis zu 10^{-1} Lichtquanten pro einfallendes Elektron anzusehen. Da nämlich die aus Wasser und aus Salzlösungen austretende Bremsstrahlung (vgl. Anhang) etwa eine Ausbeute von nur 10^{-3} Lichtquanten pro Elektron besitzt, außerdem aber (bei einem mittleren optischen Absorptionsindex $nk = 2$) bei 20 kV sicher nicht mehr als 1% der erzeugten Bremsstrahlung das Metall verlassen kann, besteht eine Diskrepanz der gefundenen Ausbeute gegenüber der möglichen um etwa den Faktor 10^4.

2. Metallfluoreszenz[14] (durch Quantensprünge einzelner Elektronen).

Die Polarisation im Lilienfeld-Rohr und der S-förmige Verlauf der Anregungsfunktionen (aus gleichem Grund wie unter 1.) sind unverständlich. Weiterhin ist äußerst unwahrscheinlich, daß die Gasmoleküle im Metall ähnlich wirken wie Aktivatoren in den Phosphoren, da die Phosphore Isolatoren darstellen, in einem Metall aber für ein angeregtes Elektron (im Gegensatz zum Phosphor) genügend Möglichkeiten zur Rückkehr in den Grundzustand bestehen, auch wenn keine Fremdzusätze vorliegen.

3. Fluoreszenz von im Metall als Verunreinigung eingeschlossenen Oxyden oder anderen Isolatoren.

Unverständlich sind (aus gleichen Gründen wie unter 1. u. 2.) Polarisation im Lilienfeld-Rohr und Verlauf der Anregungsfunktion. In der ganzen

[14] Die Fluoreszenzausbeute von Metall, das nicht mit Gas beladen ist, ist höchstens so groß wie die Ausbeute an sichtbarer Bremsstrahlung. Dies geht aus den Versuchen mit langsamen Elektronen von F. Mohler und C. Boeckner, Bur. Standards J. Res. **6**, 680 [1931], und C. Boeckner, Bur. Standards J. Res. **9**, 413 [1932] hervor.

Literatur ist nirgends ein Hinweis, daß man einen Phosphor durch Luftmoleküle aktivieren kann. Ferner ist nach den Versuchen von Cohn mit verschiedenen Thoriumpräparaten das Leuchten unabhängig von Verunreinigungen.

4. Lichtemission durch Plasmaschwingungen[15].

Wir machen uns zunächst ein Bild von der Bewegung der freien Metallelektronen, wenn ein rasches Elektron senkrecht auf eine Metalloberfläche auffällt; wir führen die Diskussion im Anschluß an die bekannte Arbeit von Bohr[16] aus dem Jahre 1913 über die Bremsung geladener Teilchen durch. In der Bohrschen Theorie wird gezeigt, daß man die auf die Elektronen übertragene Energie richtig berechnet, wenn man für die bis zum Abstand $p_0 = \frac{1{,}12\, v}{2\pi\nu}$ (v Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons, ν Frequenz der Elektronenschwingung) befindlichen Elektronen eine Energieübertragung annimmt, die sich nach den bekannten Formeln für freie Elektronen ergibt, die Energieübertragung auf Elektronen in größerem Abstand aber vernachlässigt. Offenbar ist es nun ohne weiteres möglich, Bohrs Ergebnisse auf das hier vorliegende Problem anzuwenden, wenn wir die von Bohr zur Berücksichtigung der Elektronenbindung eingeführte Frequenz ν ersetzen durch die Plasmafrequenz.

Die Beschleunigung der freien Elektronen erfolgt im Endeffekt praktisch nur senkrecht zur Bahn des primären Teilchens, und die übertragene Energie nimmt proportional $1/p^2$ ab, also ist die Endgeschwindigkeit der freien Elektronen nach Passieren des raschen Teilchens proportional $1/p$. Man erhält daher im Rahmen der vereinfachten Betrachtung eine Plasmaschwingung wie in einem Zylinderkondensator, die zylindersymmetrisch und nicht ausstrahlungsfähig ist. Ein eingehendes Studium der Bohrschen Arbeit zeigt jedoch, daß diese schematisierte Betrachtungsweise für unser Problem nicht angemessen ist, denn in Wirklichkeit erfolgt der Übergang von den Elektronen, die bezüglich der Energieübertragung als frei zu betrachten sind, bis zu denjenigen, welche praktisch keine Energie aufnehmen, längs einer Entfernung, die sich etwa von $p = 0{,}3\ p_0$ bis $p = 3\ p_0$ erstreckt. Dadurch ist ein breites Raumladungsgebiet bedingt, und die Elektronen erfahren durch ihre gegenseitige Abstoßung eine Kraft, welche zur Metalloberfläche hingerichtet ist. Außerdem wird aber gerade in dem Randgebiet, wie Bohr gezeigt hat, von dem raschen Elektron auf die Elektronen Energie übertragen, die sich in Bewegung in Richtung der primären Bahn umsetzt. Im Falle der von uns betrachteten freien Metallelektronen kommt der analoge Effekt dadurch zustande, daß beim Anflug des primären Elektrons zunächst an der Metalloberfläche eine positive Oberflächenladung influenziert wird, welche nach dem Eindringen des raschen Elektrons in das Metall eine zur Metalloberfläche gerichtete Kraft hervorruft, die bei größeren Abständen durchaus ins Gewicht fällt.

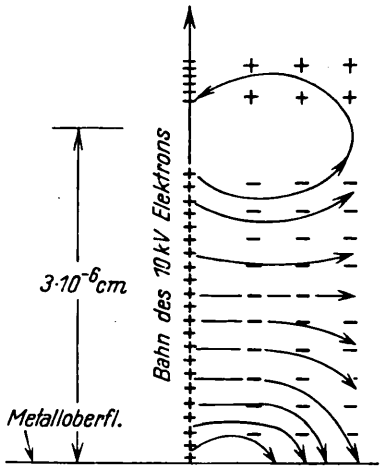


Abb. 4. Bewegungsrichtung der Elektronen und Raumladungsverteilung unmittelbar vor Beendigung einer Halbperiode (schematisch).

Wir erhalten somit ein Bild der Elektronenbewegung bei senkrechtem Einfall des raschen Elektrons, wie es Abb. 4[17] wiedergibt. Die Ver-

[15] Vgl. hierzu den Bericht von R. Rompe und M. Steenbeck, Ergebn. exakt. Naturwiss. **18**, 257 [1939]. Die besonders von R. Seeliger u. M. Steenbeck, Z. Physik **113**, 526 [1939], behandelte Fortpflanzung der Plasmaschwingungen erweist sich in den hier in Frage kommenden Zeiten von etwa 10^{-13} sec als unwesentlich und kann vernachlässigt werden. Ebenso führt die Berücksichtigung der Fermi-Statistik und der Austauschkräfte nur zu ganz unwesentlichen Modifikationen der benutzten Formeln (vgl. Jensen, Z. Physik **106**, 620 [1937]). Unsere elementare und klassische Behandlung der Plasmaschwingung ist also durchaus begründet.

[16] N. Bohr, Philos. Mag. **25**, 10 [1913].

[17] Zu Abb. 4 sei bemerkt, daß mit gleicher Phase die Elektronen in einem Gebiet schwingen, dessen Tiefe durch den vom raschen Elektron in einer Plasmahalbperiode zurückgelegten Weg bestimmt ist. Diese Strecke beträgt für 10 kV-Elektronen $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Der Radius des Gebietes ist durch den Bohrschen Grenzabstand von 10^{-6} cm gegeben.

hältnisse in der Abb. entsprechen einer Plasmafrequenz von 10^{15} Hz und einer Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen von $v = 6 \cdot 10^9$ cm/sec bzw. einer Energie von 10 kV. Es ist dabei eine vorerst noch offene Frage, wie weit die in Abb. 4 angedeuteten Elektronenbewegungen sich periodisch wiederholen und einer quasistationären Plasmaschwingung entsprechen; sicher ist, daß sich bei schrägem Einfall recht verwickelte Verhältnisse ergeben, da die Bewegungen senkrecht und parallel zur Oberfläche aus den anschließend zu diskutierenden Gründen getrennt behandelt werden müssen.

Die weit verbreitete Meinung, daß die Frequenz der Plasmaschwingungen völlig unabhängig ist von den Anregungsbedingungen und durch die Langmuirsche Formel

$$\nu_L = \sqrt{\frac{e^2 N}{\pi m}} \quad (N \text{ Elektronenkonzentration})$$

gegeben ist, kann nämlich insbesondere nach den Untersuchungen von David[18] keineswegs aufrechterhalten werden, vielmehr geht die Form des schwingenden Gebietes mit ein, und im allgemeinen ist $\tau < \nu_L$. So hat David[18] abgeleitet, daß, wenn man allen Elektronen die gleiche Anfangsverrückung erteilt, im Falle der Kugel $\nu = \nu_L/\sqrt{3}$ ist, im Falle des Zylinders und Verschiebung der Elektronen senkrecht zur Zylinderachse $\nu = \nu_L/\sqrt{2}$. Schließlich erhält man für ein Ellipsoid und Verschiebung der Elektronen in Richtung der großen Halbachse eine bis auf den Wert Null abnehmende Frequenz, wenn man das Achsenverhältnis immer mehr steigert.

Da aber andererseits im Falle der unendlich ausgedehnten Platte und Verschiebung der Elektronen senkrecht zur Oberfläche die Frequenz mit dem von Langmuir abgeleiteten ν_L übereinstimmt, gelangt man, wie wir weiter folgern, zu einer Schwingung mit $\nu = \nu_L$, wenn die Ausdehnung des schwingenden Gebietes senkrecht zur Schwingungsrichtung groß ist gegenüber, oder wenigstens vergleichbar mit der Wellenlänge. Umgekehrt wird eine Schwingung, die dieser Bedingung nicht genügt, im allgemeinen die Tendenz zum Zerfall in gegeneinander schwingende Zonen zeigen, derart, daß die Ausdehnung der einzelnen Zone senkrecht zur Schwingungsrichtung groß ist, oder wenigstens vergleichbar mit der Wellenlänge, und es wird sich schließlich ein (im stationären Zustand stehender) ganzer Wellenzug ergeben. Eine Unterstützung kann diese Tendenz zur Entstehung eines Wellenzuges noch dadurch erfahren, daß aus elektrodynamischen Gründen (David, Jensen) und wegen der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektrischen Felder die abgeleiteten ν nur gelten, wenn die schwingenden Gebiete auch eine bestimmte absolute Größe nicht überschreiten.

Nach diesen Vorbemerkungen ergibt sich die Erklärung der oben unter a bis f aufgeführten Eigenschaften des Lilienfeld-Leuchtens wie folgt:

a) Frequenzbereich. Aus der Langmuir-Formel $\nu_L = \sqrt{\frac{e^2 N}{\pi m}}$ erhält man nach Steenbeck die Wellenlänge des mit der Plasmafrequenz emittierten Lichtes zu ≈ 2000 Å. Da jedoch ν_L nur einen oberen Grenzwert darstellt, der im allgemeinen nicht erreicht wird, und insbesondere beim Einschwingen in einen stationären Schwingungszustand ein ganzes Spektralgebiet, angefangen von langen Wellenlängen an, durchlaufen werden muß, kann der experimentelle Spektralbereich zwischen 4000 und 5000 Å zwanglos erklärt werden[19].

b) Polarisation. Bei glatter Oberfläche und senkrechtem Einfall des raschen Elektrons ergibt sich nach der Abb. 4 das die Strahlung erzeugende Moment senkrecht zur Metalloberfläche, wie es tatsächlich beim Lilienfeld-Rohr beobachtet ist. Bei schrägem Einfall schwingt wegen der Frequenzunterschiede (Abhängigkeit der Frequenz von der Form des schwingenden Gebietes) jedenfalls das Moment senkrecht zur Oberfläche nicht kohärent mit dem Moment in der Oberfläche. Fällt daher das rasche Elektron auf eine rauhe Oberfläche auf, bei der die Mikrokristalle an der Oberfläche alle möglichen Orientierungen haben, so ist die Strahlung völlig unpolarisiert.

c) Die Anregungsfunktion ergibt sich aus der Konkurrenz der Strahlungsdämpfung mit der Stoßdämpfung (Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter). Die Ausstrahlung gewinnt nämlich mit wachsender Geschwindigkeit des primären Elektrons an Gewicht, da die Zahl der ein-

[18] E. David, Z. Physik **1**, 389 [1939]. Allerdings gelten diese Beziehungen zunächst nur, wenn die Körper sich im Vakuum befinden.

[19] Außerdem hat Steenbeck seine Berechnung mit der wahren Elektronenmasse ausgeführt, die einzusetzende effektive Elektronenmasse ist aber größer.

heitlich schwingenden Elektronen größer wird. Nehmen wir zunächst an, daß nur die unmittelbar an der Metalloberfläche erregten Elektronen zur Ausstrahlung beitragen, so können wir Dipolstrahlung mit einer Halbwertszeit von $10^{-8}/N$ sec voraussetzen, wobei N die Zahl der gemeinsam schwingenden Elektronen ist. Für N berechnet man aber, wenn man die Verhältnisse der Abb. 4 zugrunde legt und demgemäß 30% der von dem raschen Elektron während einer Plasmahalbperiode angeregten Elektronen zählt*, $x \cdot 10^5 \cdot v^3/v_0^3$, wobei v_0 die Geschwindigkeit für 10 kV Elektronen bedeutet. Die Proportionalität mit v^3 ergibt sich dabei, da die Ausmaße von Abb. 4 proportional v zu vergrößern sind. Die Relaxation der

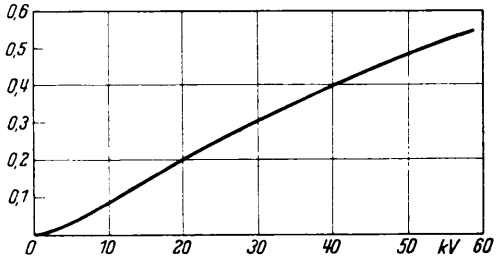


Abb. 5. Graphische Darstellung der theoretischen Ausbeute (vgl. S. 444).

Metallelektronen ist durch die Halbwertszeit von 10^{-14} sec gegeben. Die Anregungsfunktion ist daher proportional

$$Q = \frac{10^8 N}{10^8 N + 10^{14}} = \frac{10^{13}(v/v_0)^3}{10^{13}(v/v_0)^3 + 10^{14}} .$$

Mit diesen ganz einfachen Annahmen erhält man bereits hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung (vgl. Abb. 5).

d) Gasbeladung. Die Anwendbarkeit der Dipolformel bedarf jedoch besonderer Begründung; zumindest erscheint es leicht möglich, daß auch in der Oberflächenschicht** gegeneinander schwingende Bereiche entstehen, deren Strahlung sich durch Interferenz auslöscht. Wir möchten es daher für möglich halten, daß durch die Gasbeladung die Lichtabsorption in der Oberflächenschicht so erhöht wird, daß die aus den inneren Bereichen kommende Strahlung abgeschirmt wird, während man im gasfreien Zustand im allgemeinen nur eine verschwindende Multipolstrahlung erhält. Diese Deutung des Einflusses der Gasbeladung ist jedoch keineswegs die einzig mögliche. Es erscheint auch denkbar, daß durch die in die Oberflächenschicht eindringenden Gasmoleküle die Konzentration der freien Elektronen und damit auch die Plasmafrequenz erniedrigt wird und aus diesem Grund eine Kohärenz mit der aus dem Inneren kommenden Strahlung nicht mehr möglich ist.

e) Absolute Ausbeute. Auf der in einer Plasmahalbperiode zurückgelegten Strecke werden von einem 10 kV-Elektron im Wolfram etwa 100 Volt abgegeben. Da hiervon ein beträchtlicher Teil an die freien Metallelektronen übergeht und der unter extremsten Bedingungen erreichten Quantenausbeute von 0,1 pro Elektron nur 0,3 Volt Energie entsprechen, führt die Ausstrahlung eines geringen Bruchteiles der abgegebenen Energie bereits zu den experimentellen Ausbeuten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß unter allen nur denkbaren Möglichkeiten, die zur Erklärung des Lilienfeld-Leuchtens herangezogen werden können, nur die zuletzt diskutierte, nämlich die Lichtausstrahlung durch Plasmaschwingungen, einigermaßen ungezwungen den Versuchsergebnissen gerecht wird. Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse ist es also wahrscheinlich, daß die Deutung durch Plasmaschwingungen in der Tat zutreffend ist. Andererseits darf jedoch nicht übersehen werden, daß ein unmittelbarer Beweis dieser Deutung nicht erbracht ist. Insbesondere wird die Beurteilung der Sachlage dadurch erschwert, daß die Bedingungen, denen die Grenzfläche beim Lilienfeld-Rohr unterworfen sind, nicht völlig geklärt werden konnten und man über die Gründe der Sonderstellung, welche das Th einnimmt, keine näheren Anhaltspunkte hat. Die weitere Entwicklung, die unsere Kenntnisse über das Leuchten der festen Körper nehmen, mag erweisen, wie weit die von uns vorgeschlagene Deutung durch Plasmaschwingungen zu Recht besteht.

Anhang
Sichtbare Bremsstrahlung in durchsichtigen Flüssigkeiten

Versuchsanordnung: Aus einem Kathodenstrahlrohr mit einem 15 μ dicken Al-Fenster traten auf etwa 80 kV beschleunigte Elektronen aus und fielen auf die zu untersuchenden Flüssigkeiten auf. Die Flüssigkeiten befanden sich dabei in Küvetten, deren den Elektronen zugewandte Vorderseite aus

* D. h. 30% der Elektronen in einem Zylinder mit Höhe = Weg in Plasmahalbperiode und Radius = Bohrs Grenzabstand.

** D. h. in einer Tiefe vergleichbar mit dem optischen Absorptionsweg.

3 bis 10 μ dicken Al-Folien bestand; die Rückseite war ein Glasfenster, die Dicke der ganzen Küvette betrug etwa 1 cm. Die Küvetten wurden vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt und Luftblasen bzw. Dampfblasen sorgfältig vermieden. Das entstehende Licht wurde mit einer auf der Rückseite angebrachten Sperrschichtzelle gemessen. Die untersuchten Flüssigkeiten und die gemessenen relativen Lichtausbeuten zeigt die folgende Tabelle:

Bleinitrat, 30-proz. Lösung . . .	2
Ammoniak, 70-proz. Lösung . . .	2,4
Wasser, rein	3,5
Methylalkohol, 100-proz.	7
Essigsäure, 100-proz.	8

Innerhalb der etwa 30% betragenden Fehlergrenze für die relativen Werte zeigte ferner eine 10-proz. Kochsalzlösung die gleiche Ausbeute wie reines Wasser. Verunreinigungen durch fluoreszierende Substanzen beeinträchtigen die Resultate nicht.

Die auf die Küvette auffallende Energie betrug etwa 0,5 cal/sec. Aus den Daten der Sperrschichtzelle berechnet sich, wenn man annimmt, daß das Spektrum bei 5000 Å beginnt und sich mit unveränderter Intensität nach kürzeren Wellenlängen erstreckt[20], für Wasser die Ausbeute an Strahlungsenergie zwischen 5000 und 4000 Å, bezogen auf die einfallende Elektronenenergie, zu rd. 10^{-7}.

Die Ausbeute des sichtbaren Ausläufers des Röntgenbremsspektrums berechnet sich[21] durch Multiplikation der Kramerschen Ausbeutefunktion $I(\nu)\,d\nu$ mit dem Faktor g, wobei nach Maue[22] gilt

$$g = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \lg \frac{\nu_0}{\nu}.$$

[20] Die Strahlung hat nahezu die gleiche graublaue Farbe wie das Lilienfeld-Leuchten. Eine Aufnahme mit einem Quarzspektrographen zeigte, daß sich das Spektrum mit nahezu unveränderter Intensität bis an die Grenze der Quarzdurchlässigkeit erstreckt.

Man erhält daraus für die Lichtausbeute in dem Intervall $\Delta\nu$ mit dem Schwerpunkt ν

$$\mu = 9 \cdot 10^{-10}\, z\, V_0 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \lg \frac{\nu_0}{\nu}$$

(V_0 in Volt gerechnet),

für die Strahlung zwischen 3500 und 5000 Å ergibt sich mit $z = 8$ $\mu \approx 5 \cdot 10^{-8}$.

Obwohl die gemessene Strahlenausbeute von der gleichen Größenordnung ist, kann sie jedoch nicht mit dem Ausläufer des Bremsspektrums identifiziert werden, da dann bei Betrachtung senkrecht zum Strahl völlige Polarisation (elektrisches Moment senkrecht zur Einfallsrichtung der Elektronen) herrschen müßte, wir uns aber durch einen Versuch davon überzeugen konnten, daß keinerlei Polarisation vorliegt. Offenbar rührt vielmehr mindestens ein wesentlicher Teil der Strahlung von der Bremsung der in den Flüssigkeiten erzeugten Sekundärelektronen her. Für diese muß nach den Messungen von Mohler und Boeckner[14] und nach den Rechnungen von Nedelsky[23] sich eine Ausbeute ergeben, die wenig größer ist als für den sichtbaren Ausläufer des Rö-Bremskontinuums; z. B. ist die Lichtausbeute für ein in Kupfer gebremstes 7 Volt-Elektron von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$. Es ist daher naheliegend, die von uns festgestellte Strahlung mit der Bremsstrahlung der Sekundärelektronen zu identifizieren, und der Gang der Ausbeute in der obigen Tabelle ist mit der Erzeugung und Abbremsung der Sekundärelektronen in den Flüssigkeiten in Verbindung zu bringen.

Hrn. G. Hübner danke ich für unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen. Hrn. Dr. Zimmer, Erlangen, für die Überlassung des Thorium-Bleches.

[21] Vgl. H. Kuhlenkampff, Hdb. d. Physik **23**, 2, S. 198 [1933].

[22] A. W. Maue, Ann. Physik **13**, 181 [1932].

[23] L. Nedelsky, Physic. Rev. **42**, 641 [1932].

Eine Ionenquelle mittels Hochfrequenzentladung[1]

Von HUGO NEUERT*

(Z. Naturforschg. **4a**, 449—455 [1949]; eingegangen am 6. Oktober 1948)

Es wird eine Ionenquelle beschrieben, bei der die Ionen durch eine elektrodenlose Hochfrequenzgasentladung bei Drucken von $1—10 \cdot 10^{-3}$ mm erzeugt und durch eine Gleichspannung bis zu 10 kV aus dem Entladungsgefäß herausgezogen werden. Mit einer solchen Entladung lassen sich leicht Ionenströme von etwa 15 mA erzielen. Die erreichbaren Stromstärken können bei gleichbleibender Senderleistung von 50—100 W noch beträchtlich erhöht werden durch Verwendung eines schwachen, praktisch die ganze als Entladungsgefäß dienende Kugel durchsetzenden Magnetfeldes. Dabei kann der Druck im Entladungsgefäß auf weniger als die Hälfte des Druckes bei Betrieb ohne Magnetfeld gesenkt werden. Es wird gezeigt, daß die Gasentladung dem Sender nur wenige Prozent der Senderverlustleistung entzieht. Verwendet man statt der kontinuierlichen Spannung einen vorher auf 10—20 kV aufgeladenen Kondensator, so erhält man durch die Kondensatorentladung Stromstöße von $1—2 \cdot 10^{-3}$ Coulomb während einer Entladungsdauer von etwa 10^{-2} sec.

Infolge des verhältnismäßig niedrigen Gasdruckes kann man den Ionenstrahl durch einen relativ weiten Kanal in einen Nachbeschleunigungsraum austreten lassen. *Hinter dem Kanal* wurden ohne Magnetfeld Gesamtionenströme von etwa 2 mA, und mit Magnetfeld bis zu 3 mA gemessen. Es ist anzunehmen, daß diese Ströme durch Verbesserung der Ionenoptik der Anordnung noch vergrößert werden können. Die Energieverteilung und die Zusammensetzung des Ionenstrahls hinter dem Kanal (Betrieb mit Wasserstoff) ist durch elektrische und magnetische Ablenkung untersucht worden. Die elektrische Ablenkung zeigte, daß die Ionen überwiegend die gleiche Energie besitzen: diese ist bestimmt durch die Höhe der Gleichspannung. Die magnetische Ablenkung hat außerdem noch gezeigt, daß bei der hier verwendeten Versuchsanordnung etwa 20% Atomionen entstehen.

Die Ionenquelle arbeitet auch bei Dauerbetrieb stabil und zuverlässig.

An eine leistungsfähige Ionenquelle stellt man folgende Anforderungen:

1. Große Stromstärke hinter einem, den Entladungsraum vom Nachbeschleunigungsraum abschließenden Kanal.
2. Möglichst gleichmäßige Energie der die Ionenquelle verlassenden Ionen.
3. Einen großen Anteil an Atomionen.
4. Einen möglichst geringen Energieverbrauch.
5. Einen mäßigen Gasverbrauch.
6. Betriebssicherheit im Dauerbetrieb.

Das älteste und wohl noch immer gebräuchlichste Instrument der Ionenerzeugung für Kernumwandlungsversuche ist das Kanalstrahlrohr[2—4]. Allerdings lassen sich manche Einwände gegen dasselbe erheben. Der Gasverbrauch ist meist beträchtlich (etwa 20 bis 50 $cm^3 \cdot Torr/sec$). Der Energieverbrauch ist etwa 1 kW. Besonders unerwünscht für viele Versuche ist vor allem die Inhomogenität der Ionenenergien; es treten praktisch alle Energien von 0 bis zu der angelegten Entladungsspannung auf, mit einem Intensitätsmaximum bei etwa $^2/_3$ der Entladungsspannung. Der Anteil der Atomionen beträgt $^1/_3$ bis $^2/_3$ der Gesamtionenzahl, er ist im Vergleich zu anderen Ionenquellen beträchtlich. Der erzielbare Gesamtionenstrom beträgt etwa 1,5 mA.

Vor allem gab die Inhomogenität der Energie der Kanalstrahlen Anlaß zur Konstruktion anderer Ionenquellen. Mit Ionenquellen mittels Niedervolt- oder Kapillarbogen sind recht homogene Ionen, meist aber nur mäßige Intensitäten erzielt worden[5]. Neuerdings finden oft Ionenquellen Verwendung, bei denen die Ionisierung durch Elek-

* Weil a. Rh., Marktplatz 5.

[1] Eine kurze Mitteilung über die Versuche ist bereits in Z. Naturforschg. **3a**, 310 [1948] erschienen.

[2] Vgl. z. B. M. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. [London] **141**, 259 [1933].

[3] C. Hailer, Veröff. Siemens-Konzern **17**, 115 [1938].

[4] W. Bothe u. W. Gentner, Z. Physik **104**, 685 [1937].

[5] Vgl. z. B. H. Korsching, Physik. Z. **42**, 73 [1941].

tronenstrahlen erzwungen wird. Die Leistung einer solchen Ionenquelle hängt sehr von der Leistungsfähigkeit der die Elektronen emittierenden Kathode ab; hierdurch wird die Konstanz und die Betriebssicherheit, zumindest im Falle der kurzzeitig erreichten großen Intensität, stark beeinträchtigt[6].

Im folgenden wird eine Ionenquelle beschrieben, bei der die Ionen einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung entstammen. Die Möglichkeit,

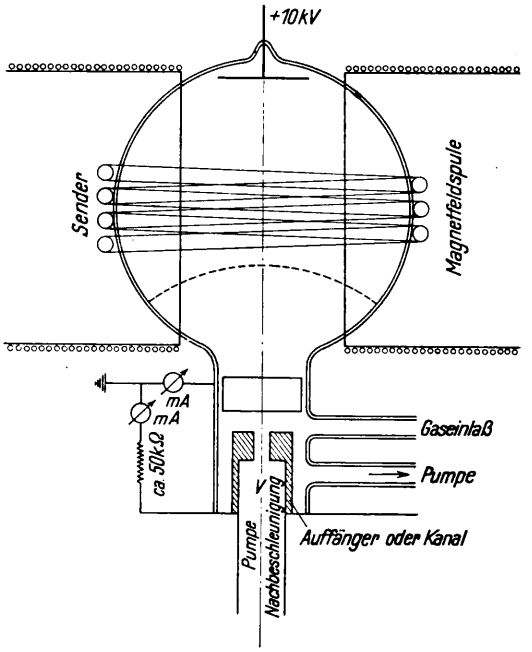


Abb. 1. Entladungsgefäß.

die Hochfrequenzentladung als Ionenquelle zu verwenden, wurde zuerst von Thonemann[7] aufgezeigt. Die vorliegenden Versuche zeigen, daß eine solche Ionenquelle im Vergleich zum Kanalstrahlrohr bei durchaus ebenbürtiger Betriebssicherheit einige wesentliche Vorteile bietet.

1. Die Ionenquelle

Als Entladungsgefäß diente ein 2-*l*-Kolben aus Pyrexglas mit einem Halsansatz von 45 mm Weite (Abb. 1). Die Entladung wurde durch eine Spule aus Cu-Rohr von 4½ Windungen im Äquator der Kugel aufrechterhalten; die Spule war an einen Kurzwellensender angeschlossen. Die Senderleistungen betrugen bei Frequenzen von $2 \cdot 10^7$ Hz bis zu 150 W (Anodenspannungen bis zu 1000 V). Die Ionen wurden durch ein elektrisches Feld von einigen kV aus dem Entladungsgefäß herausgezogen. Als Anode diente eine Fe-Platte, die mittels eines eingeschmolzenen W-Stiftes gegenüber dem Hals angebracht war. Die Kathode, bestehend aus einem am Eingang des Kolbenhalses angebrachten Al-Ring, war direkt geerdet. Im Kolbenhals befand sich zunächst ein 8 cm tiefer Auffänger für die Ionen, später der Kanal zum Austritt der Ionen in einen Nachbeschleunigungsraum. Der Auffänger war über einen Widerstand geerdet, so daß er im Betrieb eine Spannung von + 500 bis 1000 Volt gegen Erde hatte.

Die Kugel wurde mit Hilfe einer 3-stufigen Öldiffusionspumpe durch den Kanal ausgepumpt; durch gleichzeitige Zufuhr von H_2 wurde ein (einstellbarer) Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm in der Kugel aufrechterhalten. Bei einigen Versuchen wurde die Pumpleistung noch erhöht durch eine zusätzliche Öldiffusionspumpe aus Glas (Sauggeschwindigkeit 4 bis 5 *l*/sec bei 10^{-3} mm), die unmittelbar am Hals der Kugel angesetzt war.

2. Die Hochfrequenzentladung

Bei H_2-Füllung trat bei Drucken von 10^{-1} bis 10^{-2} mm die bekannte, hell leuchtende Entladung auf. Die Entladungsbedingungen solcher Entladungen sind mehrfach beschrieben worden. Kirchner[8] hat gezeigt, daß sich solche Entladungen auch noch bei niedrigen Drucken aufrecht erhalten lassen. Die Leuchterscheinungen nehmen bei abnehmendem Druck rasch ab. Besonders sorgfältig sind die Vorgänge des Zündens solcher Entladungen, die Lage des Zündspannungsminimums und seine Abhängigkeit vom Gasdruck und von der Wellenlänge studiert worden[8,9]. Nach neueren Untersuchungen sind die Gefäßdimensionen sowie die Glasart von wesentlichem Einfluß[10]. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Frequenzen von $1\text{—}2 \cdot 10^7$ Hz eine Zündung bei H_2-Drucken von 10^{-2} bis 10^{-3} mm für den Fall der hier verwendeten Gefäßdimensionen und bei den zur Verfügung stehenden Feldstärken ohne weiteres gewährleistet ist. Es sind im Betrieb des Rohrs auch nie Schwierigkeiten hinsichtlich der Zündung der Entladung aufgetreten, solange der Gasdruck größer als etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm war.

[6] Vgl. z. B. A. Finkelstein, Rev. sci. Instruments **11**, 94 [1940].

[7] P. C. Thonemann, Nature [London] **158**, 61 [1946].

[8] R. W. Wood, Physic. Rev. **35**, 673 [1930]; F. Kirchner, Ann. Physik **77**, 287 [1925].

[9] G. u. H. Gutton, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 303 [1928]; C. J. Brasefield, Physic. Rev. **35**, 1073 [1930].

[10] E. W. B. Gill u. A. v. Engel, Proc. Roy. Soc. [London] **192**, 446 [1948].

Ohne zusätzliches elektrisches Feld erfüllte die Hochfrequenzentladung die ganze Kugel praktisch gleichmäßig. Bei Anlegen des zusätzlichen Feldes zog sich die Entladung allmählich vom Kolbenhals aus nach dem oberen Teil der Kugel zurück, wie dies bereits von Thonemann[7] beschrieben worden ist. Bei einer Spannung von 8 kV war die Entladung etwa auf den in Abb. 1 durch eine gestrichelte Linie angegebenen Bereich zurückgegangen. Darunter befand sich ein Dunkelraum bis zum Auffänger. Auf dem Auffänger war ein schwach leuchtender Strahl, ähnlich dem Pinsel der Kanalstrahlentladungen, zu beobachten, der einen Durchmesser von einigen mm hatte. Bei noch niedrigeren Drucken schien der Strahl sich weiter zu verengen, er wurde gleichzeitig schwächer leuchtend.

3. Nutzleistung der Hochfrequenzentladung*

Um den Einfluß der Senderleistung auf die Leistungsfähigkeit der Ionenquelle kennenzulernen, wurde gesondert gemessen, welcher Bruchteil der Senderverlustleistung von der Gasentladung aufgezehrt wird. Zu diesem Zweck wurde an die Spule ein Schwingungskreis angekoppelt, mit einem mittels Photozelle auf Leistung geeichten Glühlämpchen. Es wurde nun die Kopplung so verändert, daß im Senderkreis jeweils dieselben Strom- und Spannungswerte auftraten, die bei Betrieb der Gasentladung (bei $10 \cdot 10^{-3}$ mm) vorhanden waren. Es zeigte sich, daß die wirklich in der Gasentladung aufgezehrte Nutzleistung linear mit der Senderverlustleistung ansteigt. Es werden dem Sender bei diesem Druck aber immer nur wenige Prozent zur Aufrechterhaltung der Gasentladung entzogen.

4. Der Ionenstrom aus der Entladung

Schon bei Drucken $> 10^{-2}$ mm wurde bei Anlegen der Gleichspannung ein schwacher Strom im Auffänger festgestellt. Die Gasentladung reichte aber praktisch noch bis in den Kolbenhals hinein. Gleichzeitig wurde ein stärkerer Strom zum geerdeten Kathodenring gemessen. Bei Druckverringerung nahm der Strom zur Kathode dann rasch ab, während der Strom zum Auffänger rasch anstieg. Die Entladung schnürte sich allmählich im Kolbenhals zusammen. Bei Drucken unter etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mm war der direkt zur Kathode fließende Strom praktisch gleich Null (mit Sicherheit < 1 mA). Die Beobachtung des Verschwindens des direkt zur Kathode fließenden Ionenstroms gestattete neben der visuellen Beobachtung der Entladungsverhältnisse eine Kontrolle des gewünschten Funktionierens der Entladung.

Bei dem vom Auffänger über den Widerstand abfließenden Strom handelte es sich zum ganz überwiegenden Teil um einen Ionenstrom. Dies wurde durch Veränderung der Tiefe des Auffängers sowie durch Veränderung des Ableitwiderstandes geprüft.

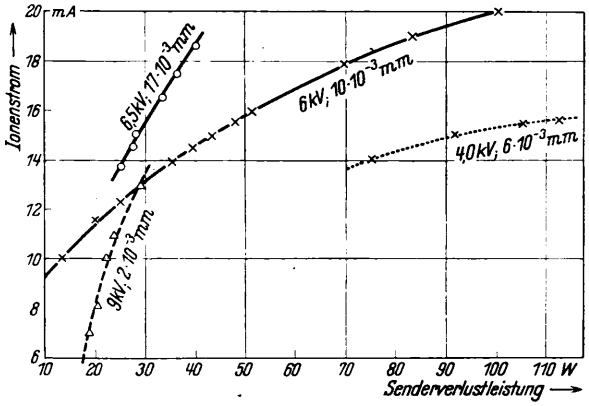


Abb. 2. Ionenstrom als Funktion der Senderleistung.

Mit der beschriebenen Anordnung konnte man leicht einen Ionenstrom von mehreren mA bei einigen kV Gleichspannung erhalten. Zunächst wurde die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Senderleistung und der Höhe der Gleichspannung studiert. Der Ionenstrom nahm mit der Leistung des Senders und mit der Höhe der Spannung zu. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von der Senderverlustleistung, bei konstant gehaltener Gleichspannung und möglichst konstantem Druck. Man sieht, daß der Ionenstrom stetig und zwar etwas schwächer als proportional zur Senderleistung ansteigt.

5. Der Einfluß des Gasdruckes im Entladungsrohr

Die Entladungserscheinungen änderten sich rasch mit dem Gasdruck. Bei zu hohen Drucken, über $10 \cdot 10^{-3}$ mm, war die Entladung im Kolben-

* Diese Messungen wurden zusammen mit Hrn. Dr. B. Koch durchgeführt, der auch den Hochfrequenzsender zur Verfügung stellte. Für seine freundl. Mithilfe möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

hals noch nicht genügend eingeschnürt. Bei zu niedrigen Drucken, etwa kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ mm, war die Entladung zu schwach, um genügend Ionen nachliefern zu können. Offensichtlich war es aber vorteilhaft, niedrige Drucke zu verwenden, weil sich dann die Einschnürung des Ionenstrahls besser ausprägte. Der günstigste Druckbereich lag bei etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Im allgemeinen wird man bestrebt sein, den Gasdruck möglichst niedrig zu halten, auch im Hinblick auf die Verwendung eines Kanals gegen den Nachbeschleunigungsraum zur Aufrechterhaltung der notwendigen Druckdifferenz.

Der optimale Druckbereich hängt offenbar auch etwas von der Beschaffenheit des Glaskolbens ab.

6. Einfluß eines zusätzlichen Magnetfeldes

Um etwa am Auffänger auftretende Elektronen abzulenken, wurden gelegentlich kleine permanente Magnete angewandt. Dabei wurde beobachtet, daß bereits schwache Magnetfelder bei den verwendeten Gasdrucken eine ganz erhebliche Aufhellung der Entladung hervorrufen konnten. Es schien demnach durchaus möglich, daß die geeignete Anbringung eines Magnetfeldes eine Verbesserung der Entladungsbedingungen zur Folge haben konnte. Es wurden daher 2 Magnetspulen derart angebracht (Abb. 1), daß die magnetischen Feldlinien parallel zur Ebene der Spule verliefen. Der Durchmesser der Spulen entsprach ungefähr dem Durchmesser des Kolbens. Es zeigte sich, daß bereits schwache Magnetfelder, entsprechend 20 bis 30 Ampère-Windungen/cm einen starken Effekt hervorriefen. Brannte die Entladung z. B. bei $6 \cdot 10^{-3}$ mm normal, so daß sie bei 8 kV und 50 W etwa 10 mA Strom lieferte, so war bei einem noch recht schwachen Feld der Strom bereits auf 20 mA angestiegen. Bei weiterer Vergrößerung des Magnetfeldes wurde die Entladung schließlich so intensiv, daß man keinen eigentlichen Ionenstrahl mehr erhielt. Um wieder ein normales Funktionieren zu erzielen, war es notwendig, den Gasdruck herabzusetzen.

Die Verwendung eines solchen Magnetfeldes erschien also recht vorteilhaft. Dies wurde dann auch durch die Messung des Ionenstroms bestätigt. Es wurde z. B. bei einer Spannung von 8 kV und bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mm mit einem schwachen Magnetfeld (entspr. 31 Ampère-Windungen/cm) eine Stromsteigerung von jeweils etwa 50% erreicht, d. h. man konnte die jeweilige Stromstärke ohne Magnetfeld nun mit Magnetfeld schon bei praktisch der halben Senderleistung erzielen.

Die Intensität der Gasentladung nahm offensichtlich mit wachsendem Magnetfeld zunächst zu. In Abb. 3 ist das Anwachsen des Ionenstroms mit der Magnetfeldstärke bei sonst konstanten Bedingungen aufgezeichnet. Optimale Arbeitsbedingungen erhielt man bei Drucken von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm. Bei den für den Betrieb ohne Magnetfeld günstigen Drucken von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm wurde zwar bei geringem Felde noch ein vernünftiges Anwachsen

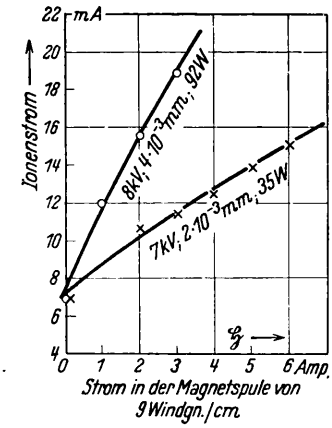


Abb. 3. Anwachsen des Ionenstroms mit der Magnetfeldstärke.

des Ionenstroms beobachtet. Bei etwas größerer Feldstärke stieg der Strom sehr rasch an, und die Entladung lieferte keinen gebündelten Ionenstrahl mehr.

7. Kurzzeitige Entladungen

Bei kontinuierlicher Hochfrequenzentladung wurde nun statt der dauernd angelegten Gleichspannung ein vorher aufgeladener Kondensator verwendet. Diese Methode hatte schon für den Fall des normalen Kanalstrahlrohrs gute Ergebnisse gebracht[11]. Es war dadurch möglich geworden, Ionenstöße von etwa $^1/_{100}$ sec Dauer hervorzurufen mit Stromstärken, die im Mittel etwa 10-fach höher waren als die im Dauerbetrieb erzielten.

Die hier verwendeten Kondensatoren hatten Kapazitäten von 0,1 bis 0,4 μF. Sie wurden auf

[11] F. Kirchner, Naturwiss. **21**, 473 [1933]; H. Neuert, Reichsber. Physik, Heft 2 [1944].

10 bis 20 kV aufgeladen und in der üblichen Weise mittels einer Spaltfunkenstrecke über einen Widerstand von einigen 100 Ohm durch die Gasentladung entladen. Der durch die Entladung entstehende Ionenstoß wurde ballistisch gemessen. Gleichzeitig wurde der am Ableitwiderstand des Auffängers

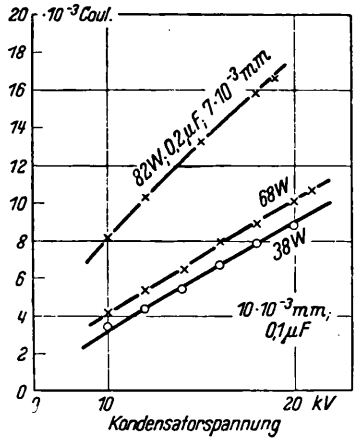


Abb. 4. Anwachsen des Stromstoßes mit der Kondensatorspannung.

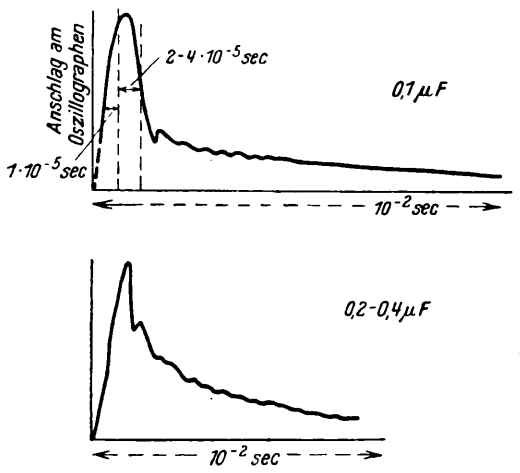


Abb. 5. Verlauf des Stromstoßes, schematisch.

entstehende Spannungsstoß auf einem Oszillographen beobachtet. Die Größe des Vorwiderstandes war nicht von wesentlichem Einfluß. Abb. 4 zeigt den Anstieg der Größe der Ionenstöße mit der angelegten Spannung im Bereiche bis 20 kV. Die Größe der Stöße steigt demnach in dem untersuchten Bereich etwa proportional zur Spannung an. Ebenso wächst die Stoßgröße proportional zur Größe der Kapazitäten an, wenigstens für den hier untersuchten Bereich bis 0.4 μF. Bei 0.5 μF und größeren Kapazitäten bildete sich bei Spannungen über 12 kV zwar eine starke Entladung, aber kein gebündelter Ionenstrahl mehr aus. Die Beobachtung des Stoßverlaufs auf dem Oszillographen ergab folgendes Bild: Die Stromstärke steigt in etwa 10^{-5} sec auf eine maximale Stromstärke an. Diese bleibt während $2—4 \cdot 10^{-5}$ sec Dauer annähernd erhalten, dann sinkt die Stromstärke bei den kleinen Kapazitäten in etwa 10^{-5} sec auf ungefähr $^1/_3$ der maximalen Stromstärke ab, der weitere Abfall erfolgt dann exponentiell, z. Tl. mit einer überlagerten schwachen Welligkeit. Abb. 5 zeigt den Stromverlauf schematisch. Die Gesamtdauer des Entladungsstoßes betrug im Mittel $^1/_{100}$ sec. Vergrößerung der Kapazität verwischte den Unterschied zwischen der Stromspitze und dem langsameren exponentiellen Abklingen allmählich; die Gesamtstoßdauer wuchs auf $^1/_{50}$ bis $^1/_{30}$ sec an.

Die Entladungsdauer und die Stoßform hingen auch vom Gasdruck ab. Bei höheren Gasdrucken schien die Entladungsdauer größer zu sein. Dafür trat die Stromspitze etwas zurück. Aus der Höhe des am Oszillographen beobachteten Spannungsstoßes kann man schließen, daß die maximale Stromstärke 200 bis 300 mA betrug, also das 10—15-fache der im normalen Betrieb erzielten Stromstärke.

Für die stärksten Stöße mit Kapazitäten von 0.4 μF wurden bei 18 kV während $^1/_{50}$ sec durchschnittlich Stromstärken von 150 mA, mit Spitzenstromstärken von 250 mA während $4 \cdot 10^{-5}$ sec erzielt.

8. Die Ionenströme hinter einem Kanal

In den allermeisten Fällen soll der von einer Ionenquelle gelieferte Ionenstrom noch nachbeschleunigt werden. Dazu ist es notwendig, den Entladungsraum abzuschließen; die Ionen treten dann durch einen Kanal in den Nachbeschleunigungsraum ein. Die Weite des Kanals richtet sich danach, welche Druckdifferenz aufrechterhalten werden muß. Es ist nun wichtig zu wissen, welche Ströme hinter dem Kanal noch erzielt werden können. Infolge des verhältnismäßig niedrigen Druckes im Entladungsrohr konnte ein weiter Kanal (4 mm ∅, 10 mm lang) verwendet werden. Der austretende Strahl wurde noch um einige kV nachbeschleunigt und trat dann in einigen cm Abstand in einen 12 cm tiefen Auffänger ein. Der Auf-

fänger hatte eine Vorspannung von etwa 100 V. Bei den Messungen der Ionenströme machte sich mitunter eine aus dem Entladungsrohr stammende Röntgenstrahlung störend bemerkbar. Sie konnte mit Zählrohren noch hinter mehr als 60 μ Al nachgewiesen werden. Die von dieser Strahlung ausgelösten Elektronen konnten daher z. Tl. den Auffänger trotz der angelegten positiven Vorspannung wieder verlassen und einen zu großen Ionenstrom vortäuschen. Offensichtlich trat der Ionenstrahl noch reichlich divergent aus dem Kanal aus. Die Fokussierungswirkung der Nachbeschleu-

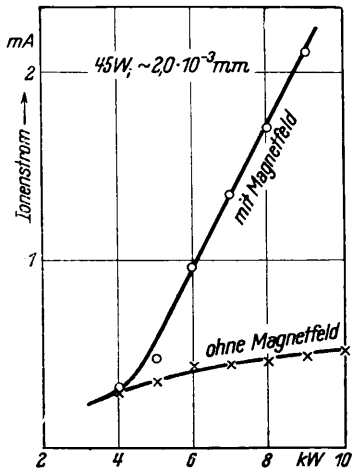


Abb. 6. Abhängigkeit des Gesamtionenstromes hinter dem Kanal von der Gleichspannung, ohne und mit Magnetfeld. Kanal = 4 mm ∅, 10 mm Länge. Abszisse: Gleichspannung.

nigungsanordnung war noch nicht optimal. Vermutlich könnten mit besserer Fokussierung um mindestens 50% höhere Ströme gemessen werden. Die mit der genannten Anordnung und zunächst ohne zusätzliches Magnetfeld erreichten Gesamtionenströme betrugen etwa 1—2 mA; sie stiegen mit der Senderleistung und mit der angelegten Gleichspannung an.

Es wurde nun untersucht, ob die oben beschriebene Verbesserung der Entladungsbedingungen durch die Verwendung eines Magnetfeldes sich auch, wie zu erwarten war, auf den Gesamtionenstrom hinter dem Kanal auswirkt. Abb. 6 zeigt den Fall der Ionenströme hinter dem Kanal mit und ohne Magnetfeld, allerdings in einem gerade für die Anwendung des Magnetfeldes optimalen, d. h. ohne Magnetfeld ungünstigen Druckbereich von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm. Die Verbesserung durch das Magnetfeld ist hier ganz offensichtlich. Während vorher 2 mA nur bei 11,5 kV und 100 W erzielt wurden, genügen nun 45 W und 9 kV. Bei optimalen Bedingungen und bei höheren Senderleistungen konnten mit diesem Kanal Ionenströme bis zu 3 mA erzielt werden.

9. Untersuchung der Energieverteilung der Ionen und des Anteils an Atom- und Molekülionen

a) Elektrische Ablenkung. Um einen Überblick über die Energieverteilung der Ionen zu bekommen, wurden die Ionen zunächst un-

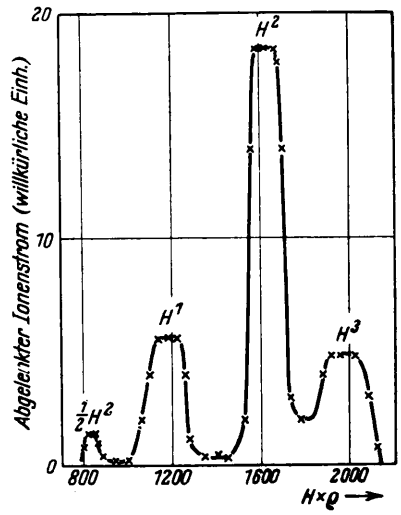


Abb. 7. Magnetisch abgelenkter Ionenstrom. Gleichspannung 5,5 kV, mit statischem Magnetfeld.

mittelbar hinter einem engen Kanal (1,6 mm ∅ und 10 mm Länge) durch einen Kondensator von 3 cm Länge und 1,1 cm Plattenabstand elektrisch abgelenkt und unter einem festen Winkel mit einem Faraday-Zylinder aufgefangen.

Die dabei gefundenen Maxima entsprachen jeweils recht gut einer Energie, die gerade durch die angelegte Gleichspannung gegeben ist. Dieser experimentelle Befund weist darauf hin, daß die Ionen im leuchtenden Teil der Entladung im oberen Bereich der Kugel entstehen. Im leuchtenden Teil der Entladung ist der Spannungsabfall der Gleichspannung nur gering. Bereits Wood[5] hat festgestellt, daß der leuchtende Gasteil sich wie eine positive Ladungswolke verhält. Das beschleunigende Feld liegt dann praktisch zwischen der unteren Grenze der Entladung und der Kathode. Diese hier auftretende Spannung bestimmt die Ionenenergie. Man beobachtet aller-

dings, daß die Abgrenzung der Ladungswolke mit abnehmendem Druck immer weniger ausgeprägt wird, da nun allmählich die freie Weglänge der Gasteilchen gleich oder größer wird als die Gefäßdimensionen. Umfangreiche Messungen besonders der magnetischen Ablenkung (vgl. den folgenden Abschnitt) haben aber gezeigt, daß dadurch die Homogenität der Ionenenergien nicht merklich beeinträchtigt wird.

b) Magnetische Ablenkung. Um die Zusammensetzung des Ionenstrahls kennenzulernen, wurde derselbe nach dem Austritt aus dem Kanal (ohne weitere Nachbeschleunigung) in einem sektorförmigen Magnetfeld um 60° abgelenkt. Abb. 7 zeigt den abgelenkten Strom als Funktion des ablenkenden Magnetfeldes. Es zeigte sich, daß bei normalem Betrieb der Ionenquelle der Anteil der Protonen am Gesamtionenstrahl etwa 20% beträgt. Dieser Anteil schien nicht wesentlich von der Höhe der Gleichspannung abzuhängen. Dagegen scheint der Anteil der Protonen bei größerer Entladungsintensität etwas höher zu sein. Die stärkere Entladung kann dabei sowohl durch Steigerung der Senderleistung, durch Anlegen des statischen Magnetfeldes oder durch leichte Druckerhöhung bedingt sein. Mit Magnetfeld wurden meist mehr als 20% Protonen gemessen. Ohne Magnetfeld, bei tiefen Drucken und schwachen Senderleistungen betrug der Protonenanteil selten mehr als 10—15%. Bei etwas höheren Drucken wurden gelegentlich über 40% Protonen beobachtet.*

Außer Molekülionen der Masse 2 und Protonen treten auch bemerkenswert viele Molekülionen der Masse 3 auf. In der der Abb. 7 zugrunde liegenden Messung ist der H_3^+-Anteil besonders groß. Außerdem wurde die Masse 1 aus der Dissoziation des H_2-Moleküls einwandfrei beobachtet (etwa 3—5% der Häufigkeit der H-Ionen).

Die trotz mäßiger Trennschärfe der Anordnung erzielte gute Trennung der einzelnen Ionengruppen weist darauf hin, daß die Ionen mit praktisch der gleichen Energie aus der Ionenquelle herauskommen.

10. Verhalten der Ionenquelle im Dauerbetrieb. Gasverbrauch

Der Gasverbrauch der Ionenquelle ist im allgemeinen geringer als der eines Kanalstrahlrohrs. Er hängt natürlich vom Durchmesser des Kanals ab. Mittlere Ionenströme sind bei einem Gasverbrauch von 6—10 cm³ Torr/sec erzielt worden. Wenn das Entladungsrohr einige Stunden in Betrieb war oder einen Tag unter Vakuum gestanden hatte, traten kaum mehr Schwankungen der Stromstärke auf. Sorgte man dafür, daß die Anodenplatte gut zentrisch angebracht war, so daß die aus der Entladung zur Anode wandernden Elektronen alle auf die Anodenplatte auftrafen, so traten bei mäßiger Belastung auch bei längerem Betrieb der Röhre keine Schwierigkeiten auf.

* Anm. b. d. Korr.: Nach neueren Versuchen von Thonemann[12] kann der Anteil an Atomionen dadurch wesentlich gesteigert werden, daß man Metallflächen im Entladungsraum nach Möglichkeit vermeidet oder durch Glas abschirmt.

[12] P. C. Thonemann u. Mitarbb., Proc. Phys. Soc. **61**, 483 [1948].

Über den Einfluß eines statischen Magnetfeldes auf die elektrodenlose Hochfrequenz-Gasentladung in Wasserstoff*

Von Bernhard Koch und Hugo Neuert**

(Z. Naturforschg. **4a**, 456—463 [1949]; eingegangen am 18. November 1948)

Es wird der Einfluß eines statischen Magnetfeldes auf eine Hochfrequenzgasentladung in Wasserstoff bei Drucken von etwa 1 bis $50 \cdot 10^{-3}$ mm Hg untersucht. Die Abhängigkeit der Leistungsaufnahme von der Magnetfeldstärke zeigt einen resonanzartigen Verlauf. Der Effekt ist bei den niedrigen Drucken am stärksten ausgeprägt. Die Lage der Resonanzstellen ist abhängig von der Senderfrequenz, dem Gasdruck und den Gefäßdimensionen. Im Resonanzbereich erfährt der Sender (mit etwa 20 MHz) eine starke Frequenzänderung (bis zu 2 MHz). Die Beobachtungen lassen auf das Auftreten von Plasmaschwingungen in Resonanz mit der Senderfrequenz schließen. Der Eintritt der Resonanz wird dabei vermutlich durch Veränderung der Elektronenkonzentration erreicht.

Messungen der Verteilung des magnetischen Wechselfeldes in der Entladung mit Hilfe einer kleinen Drahtschleife als Detektor weisen ebenfalls auf das Vorhandensein stehender Wellen hin. In der Resonanzstelle hat die Feldstärke des magnetischen Wechselfeldes im allgemeinen ein ausgeprägtes Minimum. Bei höheren Anodenspannungen des Senders treten dagegen im Falle des kugelförmigen Entladungsgefäßes in der Resonanz sehr scharf begrenzte hohe Feldstärken auf.

In einer früheren Arbeit[1] war gezeigt worden, daß die Entladungserscheinungen bei einer elektrodenlosen Hochfrequenzgasentladung durch ein statisches Magnetfeld unter Umständen ganz wesentlich verändert werden können. Dabei war die Gasentladung in einem 2-*l*-Pyrexkolben durch eine Spule von etwa 4 Windungen, die an einen Kurzwellensender mit $2 \cdot 10^7$ Hz angeschlossen waren, bei Drucken von 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ mm in Wasserstoff erregt worden. Das statische Magnetfeld verlief senkrecht zur Richtung des magnetischen Wechselfeldes. Bei den meist verwendeten geringen Gasdrucken hatten die Magnetfelder von 10 bis 50 Gauß im allgemeinen eine Verstärkung der Entladung verursacht. Dieser Effekt hatte zur Folge, daß die Ionenströme, die mit Hilfe einer Gleichspannung von etwa 10 kV der Entladung entnommen werden konnten, bei Anlegen des Magnetfeldes erheblich vergrößert wurden.

Bei den damaligen Versuchen war aufgefallen, daß bei weiterer Vergrößerung des Magnetfeldes der Effekt nicht immer proportional zur Feldstärke anwuchs; vielmehr trat unter gewissen Bedingungen eine Umkehr des Effekts, d. h. eine Abschwächung der Leuchterscheinung bei Anlegen des Feldes ein. Der Effekt schien stark vom Gasdruck abzuhängen.

Die Wirkungsweise einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung ist schon recht häufig studiert worden. Eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten sowie eine eingehende Behandlung vieler Einzelfragen hat vor kurzem M. Chenot[2] gegeben. Der Einfluß eines statischen Magnetfeldes scheint aber noch recht wenig experimentell untersucht worden zu sein[3]. Eine genauere Untersuchung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die Hochfrequenzentladung unserer Anordnung im Druckbereich von 1 bis etwa $50 \cdot 10^{-3}$ mm schien uns daher sowohl von grundsätzlichem als auch von speziellem Interesse hinsichtlich der Anwendung beim Bau einer leistungsfähigen Ionenquelle zu sein.

1. Apparatur

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden bei einer Wasserstoffentladung durchgeführt. Das Entladungsgefäß (ein 2-*l*-Kolben aus Pyrexglas) und die Gaszufuhr- und Pumpanlage sind früher schon beschrieben worden[1]; sie enthalten keine Besonderheiten. Der Gasdruck wurde mit einem McLeod-Manometer gemessen. Das statische Magnetfeld lieferten

* Auszugsweise vorgetragen auf der Gautagung der Physikal. Ges. Württemberg-Baden zu Heidelberg am 29./30. Januar 1949.

** (17b) Weil a. Rh.

[1] H. Neuert, Z. Naturforschg. **3a**, 310 [1948].

[2] M. Chenot, Ann. Physique (12) **3**, 277 [1948].

[3] H. Gutton, Ann. Physique **13**, 62 [1930]; E. Hiedemann, Ann. Physik **85**, 649 [1928].

2 Magnetspulen von 17 cm ∅ und je 13 cm Länge mit je 18 Windungen/cm. Schwingspule und Magnetfeldachse lagen horizontal. Das Magnetfeld war mit Hilfe einer Spule und eines ballistischen Galvanometers ausgemessen worden. Bei dem genannten Entladungsgefäß betrug bei einem Abstand der beiden Spulen von etwa 10 cm die Magnetfeldstärke in der Kugelmitte etwa 15 Gauß pro A Spulenstrom. Es wurden auch Versuche an einem zylindrischen Entladungsgefäß von 55 mm ∅ und 20 cm Länge durchgeführt, wobei die Zylinderachse parallel zum magnetischen Wechselfeld stand. Da die Magnetspulen hier einander wesentlich näher kamen, war die Feldstärke in der Mitte des Gefäßes auf 20 Gauß pro A Spulenstrom angestiegen.

Als charakteristische Daten der Gasentladung sind in jedem Falle der Anodengleichstrom des Senders und die Anodenspannung gemessen worden. Die hochfrequente Spitzenspannung betrug etwa 80% der Anodengleichspannung. Bei den Messungen wurden sowohl die Anodenspannung als auch die Magnetfeldstromstärke verändert. Den gemessenen Werten entsprach dann jeweils eine ganz bestimmte Belastung des Senders, die hervorgerufen war durch einen ganz bestimmten Energieentzug durch die Gasentladung. Wie schon früher beschrieben, konnte der Betrag der von der Gasentladung aufgebrauchten Energie dann auch zahlenmäßig bestimmt werden. Es wurde dazu an den ohne die Gasentladung schwingenden Sender ein Schwingkreis, bestehend aus Spule und Glühlampe, angekoppelt. Bei geeigneter Veränderung der Ankopplung konnten nun diejenigen Strom- und Spannungswerte für den Sender eingestellt werden, die sich auch bei Belastung des Senders durch die Gasentladung eingestellt hatten. Die im Hilfskreis auftretenden Schwingleistungen konnten mit Hilfe einer geeichten Photozelle aus der Helligkeit der mit Gleichstrom geeichten Glühlampe bestimmt werden. Die Eichung gestattete demnach, für jedes auftretende Zahlenpaar der Anodenstrom- und Spannungswerte die an die Gasentladung abgegebene Leistung sofort anzugeben. Die so bestimmten Werte sind eher als etwas zu klein anzusehen.

2. Versuchsergebnisse

a) Leistungsaufnahme als Funktion des Magnetfeldes. Die Senderfrequenz betrug zunächst 19 MHz. Die Abb. 1a gibt die Leistungscharakteristik für eine Entladung bei $7 \cdot 10^{-3}$ mm wieder. Als Abszisse ist die Anodenspannung, als Ordinate die von der Entladung verbrauchte Hochfrequenzleistung aufgetragen. Man sieht, daß ohne Magnetfeld die verbrauchte Leistung zunächst proportional zur Anodengleichspannung, später etwas rascher ansteigt. Ein Magnetfeld von 19.5 Gauß verursachte bereits eine wesentlich größere Leistungsaufnahme. Bei $H = 30$ Gauß ist die Leistungsaufnahme schon von geringen Anodenspannungen an größer als bei allen anderen Feldstärken. Weitere Erhöhung der Feldstärke ($H = 37.5$ und 45 Gauß) führt erst bei bestimmten Spannungen zu einer plötzlichen starken Steigerung der Leistungsaufnahme. Gelegentlich wurde sogar beobachtet, daß die Kurve den Verlauf einer negativen Charakteristik annimmt. Bei noch größeren Feldstärken nähern sich die Kurven wieder dem Fall sehr kleiner Felder.

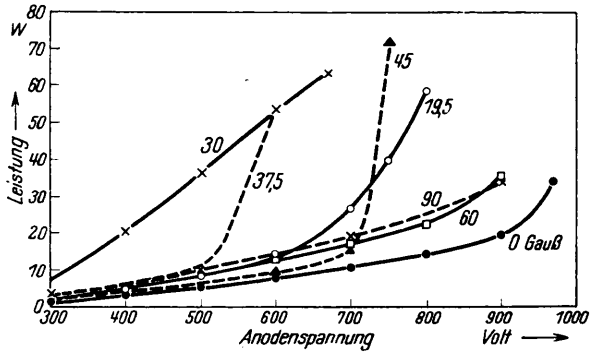


Abb. 1a. Leistungscharakteristik für kugelförmiges Gefäß. $p = 7 \times 10^{-3}$ mm; 19 MHz; Parameter: Feldstärke in Gauß.

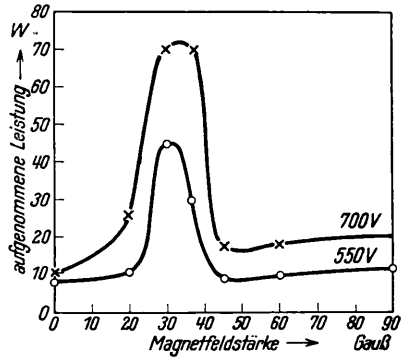


Abb. 1b. Leistungsaufnahme als Funktion des Magnetfeldes. Parameter: Anodenspannung.

Die Leuchterscheinung der Entladung war bei den Feldstärken von 30 Gauß schon bei geringen Senderspannungen sehr intensiv geworden, verglichen mit dem Leuchten ohne Magnetfeld. Bei stärkeren Feldern wurde der Unterschied zum Leuchten ohne Feld wieder schwächer. Es schien demnach eine besonders starke Wirkung des Magnetfeldes bei mäßigen Feldstärken vorzuliegen. Der Effekt tritt deutlich in Erscheinung, wenn man die Abhängigkeit der aufgenommenen Leistung als Funktion der Magnetfeldstärke für konstante Anodenspannungen aufträgt

(Abb. 1b). Es treten nun Kurven auf, die auf einen Resonanzcharakter der Erscheinung hinweisen.

b) Einfluß der Spannung am Sender. Wie schon aus Abb. 1a hervorgeht, nimmt der Effekt mit der Anodenspannung zu. Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, daß die Resonanzkurve mit zunehmender Spannung immer breiter wird. Dies geht deutlich aus den Kurven der Abb. 2 her-

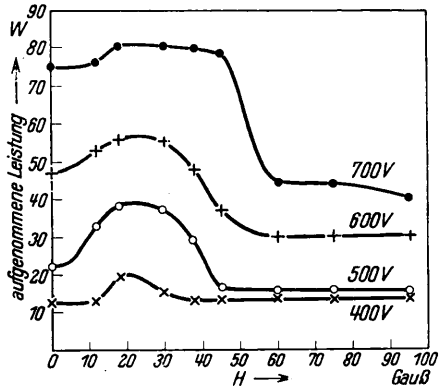


Abb. 2. Verbreiterung der Resonanzstelle mit zunehmender Anodenspannung. $p = 11 \times 10^{-3}$ mm; 13,6 MHz.

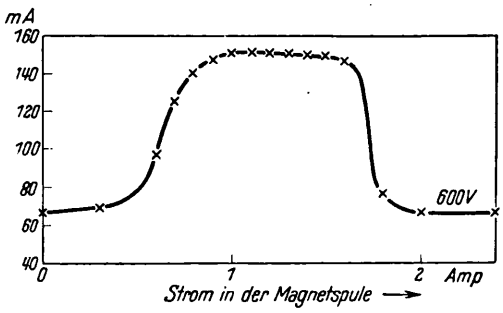


Abb. 3. Resonanzstelle für zylindrisches Gefäß. $p = 7 \times 10^{-3}$ mm; 19,4 MHz; Anodenspannung 600 V.

vor, die bei einem Gasdruck von $11 \cdot 10^{-3}$ mm und bei 13,6 MHz aufgenommen wurden. Und zwar tritt die Verbreiterung überwiegend nach der Seite der größeren Magnetfeldstärken hin auf. Das Maximum scheint, soweit man noch von einem wirklichen Maximum sprechen kann, nach größeren H hin verschoben zu sein. Abb. 3 zeigt eine sorgfältig ausgemessene Resonanzkurve bei 600 V Senderspannung und einem Druck von $7 \cdot 10^{-3}$ mm.

c) Abhängigkeit vom Gasdruck. Der Effekt hängt stark vom Gasdruck ab. Er ist bei den niedrigsten Drucken (um $1 \cdot 10^{-3}$ mm) am ausgeprägtesten. Bei steigendem Druck erscheint die Resonanzkurve etwas breiter, auch verschiebt sich das Maximum allmählich nach kleineren Feldstärken. Ferner nimmt nun die Entladung schon ohne Feld viel Energie auf. Ein zusätzliches Magnetfeld läßt die aufgenommene Energie zunächst in Form einer breiten Resonanz noch etwas ansteigen, weitere Erhöhung des Feldes

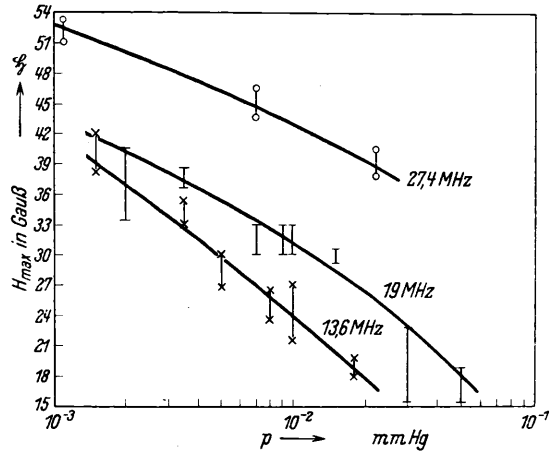


Abb. 4a. Druck- und Frequenzabhängigkeit von H_{max} für Anodenspannung 600 V. Kugelförmiges Entladungsgefäß.

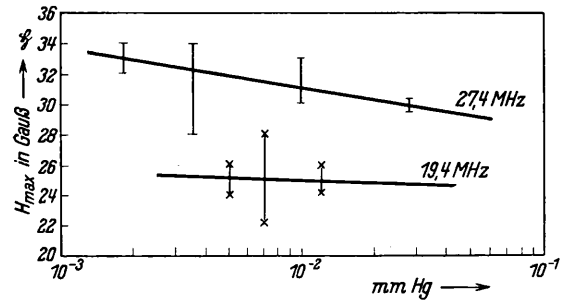


Abb. 4b. Zylindrisches Entladungsgefäß.

führt nun aber zu einer deutlichen Abschwächung der Leuchterscheinung und Verringerung der Energieaufnahme, im Vergleich zu $H = 0$. Bei noch höheren Drucken (etwa $50 \cdot 10^{-3}$ mm) hat das Magnetfeld im allgemeinen eine geringe Abschwächung der Entladung zur Folge. Bei Drucken um 10^{-1} mm ist praktisch kein Einfluß des Magnetfeldes mehr festzustellen.

d) Abhängigkeit von den Gefäßdimensionen. Nach den Untersuchungen von Gill und v. Engel[4] sind die Gefäßdimensionen und die Glasart für die Zündung und die Aufrecht-

[4] E. W. Gill u. A. v. Engel, Proc. Roy. Soc. [London] **192**, 446 [1948].

erhaltung der hochfrequenten Gasentladung von wesentlicher Bedeutung. Es wurden daher einige Versuche mit einem zylindrischen Gefäß von 20 cm Länge und 5,5 cm ∅ unternommen. Der beschriebene Effekt trat auch in diesem Falle auf. Die Maxima liegen hier aber durchweg bei kleineren Feldstärken als bei der Kugel (vgl. Abb. 4). Auch erschienen die Resonanzkurven im allgemeinen etwas schmäler.

e) Abhängigkeit von der Senderfrequenz. Die Lage der Maxima war eindeutig von der Senderfrequenz abhängig. Bei höheren Frequenzen traten die Maxima in allen Druckbereichen erst bei höheren Magnetfeldstärken H_{max} auf. Gelegentlich wurden auch mehrere Maxima beobachtet. In Abb. 4 ist H_{max} in Abhängigkeit vom Druck und von der Senderfrequenz für den Fall des Kugel- als auch des zylindrischen Gefäßes zusammengestellt.

3. Diskussion

Durch die hier verwandte Versuchsanordnung ist die Bewegung der Elektronen im Plasma durch ein hochfrequentes Wechselfeld mit rot $E \neq 0$ bestimmt. Die Elektronen bewegen sich auf kreis- oder cykloidenähnlichen Bahnen, die in der Ebene der Spule liegen. Das Feld ist zunächst quellenfrei; es sind keine nennenswerten Raumladungen vorhanden. Die entstehenden Ionen sind zu träge, um auf das Wechselfeld in stärkerem Maße anzusprechen. Es ist also vorläufig ausreichend, sich mit der Bewegung der Elektronen zu befassen. Die Elektronen legen in einer halben Periode einige cm Weg zurück. Gleichzeitig führen sie auch eine gewisse Temperaturbewegung aus. Sie werden, da die mittlere freie Weglänge bei den vorhandenen Drucken durchaus von der Größe der Gefäßdimensionen oder sogar größer ist, häufig zur Gefäßwand kommen, wo sie durch Sekundärelektronenemission neue Elektronen erzeugen können.

Legt man ein statisches Magnetfeld an, dessen Feldlinien parallel zur Ebene der Schwingspule liegen, dann erfahren die Elektronen, wenn sie nicht gerade parallel zu den magnetischen Feldlinien fliegen, beträchtliche Ablenkungen aus der bisherigen Bahn, indem sie versuchen, sich gemäß der Larmor-Frequenz $f_L = \frac{eH}{2\pi mc} = 2{,}8 \cdot 10^6 H\,\mathrm{sec}^{-1}$ (H in Gauß) auf Spiralbahnen um die ursprüngliche Bahn zu bewegen. Die Elektronen sind aber immer nur für einen Teil der Bahn, im Mittel während der Hälfte ihres Weges pro halbe Schwingungsdauer der Wirkung des Magnetfeldes ausgesetzt. Die Feldumlaufzeit ist in unserem Falle von etwa 20 MHz Senderfrequenz gleich $5 \cdot 10^{-8}$ sec; die halbe Bahn wird also in $1{,}25 \cdot 10^{-8}$ sec zurückgelegt. Würden sich die Elektronen auf Larmor-Kreisbahnen (gemäß der oben angegebenen Larmor-Frequenz) bewegen, so wäre z. B. bei 30 Gauß die Umlaufzeit auch gerade $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec. Das Elektron könnte demnach dann gerade ungefähr eine Umdrehung um seine ursprüngliche Bahn machen. Die Bahnen der Elektronen sind also bei Magnetfeldern dieser Stärke besonders stark gewunden und ungeordnet. Bei stärkeren Magnetfeldern werden die Elektronen durch die häufigere Drehung um die ursprüngliche Bahn mehr auf ihrer eigentlichen Bahn gehalten.

Die Kurven der Abb. 1—3 zeigen, daß es einen gewissen Magnetfeldbereich gibt, bei dem die Gasentladung besonders viel Energie aufnimmt. Es ist naheliegend zu vermuten, daß man es hier mit einem Schwingungszustand des Plasmas zu tun hat. Die Theorie des Plasmas zeigt nun[5], daß z. B. das Auftreten von Raumladungen die Ausbildung von Schwingungszuständen im Plasma begünstigt. Es könnte z. B. eine erhöhte Elektronennachlieferung von der Wand solche Raumladungen hervorrufen. Ohne zunächst die Frage zu entscheiden, ob in dem hier vorliegenden Falle hierdurch Plasmaschwingungen angeregt werden, kann man sagen, daß in jedem Falle die Eigenschwingung der Elektronen gegeben sein wird durch die Beziehung $\omega_0^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m}$, wobei n_0 die Elektronenkonzentration pro cm³ ist. Ohne Magnetfeld haben die Senderfrequenz f und die Elektronenkonzentration n zunächst Zahlenwerte, die die Resonanzbedingung der Eigenschwingung noch nicht erfüllen. Wir wollen nun als die Hauptaufgabe des Magnetfeldes diejenige ansehen, daß es unter geeigneten Bedingungen die Entladung so beeinflußt, daß schließlich gerade so viele Elektronen vorhanden sind, daß die zur Resonanz optimale Elektronenkonzentration erreicht wird. Betrachtet man die Laufzeiten für eine Larmor-Umdrehung gerade für die der Resonanzstelle entsprechenden Magnetfelder, so findet man, wie

[5] R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebn. exakt. Naturwiss. **18** [1938].

oben gezeigt wurde, daß diese recht gut gerade mit der für etwa eine halbe Bahn benötigten übereinstimmen. In diesem Falle ist das Auftreten eines Schwingungszustandes recht wahrscheinlich.

Nach den obigen Überlegungen ist es wesentlich, daß die Elektronen auf ihren durch das Senderfeld bedingten Bahnen durch das Magnetfeld *nicht* gleichmäßig geführt werden. Liegt das Magnetfeld nun etwa so, daß seine Feldlinien parallel zu den magnetischen Kraftlinien des Wechselfeldes, also *immer* senkrecht zu den Geschwindigkeiten der Elektronen liegen, so werden die Elektronen auf spiralähnlichen Bahnen geführt. Die Möglichkeit, daß die Elektronen dabei z. B. zur Glaswand gelangen, sind viel geringer. Es war nun die Frage, ob auch in diesem Falle ein Schwingungszustand des Plasmas möglich ist. Um dies zu entscheiden, wurde die Magnetspule senkrecht zur vorherigen Lage gestellt. Es konnte in diesem Falle bei den verwendeten Magnetfeldstärken nur eine geringe Aufhellung der Entladung festgestellt werden.

Es ist nun wahrscheinlich, daß der einheitlich schwingende Bereich gerade etwa den Gefäßdimensionen entspricht. Dann muß sich innerhalb des Gefäßes auch eine Feldverteilung mit ausgeprägten Maxima oder Minima einstellen. Um dies zu überprüfen, wurde zunächst im Mittelpunkt des Kugelgefäßes ein kleiner Empfangskreis, bestehend aus wenigen Windungen von etwa 1 cm² Fläche und einem Glühlämpchen, angebracht. Bei normalem Betrieb des Senders (Anodenspannung < 500 Volt) und der Gasentladung leuchtete das Glühlämpchen, wie erwartet, auf. Wurde nun der Resonanzfall des statischen Magnetfeldes eingestellt, so löschte das Lämpchen vollkommen aus. Eine Veränderung des Magnetfeldes nach kleineren oder größeren Werten hin brachte das Lämpchen wieder zum Aufleuchten. Ähnliche Beobachtungen wurden an einem in der Achse des zylindrischen Gefäßes angebrachten Lämpchen gemacht. Es schien nach diesen Vorversuchen lohnend, die Feldverteilung des elektrischen oder des magnetischen Wechselfeldes zu untersuchen.

4. Rückwirkung der Resonanzschwingung auf den Sender

Wenn es sich bei den bisher geschilderten Erscheinungen wirklich um Schwingungszustände handelt, so muß sich die erhebliche Energieaufnahme im Resonanzfall in einer starken Rückwirkung auf den Sender äußern. Man würde für diesen Fall eine beträchtliche Verstimmung des Senders erwarten. Um dies zu überprüfen, wurde mit einem Frequenzmesser mit einer Meßgenauigkeit von etwa 10 kHz die Frequenz des Senders bei Änderung des Magnetfeldes und konstanter

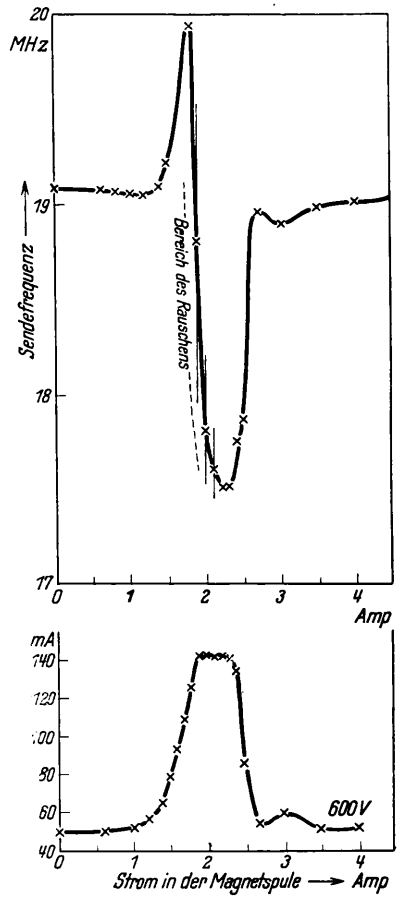


Abb. 5. Verstimmung des Senders im Resonanzbereich. $p = 8 \times 10^{-4}$ mm; $\nu_0 = 19{,}08$ MHz; Anodenspannung 600 V.

Anodenspannung gemessen. Gleichzeitig wurde die Leistungscharakteristik aufgenommen. Es zeigte sich, daß für den Resonanzfall eine starke Verstimmung des Senders auftrat. Ein typisches Beispiel solcher Frequenzänderungen zeigt die Abb. 5. Im ansteigenden Teil der Resonanzkurve steigt auch die Senderfrequenz zunächst steil an und erreicht einen maximalen Wert noch vor dem Zustand maximaler Leistungsaufnahme durch die Entladung. Die Frequenzkurve fällt dann sehr rasch auf ein Minimum ab. Das Plateau der maxi-

malen Leistungsaufnahme liegt zwischen diesen beiden Extremwerten. Schließlich nimmt die Frequenz wieder den Normalwert an.

Das Ausmaß der Verstimmung ist stark vom Druck abhängig. Sie ist bei den geringen Drucken (um $1 \cdot 10^{-3}$ mm) am ausgeprägtesten und beträgt dort 1—2 MHz. Bei steigendem Druck nimmt die Größe der Verstimmung ab; sie beträgt z. B. bei $22 \cdot 10^{-3}$ mm nur noch 0,1 MHz.

Bei mittleren und höheren Drucken war die Verstimmung in Abhängigkeit vom Magnetfeld für jeden Meßpunkt wohl definiert, auch in der Nähe der Resonanzstelle. Bei den niedrigen Drukken dagegen waren die Frequenzen beim Resonanzpunkt zwischen den beiden Extremwerten der Verstimmung kaum mehr genau zu bestimmen. Es trat dort über einen großen Frequenzbereich ein intensives Rauschen auf, wie es in Abb. 5 angedeutet ist.

Die beiden Extremwerte weisen darauf hin, daß im Resonanzgebiet zusätzliche Induktionsströme zum Spulenstrom auftreten. Und zwar würde das Frequenzmaximum einer Verringerung der Spuleninduktivität, das Frequenzminimum einer Vergrößerung derselben entsprechen. Aus den maximalen Verstimmungen lassen sich gemäß der Beziehung $dL = -\frac{2\,df}{f} L$ (L = Spuleninduktivität $\sim 1{,}2\ \mu$Hy) die zusätzlichen Induktivitäten bestimmen. Für den Fall der Abb. 5 ergibt sich dL' zu etwa $-0{,}1\ \mu$Hy und dL'' zu etwa $+0{,}2\ \mu$Hy. Diese Induktivitäten sind unter Vernachlässigung des Ohmschen Widerstandes und für eine Schwingspannung von 500 V äquivalent einem Ringstrom $I_s' \sim 40$ A, bzw. $I_s'' \sim 80$ A.

5. Messung der Feldverteilung in der Entladung

Um einige Aufklärung über die eigenartige Feldverteilung in der Entladung zu bekommen, wurde eine Drahtschleife von etwa 2 mm² Fläche in das Innere des Entladungsgefäßes eingeführt. Die Schleife lag in der Ebene der Schwingspule. Es wurde also jeweils das magnetische Wechselfeld gemessen. Die Zuleitungen zur Schleife führten durch einen am Entladungsgefäß angebrachten Schliff, durch dessen Drehung das Feld von der Mitte des Gefäßes bis zum Rande hin abgetastet werden konnte.

Der in der Schleife induzierte Wechselstrom wurde mit einem Germanium-Detektor gleichgerichtet, dessen Charakteristik annähernd quadratisch verlief, so daß die in den Abb. 6—9 aufgezeichneten Detektorströme ungefähr der Energie des magnetischen Hochfrequenzfeldes proportional sind.

Es zeigte sich, daß die Feldverhältnisse im Zylindergefäß übersichtlicher waren als im Kugelgefäß. Zunächst wurde die Abhängigkeit des Detektorstromes von der Feldstärke des statischen Magnetfeldes am Rande des Zylinders gemessen bei konstant gehaltener Anodenspannung des Senders. Wie Abb. 6 zeigt, nimmt der Detektorstrom nach der Resonanzstelle hin sowohl von der Seite der größeren als auch der kleineren Magnetfeldstärke her stark ab und zeigt ein ausgeprägtes Minimum in der Resonanz. Offenbar

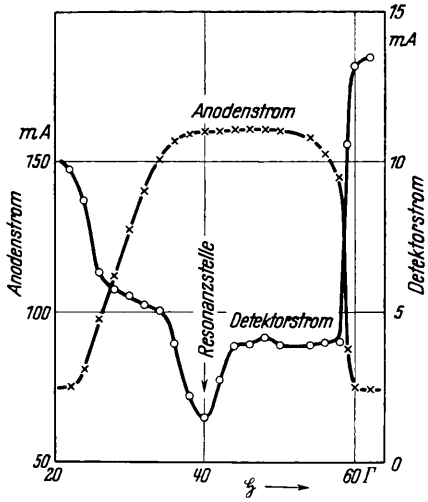


Abb. 6. Detektorstrom am Rande des zylindrischen Entladungsgefäßes als Funktion des Magnetfeldes. 600 V; 28,6 MHz; $1—2 \times 10^{-3}$ mm (H_2).

kann durch diese Messung die Resonanzstelle besonders scharf bestimmt werden. Hierdurch ist auch die oben beschriebene Erscheinung des Auslöschens des Lämpchens ohne weiteres verständlich. In der Resonanz wird die Feldstärke zu klein, um das verhältnismäßig unempfindliche Lämpchen noch zum Leuchten zu bringen.

Mit dem Detektorstrom ist in Abb. 6 auch der gleichzeitig gemessene Anodenstrom eingetragen. Die Kurven des Detektorstroms sind wieder bei geringen Drucken (um $1 \cdot 10^{-3}$ mm) am ausgeprägtesten. Mißt man dieselbe Abhängigkeit statt am Rande im Innern, etwa in der Achse des Zylinders, so erhält man Kurven ähnlicher Art. Es schien nun wesentlich, das Verhältnis der Feldstärken vom Rand zur Mitte bei jeweils konstanter Anodenspannung und konstantem Magnetfeld auszumessen. Die Feldverteilung ohne Entladung ist im Zylinder praktisch über den ganzen

Querschnitt konstant, wie Abb. 7a zeigt. Mit Entladung, aber ohne die Verstärkung durch das statische Feld, ist die Feldstärke in der Gefäßmitte ein wenig größer als am Rand (Abb. 7b). Im Resonanzbereich ist die Feldstärkenerhöhung in der Mitte recht deutlich. Die Form der Kurve

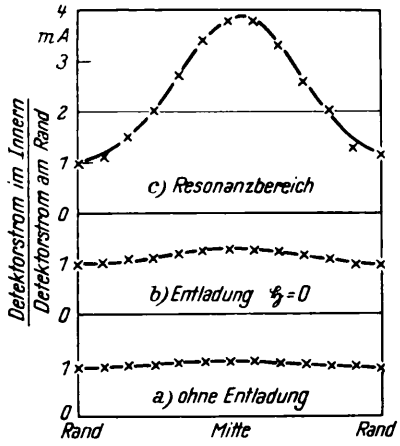


Abb. 7. Detektorstrom im Innern des zylindrischen Entladungsgefäßes. $1—2\times10^{-3}$ mm (H_2); 600 V; 28 MHz.

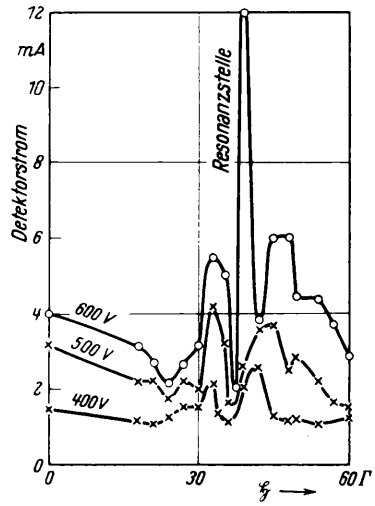


Abb. 8. Detektorstrom in der Kugelmitte als Funktion des Magnetfeldes. 18 MHz; 1×10^{-3} mm (H_2).

läßt sich so deuten, daß in den dem steilen Anstieg der Kurve entsprechenden Bezirken des Entladungsgefäßes starke Ringströme fließen, wie dies auch schon aus den Kurven über die Verstimmung des Senders geschlossen werden konnte.

Im Falle der Kugel waren die gemessenen Kurven für den Detektorstrom weit weniger übersichtlich. Der Detektorstrom wies sowohl in der Kugelmitte als auch am Rand oder einer Zwischenstelle bei Veränderung des statischen Feldes mehrere Minima und Maxima auf. In der Resonanzstelle war das Minimum ähnlich dem Zylinderfall am ausgeprägtesten, solange man geringe oder mittlere Senderspannungen verwendete. Bei höheren Spannungen trat dann plötzlich in der Resonanzstelle ein ganz scharfes Maximum der Energie des magnetischen Hochfrequenzfeldes auf. Abb. 8 zeigt die Verhältnisse für mehrere Senderspannungen. Bei den niedrigsten Drucken ($<10^{-3}$ mm) waren die Spitzen außerordentlich scharf und so

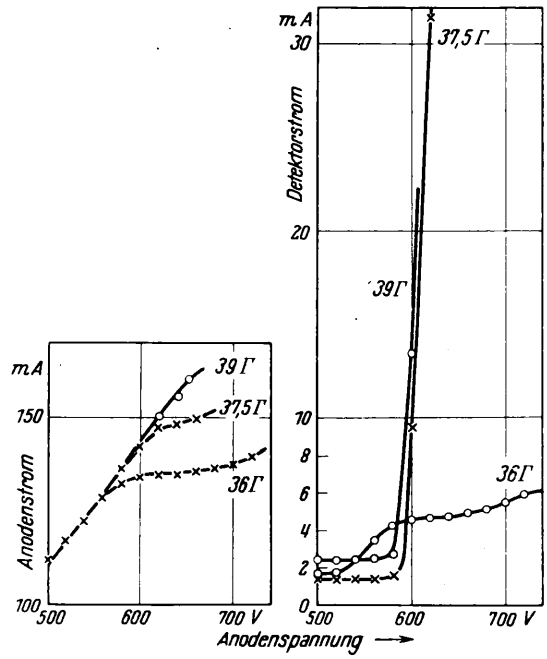


Abb. 9. Leistungscharakteristik der Kugelmitte im Resonanzbereich. $p\sim8\times10^{-4}$ mm (H_2); $f=18$ MHz.

intensiv, daß sie mit dem verwendeten Germanium-Gleichrichter nicht mehr erfaßt werden konnten. Abb. 9 zeigt für den Fall der Kugelmitte, wie plötzlich diese Spitze z. B. als Funktion der Senderspannung auftritt, und wie scharf die Resonanzstelle als Funktion des Magnetfeldes zum Ausdruck kommt.

Die obigen Messungen scheinen darauf hinzuweisen, daß es unter dem Einfluß des statischen Magnetfeldes zur Ausbildung stehender Wellen kommt. Eine Theorie stehender Wellen in abgeschlossenen Gefäßen hat z. B. Linder[6] gegeben, der neben den Schwankungen der Elektronendichte noch den Elektronendruck berücksichtigt. Nach Linder ist die Ausbreitungsgeschwin-

[6] E. Linder, Physic. Rev. **49**, 753 [1936].

digkeit v *ebener* Wellen mit der Frequenz ν $v = \sqrt{\frac{k T_e \nu^2}{m(\nu^2 - \nu_0^2)}}$, wobei ν_0 der schon in Abschn. 1 genannten Elektronenkonzentration gemäß $\nu_0^2 = \frac{n_0 e^2}{\pi m}$ entspricht; T_e ist die Temperatur des Elektronengases. Für Werte von ν_0, die sich nur noch wenig von ν (in unserem Falle = Senderfrequenz) unterscheiden, nimmt v rasch extreme Werte an. $\nu_0 \to \nu$ bedeutet nun, daß sich die Elektronen schließlich in gleicher Phase bewegen. Dies könnte in unserem Falle eine Erklärung für die gemäß den obigen experimentellen Befunden bereits vermuteten starken Ringströme darstellen. Die Lindersche Theorie müßte dann allerdings noch für den Fall des hier benutzten Rotationsfeldes ausgebaut und hinsichtlich des Einflusses eines überlagerten statischen Magnetfeldes ergänzt werden. Die Durchrechnung dieser Aufgabe stößt aber auf beträchtliche mathematische Schwierigkeiten.

Schließlich kann man noch aus der schon mehrfach genannten Formel $\nu_0^2 = \frac{n_0 e^2}{\pi m}$ die zur Resonanz notwendige Elektronenkonzentration errechnen. Für eine mittlere Frequenz von 19 MHz wird $n_0 = 4.4 \cdot 10^6/\mathrm{cm}^3$.

* Anm. b. d. Korr.: Der experimentelle Befund der starken Abhängigkeit der magnetischen Wechselfeldstärke in der Gasentladung von Anodenspannung und statischem Magnetfeld legte in erster Linie die Deutung des gefundenen Effektes als eine von der Elektronenkonzentration stark abhängige Plasmaschwingung nahe. Es besteht jedoch offensichtlich eine Analogie hinsichtlich Versuchsanordnung (statisches Magnetfeld senkrecht zum magnetischen Wechselfeld) und Phänomenologie (Resonanz in der Leistungsaufnahme) mit Versuchen der Bestimmung der ferro- und paramagnetischen Erscheinungen fester oder flüssiger Körper bei hohen Frequenzen[7]. Es ist daher durchaus möglich, daß die beschriebenen Erscheinungen ähnlich wie diese Versuche erklärt werden können. Es sei dabei noch darauf hingewiesen, daß die Versuchsanordnung zunächst zum Zwecke der Steigerung der Leistungsfähigkeit der Hochfrequenzionenquelle getroffen wurde und nicht speziell zur Klärung der Frage des Auftretens von Plasmaschwingungen oder von Resonanzerscheinungen bei in Gasentladungen induzierten magnetischen Momenten hinsichtlich eines statischen äußeren magnetischen Feldes. Es ist durchaus möglich, daß beide Effekte unter gegenseitiger Beeinflussung auftreten.

[7] J. H. E. Griffiths, Nature [London] **158**, 670 [1946]; H. C. Torrey, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. **69**, 680 [1946]; Ch. Kittel, ebenda **73**, 155 [1948]; F. Bloch, W. W. Hansen u. M. Packard, ebenda **70**, 474 [1946].

Untersuchungen an Funkenschallwellen mit Hilfe von Röntgenblitzen

Von Werner Schaaffs

Aus dem Physik.-techn. Laboratorium des WWM der Siemens & Halske AG

(Z. Naturforschg. **4a**, 463—472 [1949]; eingegangen am 1. November 1948)

Durchleuchtet man mit Hilfe von Röntgenblitzen einen elektrischen Funken in einer dielektrischen Flüssigkeit, z. B. Trichloräthylen, im Augenblick des Durchschlags, so nimmt man nur einen feinen verschwommenen Funkenkanal ohne Ausstrahlung von Schallenergie wahr. Erst einige Zeit später beginnt sich der Durchschlag deutlich in einen zentralen Entladungsraum und einen ihn ringförmig umgebenden Verdichtungsraum aufzuspalten. Dann läuft in etwa 10^{-6} sec explosionsartig eine Schallwelle mit etwa 10 km/sec Geschwindigkeit unter dynamischen Drucken zwischen 10^4 und 10^5 kp/cm² ab, die aber rasch wieder an Geschwindigkeit verliert. Der sich dabei ausdehnende Entladungsraum sendet fortwährend in die schon vorverdichtete Umgebung schnelle Schallwellen aus, die den Verdichtungsraum erfüllen und die charakteristische Ausprägung der Funkenschallbilder unter mittleren Dichtesteigerungen um + 30% und unter dynamischen Drucken um 10^4 kp/cm² verursachen. Nach etwa 50 Mikrosekunden ist die Schallgeschwindigkeit wieder auf ihren konstanten Normalwert von 1050 m/sec abgefallen.

Die Funkenschallbilder sind nicht nur von dem Zeitmoment ihrer Aufnahme und der jeweiligen Entladungsstromstärke, sondern auch von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, in der die Schallwellen laufen, abhängig. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Verdichtungsraumes nimmt mit abnehmender Schichtdicke schneller als die Ausdehnungsgeschwindigkeit des zugehörigen Entladungsraumes ab. Dadurch kommt in sehr dünnen Schichten eine außerordentlich starke Kompression der Materie zustande, die sich, wie an verschiedenen Flüssigkeiten gezeigt wird, in einer Verdoppelung und Verdreifachung der Dichte und damit einer beträchtlich erhöhten Röntgenstrahlabsorption bemerkbar macht. Der Verdichtung ist aber dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit abnehmendem Elektrodenabstand der Durchschlag nicht mehr durch einen Hauptkanal, sondern durch viele zusätzliche kleine Funkenkanäle vor sich geht.

digkeit v *ebener* Wellen mit der Frequenz ν $v = \sqrt{\frac{k T_e \nu^2}{m(\nu^2 - \nu_0^2)}}$, wobei ν_0 der schon in Abschn. 1 genannten Elektronenkonzentration gemäß $\nu_0^2 = \frac{n_0 e^2}{\pi m}$ entspricht; T_e ist die Temperatur des Elektronengases. Für Werte von ν_0, die sich nur noch wenig von ν (in unserem Falle = Senderfrequenz) unterscheiden, nimmt v rasch extreme Werte an. $\nu_0 \to \nu$ bedeutet nun, daß sich die Elektronen schließlich in gleicher Phase bewegen. Dies könnte in unserem Falle eine Erklärung für die gemäß den obigen experimentellen Befunden bereits vermuteten starken Ringströme darstellen. Die Lindersche Theorie müßte dann allerdings noch für den Fall des hier benutzten Rotationsfeldes ausgebaut und hinsichtlich des Einflusses eines überlagerten statischen Magnetfeldes ergänzt werden. Die Durchrechnung dieser Aufgabe stößt aber auf beträchtliche mathematische Schwierigkeiten.

Schließlich kann man noch aus der schon mehrfach genannten Formel $\nu_0^2 = \frac{n_0 e^2}{\pi m}$ die zur Resonanz notwendige Elektronenkonzentration errechnen. Für eine mittlere Frequenz von 19 MHz wird $n_0 = 4.4 \cdot 10^6/\mathrm{cm}^3$.

* Anm. b. d. Korr.: Der experimentelle Befund der starken Abhängigkeit der magnetischen Wechselfeldstärke in der Gasentladung von Anodenspannung und statischem Magnetfeld legte in erster Linie die Deutung des gefundenen Effektes als eine von der Elektronenkonzentration stark abhängige Plasmaschwingung nahe. Es besteht jedoch offensichtlich eine Analogie hinsichtlich Versuchsanordnung (statisches Magnetfeld senkrecht zum magnetischen Wechselfeld) und Phänomenologie (Resonanz in der Leistungsaufnahme) mit Versuchen der Bestimmung der ferro- und paramagnetischen Erscheinungen fester oder flüssiger Körper bei hohen Frequenzen[7]. Es ist daher durchaus möglich, daß die beschriebenen Erscheinungen ähnlich wie diese Versuche erklärt werden können. Es sei dabei noch darauf hingewiesen, daß die Versuchsanordnung zunächst zum Zwecke der Steigerung der Leistungsfähigkeit der Hochfrequenzionenquelle getroffen wurde und nicht speziell zur Klärung der Frage des Auftretens von Plasmaschwingungen oder von Resonanzerscheinungen bei in Gasentladungen induzierten magnetischen Momenten hinsichtlich eines statischen äußeren magnetischen Feldes. Es ist durchaus möglich, daß beide Effekte unter gegenseitiger Beeinflussung auftreten.

[7] J. H. E. Griffiths, Nature [London] **158**, 670 [1946]; H. C. Torrey, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. **69**, 680 [1946]; Ch. Kittel, ebenda **73**, 155 [1948]; F. Bloch, W. W. Hansen u. M. Packard, ebenda **70**, 474 [1946].

Untersuchungen an Funkenschallwellen mit Hilfe von Röntgenblitzen

Von Werner Schaaffs

Aus dem Physik.-techn. Laboratorium des WWM der Siemens & Halske AG

(Z. Naturforschg. **4a**, 463—472 [1949]; eingegangen am 1. November 1948)

Durchleuchtet man mit Hilfe von Röntgenblitzen einen elektrischen Funken in einer dielektrischen Flüssigkeit, z. B. Trichloräthylen, im Augenblick des Durchschlags, so nimmt man nur einen feinen verschwommenen Funkenkanal ohne Ausstrahlung von Schallenergie wahr. Erst einige Zeit später beginnt sich der Durchschlag deutlich in einen zentralen Entladungsraum und einen ihn ringförmig umgebenden Verdichtungsraum aufzuspalten. Dann läuft in etwa 10^{-6} sec explosionsartig eine Schallwelle mit etwa 10 km/sec Geschwindigkeit unter dynamischen Drucken zwischen 10^4 und 10^5 kp/cm² ab, die aber rasch wieder an Geschwindigkeit verliert. Der sich dabei ausdehnende Entladungsraum sendet fortwährend in die schon vorverdichtete Umgebung schnelle Schallwellen aus, die den Verdichtungsraum erfüllen und die charakteristische Ausprägung der Funkenschallbilder unter mittleren Dichtesteigerungen um + 30% und unter dynamischen Drucken um 10^4 kp/cm² verursachen. Nach etwa 50 Mikrosekunden ist die Schallgeschwindigkeit wieder auf ihren konstanten Normalwert von 1050 m/sec abgefallen.

Die Funkenschallbilder sind nicht nur von dem Zeitmoment ihrer Aufnahme und der jeweiligen Entladungsstromstärke, sondern auch von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, in der die Schallwellen laufen, abhängig. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Verdichtungsraumes nimmt mit abnehmender Schichtdicke schneller als die Ausdehnungsgeschwindigkeit des zugehörigen Entladungsraumes ab. Dadurch kommt in sehr dünnen Schichten eine außerordentlich starke Kompression der Materie zustande, die sich, wie an verschiedenen Flüssigkeiten gezeigt wird, in einer Verdoppelung und Verdreifachung der Dichte und damit einer beträchtlich erhöhten Röntgenstrahlabsorption bemerkbar macht. Der Verdichtung ist aber dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit abnehmendem Elektrodenabstand der Durchschlag nicht mehr durch einen Hauptkanal, sondern durch viele zusätzliche kleine Funkenkanäle vor sich geht.

Wenn man einen Funkendurchschlag durch ein flüssiges Dielektrikum mit Hilfe eines Röntgenblitzes parallel zur Funkenbahn durchleuchtet, so beobachtet man einen zentralen Gasentladungsraum E, der von einem Verdichtungsraum D ringförmig umgeben wird[1]. Im Verdichtungsraum, der sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitet, erfährt die Materie eine so starke Kompression, daß die damit verbundene Schwächung der Röntgenstrahlung die photographische Aufnahme und Auswertung der Erscheinung ermöglicht (Abb. 1). Diese Erscheinung soll im Hinblick auf folgende spezielle Fragestellungen näher behandelt werden:

1. Wie sieht der Entladungsraum im Augenblick des elektrischen Durchschlags, also nach etwa 10^{-7} sec, aus?
2. Wie verändert sich in einem gegebenen Zeitmoment nach dem Durchschlag das Erscheinungsbild des Effekts bei Veränderung des Elektrodenabstandes?
3. Mit welcher Geschwindigkeit laufen bei gegebenem Elektrodenabstand die Funkenschallwellen[2] ab? Besteht für bestimmte Zeitspannen nach dem Durchschlag eine starke Dispersion der Schallgeschwindigkeit?
4. Welche Verdichtungen der Materie können bei gegebener Entladungsstärke erzielt werden, und wie groß sind die zugehörigen dynamischen Drucke?
5. Welche Fehlerquellen müssen bei der Auswertung der Aufnahmen berücksichtigt werden?

I. Experimentelles

1. Apparat zur Messung des Entladungsraumes im Augenblick des Durchschlags

Um den elektrischen Durchschlag im ersten Moment sichtbar zu machen, muß die Zeitverzögerung zwischen elektrischem Durchschlag und Röntgenblitz von der Größenordnung der Dauer des letzteren sein, also etwa 10^{-7} sec betragen. Abb. 2 zeigt das Schema der Versuchsanordnung. In dem 2-poligen, dauernd evakuierten Röntgenblitzrohr RB steht der kegelförmigen, von dem Isolator I getragenen Wolframanode A eine plattenförmige Stahlkathode K gegenüber. Die Röntgenstrahlung tritt durch ein dünnes Aluminiumfenster ö aus, durchsetzt in einiger Entfernung die zwischen den beiden 2 mm starken gewölbten Aluminiumelektroden e_1 und e_2 (Krümmungsradius 130 mm) befindliche Flüssigkeitsschicht aus Trichloräthylen und gelangt dann auf die photographische Platte P. Versuchsflüssigkeit, Blitzröhre und Kugelfunkenstrecke F sind in Reihe geschaltet. Der Kondensator C wird über einen Vorwiderstand auf Hochspannung aufgeladen, bis die Anordnung nach Maßgabe der Einstellung von F durch Überschlag zündet und sich der Kondensator momentan entlädt.

[1] W. Schaaffs u. F. Trendelenburg, Z. Naturforschg. **3a**, 656—668 [1948]. Im folgenden stets mit „S. u. T." zitiert.

[2] Wir gebrauchen das Wort „Funkenschallwellen" an Stelle von „Knallwellen", um der Eigenart ihrer Entstehung Rechnung zu tragen.

2. Das Versuchsgefäß zur Erzeugung von Funkenschallbildern

Die Röntgenblitzrohranlage zur Durchleuchtung von Funkenschallwellen in einem einstellbaren Zeitmoment ist in S. u. T. (Abschn. II) beschrieben worden. Da die Ausdehnung der Funkenschallbilder stark vom jeweiligen Elektrodenabstand bzw. von der örtlichen Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängt, wurde das Versuchsgefäß, mit dem die Messungen vorgenommen wurden, verbessert; Abb. 3 zeigt einen Querschnitt. I ist ein Isolierkörper aus Igelit; T ein eiserner Hohlkörper, der durch drei gleichmäßig über den Umfang verteilte Schrauben s in der Höhe verstellbar ist und die obere, in einem mittleren Bereich flache Aluminiumelektrode e_2 trägt. Die untere Elektrode e_1 kann gewölbt sein, um den elektrischen Durchschlag möglichst in der Mitte der Versuchsflüssigkeit zu erzwingen. Wenn aber flache, feste Körper zur Untersuchung in die Flüssigkeit gebracht werden, so erweist sich eine ebene Elektrode e_1 als zweckmäßiger. Legt man großen Wert auf eine Steigerung der Bildkontraste, so kann man die Elektroden aus gewölbten Pertinaxplatten, die mit dünnem Aluminiumblech überzogen werden, anfertigen. Der Ort des elektrischen Durchschlags läßt sich meist nicht festlegen und ist nicht mit dem kleinsten Elektrodenabstand identisch. Die Folge ist, daß die Funkenschallbilder meist nicht genau kreissymmetrisch ausgebildet sind. Diese Unsymmetrie muß bei ihrer Auswertung, z. B. bei der Berechnung der Verdichtungen, beachtet werden.

3. Kurzzeitmessungen mit der Röntgenblitzröhre

Zur Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Funkenschallwellen sind Kurzzeitmessungen erforderlich. Wie die Auslösung eines Röntgenblitzes durch den zu untersuchenden Vorgang gesteuert wird, ist in S. u. T. beschrieben worden. Für die gesamte Zeitverzögerung zwischen dem Funkendurchschlag im Versuchsgefäß und dem ihn durchleuchtenden Röntgenblitz sind die Zeitkonstante des Stromtorkreises und die Teilverzögerungen an der einstellbaren Verzögerungsfunkenstrecke und an der Zündelektrode der Blitzröhre maßgebend. Die letztere ist für die Erfassung jener kleinen Zeitmomente, in denen die Funkenschallwellen ihre größte Geschwindigkeit haben, von größter Wichtigkeit; sie hängt von der

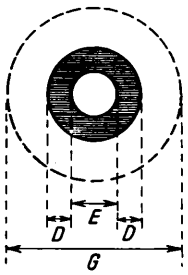


Abb. 1

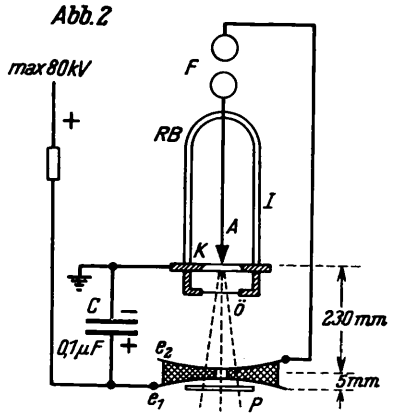


Abb. 2

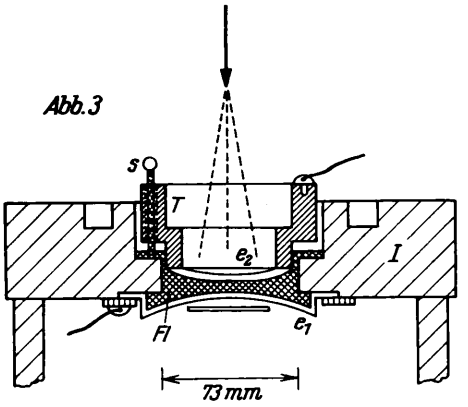


Abb. 3

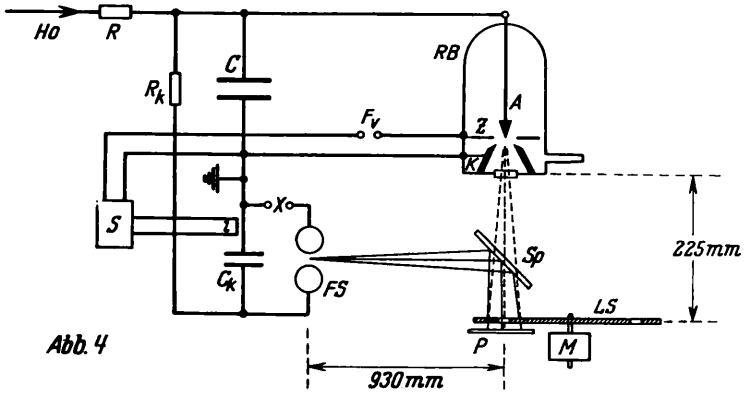


Abb. 4

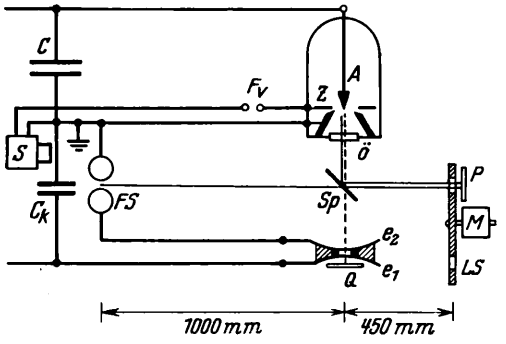


Abb. 5

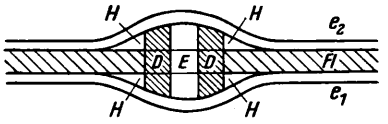


Abb. 6

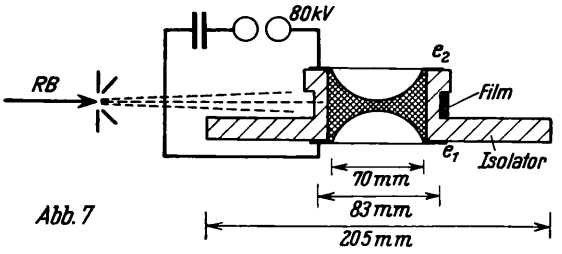


Abb. 7

Abb. 1. Schema eines Funkenschallbildes. Der Entladungsraum E wird vom Verdichtungsraum D ringförmig umgeben. G ist der von den Röntgenblitzen durchleuchtete Bereich.

Abb. 2. Schema der Versuchsanordnung zur Röntgendurchleuchtung von Funkenstrecken im Augenblick des elektrischen Durchschlags.

Abb. 3. Querschnitt durch das Versuchsgefäß zur Erzeugung von Funkenschallbildern.

Abb. 4. Messung der Abhängigkeit der Zeitverzögerung t von der Verzögerungsfunkenstrecke F_V in der Röntgenblitz-Meßapparatur.

Abb. 5. Gleichzeitige Photographie eines Funkenschallbildes auf der Platte Q mit Röntgenblitz und der zugehörigen Zeit t auf der Platte P mit 2 Lichtblitzen.

Abb. 6. Schema zum Problem der möglichen Deformation der Elektroden unter dem Einfluß des Entladungsdruckes.

Abb. 7. Versuchsanordnung zur Durchleuchtung des Elektrodensystems und des Funkens senkrecht zur Funkenbahn.

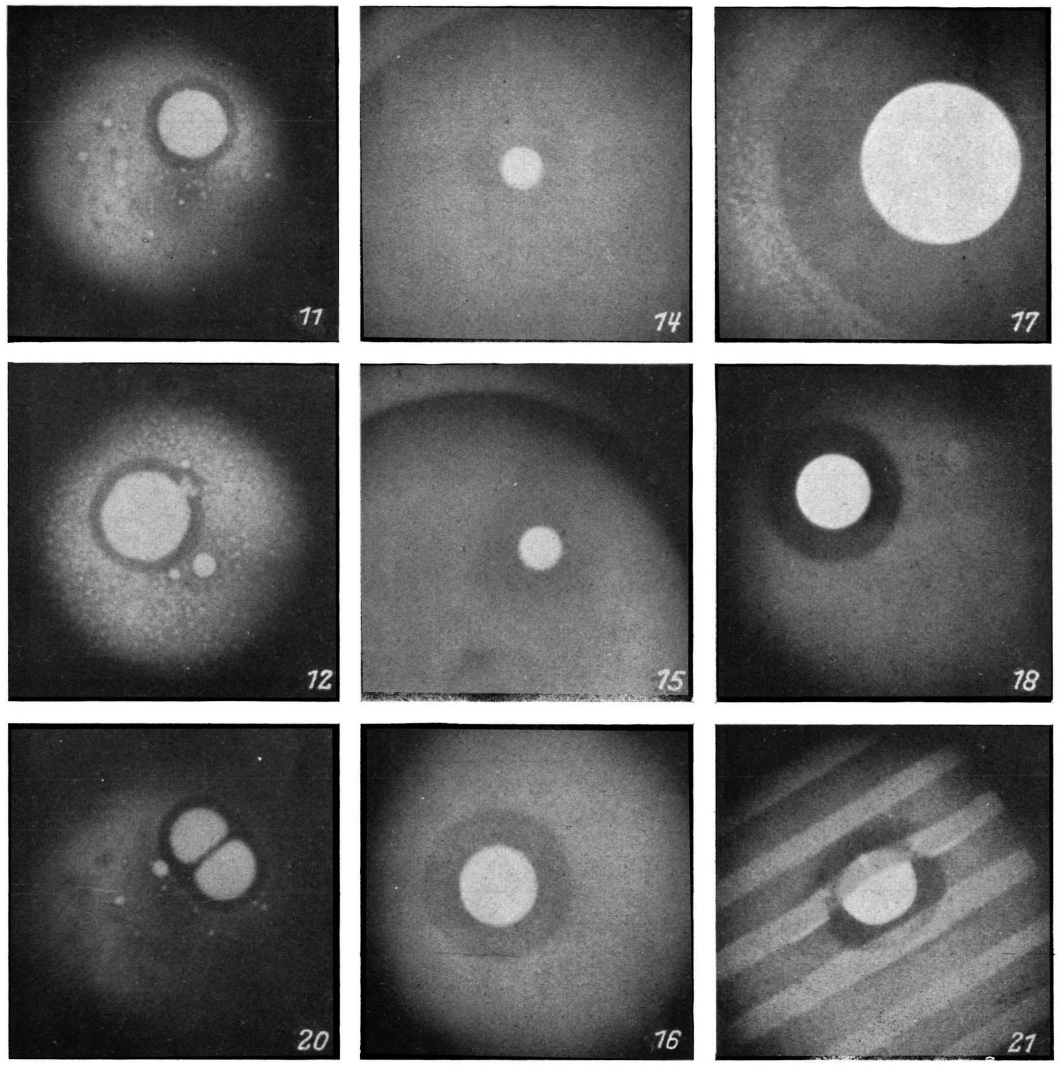


Abb. 11. Überschlag in Brombenzol bei $d = 0{,}2$ mm und $t = 21 \cdot 10^{-6}$ sec.

Abb. 12. Überschlag in Brombenzol bei $d = 0{,}2$ mm und $t = 30 \cdot 10^{-6}$ sec.

Abb. 14. Schallemission im Zeitabschnitt t_3. Trichloräthylen. Bild zu den Kurven der Abb. 13.

Abb. 15. Schallemission im Zeitabschnitt t_3. Trichloräthylen. Bild zu den Kurven der Abb. 13.

Abb. 16. Schallemission im Zeitabschnitt t_4. Trichloräthylen. Bild zu den Kurven der Abb. 13.

Abb. 17. Schallemission im Zeitabschnitt t_4. Trichloräthylen. Bild zu den Kurven der Abb. 13.

Abb. 18. Überschlag in Trichloräthylen bei $d = 0{,}6$ mm und $t = 25 \cdot 10^{-6}$ sec. Geschichtete Elektroden.

Abb. 20. Zusammenstoß zweier Funkenschallwellen in Äthylenbromid bei $d = 0{,}4$ mm.

Abb. 21. Überschlag in Trichloräthylen zwischen parallelen Igelitstreifen von 1,6 mm Dicke bei $t = 24 \cdot 10^{-6}$ sec.

Kleinheit des Abstandes zwischen Zündelektrode und Kathode ab. Der höchstzulässige Elektrodenabstand ist 0,1 mm. Es ist zwar wünschenswert, ihn noch wesentlich kleiner zu machen, doch tritt spätestens bei 0,05 mm, vermutlich durch Ausbildung eines Lichtbogens, eine Brückenbildung zwischen Zündelektrode und Kathode ein, die die Röntgenblitzröhre unbrauchbar macht.

Die Bestimmung der Kurve des Zeitverzugs zwischen dem Durchschlag und dem dadurch ausgelösten Röntgenblitz in Abhängigkeit von der Verzögerungsfunkenstrecke F_v wird in dieser Arbeit mit Hilfe der Schaltung Abb. 4 vorgenommen. Im Strahlengang der Röntgenblitzröhre RB befindet sich ein schräggestellter Spiegel Sp, eine von einem Motor M betriebene Lochscheibe LS, und dicht unter dieser die photographische Platte P. Wird durch Annäherung der Kugeln der Kondensator C_k über die Schaltfunkenstrecke FS entladen, so fixiert der von ihr ausgehende Lichtblitz nach Reflexion an Sp eine Stellung der Lochscheibe LS auf der Platte P. Der über das Kabel l, die Stromtorzündschaltung S, die Verzögerungsfunkenstrecke F_v an die Zündelektrode Z des Blitzrohres fortgeleitete Spannungsstoß bringt den Kondensator C über RB zur Entladung. Der von der Anode A ausgehende Röntgenblitz fixiert die rotierende Lochscheibe dann in einer anderen Lage. Aus der Tourenzahl des Motors und dem Wegunterschied der beiden Lagen wird der Zeitunterschied zwischen dem Durchschlag bei FS bzw. X und der Durchstrahlung mit dem Röntgenblitz berechnet. Bei X ist das Elektrodensystem mit der Versuchsflüssigkeit angeschlossen. Das Licht des Durchschlags, der die Funkenschallwellen erzeugt, kann nach Sachlage der Dinge zur Zeitmarkierung nicht benützt werden, doch kann angenommen werden, daß dieser Durchschlag mit dem Zeitmoment maximaler Lichtaussendung der Schaltfunkenstrecke FS praktisch zusammenfällt.

Wünscht man, jedem Funkenschallbild die zugehörige Zeitverzögerung sofort zuzuordnen, so kann man die Versuchsanordnung nach Abb. 5 anwenden. Hier ist die Aluminiumscheibe, die bislang als Strahlenaustrittsöffnung des Blitzrohres gedient hat, durch ein Glasfenster ö ersetzt worden. Beim Funkendurchschlag im Elektrodensystem $e_1 e_2$ wird gleichzeitig die Schaltfunkenstrecke FS durchschlagen, und der von ihr ausgesandte Lichtblitz markiert eine Stellung der rotierenden Lochscheibe auf der Photoplatte P. Eine gewisse Zeit später wird die Blitzröhre gezündet. Der von der Anode A ausgehende Röntgenblitz fixiert auf der Platte Q das Funkenschallbild, und der gleichzeitig damit von A ausgehende Lichtblitz markiert nach Reflexion am Spiegel Sp, der nur das halbe Strahlenfeld ausfüllt, auf der Platte P die zweite Stellung der Lochscheibe LS. Dabei wird stillschweigend angenommen, daß im Rahmen dieser Versuche die Einsätze von Röntgenblitz und Lichtblitz als gleichzeitig angesehen werden können.

Die Funkenschallbilder werden in dieser Arbeit durch oszillatorische Funken erzeugt. Demgemäß erscheinen die durch die Schaltfunkenstrecke FS auf der Platte P erzeugten Bilder der Lochscheibe LS mit einem abklingenden Band, welches anzeigt, daß die Entladungen in etwa 10^{-4} sec abgeklungen sind. Die durch kurze und starke Kabel gehenden gedämpften Entladungen haben eine Frequenz von $\nu \approx 600$ kHz und eine maximale Stromstärke von $i \approx 850$ Amp.

4. Fehlerquellen und Aufnahmetechnik

Der Effekt der Sichtbarmachung von Schallwellen mit Röntgenstrahlen beruht lediglich auf der Ausnutzung von Dichteunterschieden in der durchstrahlten Materie. Die polychromatische Röntgenstrahlung des Röntgenblitzes wird dabei nicht vorgefiltert, um ihre für den Kontrast so wertvollen weichen Komponenten nicht unwirksam zu machen. Das bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß eine Dichtebestimmung des Verdichtungsraumes der Funkenschallbilder nicht auf Grund photometrischer Schwärzungsvergleiche vorgenommen werden kann. Die übliche Darstellung der Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlung von Wellenlänge, Ordnungszahl und Schichtdicke setzt nämlich monochromatische Strahlung und damit Konstanz des Schwächungskoeffizienten voraus, während in unserem Falle der kleinen Schichtdicken die Strahlenqualität noch durchaus veränderlich ist und der Schwächungskoeffizient mit zunehmender Schichtdicke noch abnimmt.

Was die Bildschärfe der Röntgenbilder betrifft, so setzt sie sich aus drei Anteilen zusammen, nämlich der durch die Breite des wirksamen Fokus hervorgerufenen Randunschärfe der Röntgenbilder, dann der durch die endliche Höhe des Funkenschallraumes zwischen den Elektroden bedingten Höhenunschärfe, und schließlich der Bewegungsunschärfe, die dadurch entstehen kann, daß die Röntgenblitzdauer nicht mehr kurz genug ist, um einen sich beispielsweise mit 10 km/sec ausbreitenden Vorgang exakt zu erfassen. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß für achsennahe Bilder die Höhenunschärfe kleiner als 0,09 mm und die fokale Randunschärfe kleiner als 0,2 mm waren.

Das Problem der Deformation der Elektroden unter dem Einfluß des elektrischen Überschlags verdient besondere Beachtung. Man kann nämlich gegen die Auswertung der Funkenschallbilder folgenden Einwand erheben (Abb. 6): Unter dem Druck der Entladung könnten die Elektroden e_1 und e_2 örtlich zurückweichen, die aus dem Entladungsraum verdrängte Flüssigkeit den Verdichtungsraum D so erfüllen, daß vorwiegend eine Vermehrung der Schichtdicke und dadurch eine Erhöhung der Röntgenabsorption die Folge wäre. Da die Deformation der Elektroden schneller läuft als die Ausbreitung von D, müßten oberhalb und unterhalb der Flüssigkeitsplatte Fl durch Kavitation Hohlräume H entstehen. Entgegen dieser Möglichkeit ergeben die Experimente, daß das Funkenschallbild kein unter hydrostatischem Druck stehendes Gebilde darstellt, also keinen allseitig gleich wirkenden Druck ausübt. Nur der Entladungsraum E dürfte für sich allein weitgehend dieser Bedingung genügen. Er versetzt durch seine radiale

Ausbreitung die im Gegensatz zu den festen Elektroden stark kompressible Flüssigkeit im Verdichtungsraum D in einen Spannungszustand. Der Druck, unter dem der Verdichtungsraum D steht, weist keine, oder jedenfalls nur sehr schwache Komponenten in Richtung auf die Elektroden auf. Der Verdichtungsraum „gleitet" zwischen den Elektroden in Richtung des Spannungsvektors. Die nähere Untersuchung der Ausbildung und Gestalt komplizierterer Schallfiguren (z. B. mit Kopfwellen) spricht gegen eine Elektrodendeformation. Wie wir noch sehen werden, gehen bei kleinen Elektrodenabständen die Entladungen nicht nur durch *einen* Hauptkanal, sondern durch viele kleine Kanäle über eine größere Elektrodenfläche vor sich. Das wäre in unmittelbarer Nähe des Verdichtungsraumes der Hauptentladung nicht möglich, wenn durch Hohlraumbildung über der Flüssigkeit die Stromleitung zwischen den Elektroden unterbrochen wäre (vgl. Abb. 12).

Eine Deformation der Elektroden müßte sich sichtbar machen lassen, wenn man eine Röntgendurchleuchtung senkrecht zur Funkenbahn vornimmt und extreme, eine Deformation begünstigende Bedingungen wählt. In Abb. 7 dienen als Elektroden Aluminiumkappen von 0,65 mm Stärke und einem Krümmungsradius von 43 mm am Orte ihres geringsten Abstandes. Als Flüssigkeit wurde Benzin genommen, da eine Trichloräthylenschicht von 70 mm Tiefe hier keine Röntgenstrahlung mehr durchgelassen hätte. An die 1 mm voneinander entfernten Elektroden wurde eine Spannung von 80 kV gelegt. Es ergibt sich, daß während des Ablaufs der Funkenschallwelle zwar eine (bleibende) Verbeulung der Elektroden eintritt, diese sich aber praktisch auf den Durchmesser des Entladungsraumes beschränkt. Das Volumen des Verdichtungsraumes wird nur um etwa 8% vergrößert. Auf die Berechnung der mittleren Dichte des Verdichtungsraumes hat diese Korrektur nur einen geringen Einfluß. Der gleiche Versuch, ausgeführt an 2 mm starken Aluminiumelektroden, ergab weder beim Elektrodenabstand 1 mm, noch bei 0,5 mm einen meßbaren Einfluß.

II. Meßergebnisse

1. Die Ausdehnung der Funkenschallbilder

Die Ausdehnung der Funkenschallbilder hängt stark vom jeweiligen Elektrodenabstand bzw. von der örtlichen Dicke der Flüssigkeitsschicht ab. Abb. 8 gibt eine Darstellung der Abhängigkeit des Radius r_a des Verdichtungsraumes und des Radius r_i des Entladungsraumes (vgl. Abb. 1) vom Elektrodenabstand d im Zeitmoment $t = 23{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec nach Beginn des Durchschlags wieder. Versuchsflüssigkeit ist Trichloräthylen. Die elektrische Schaltung ist die gleiche wie in Abb. 5 (bzw. Abb. 3 in S. u. T.); Versuchsgefäß nach Abb. 3. Oberhalb $d = 3$ mm wird die Ausbreitung der Funkenschallwellen vom Elektrodenabstand unabhängig, unterhalb $d = 1$ mm nimmt sie sehr schnell ab. Bei gegebenem Elektrodenmaterial wird die Absorption der Röntgenstrahlen mit abnehmender Flüssigkeitsschicht sehr gering, so daß der Strahlenkontrast recht schwach wird. Charakteristisch ist, daß die Ausdehnungskurven

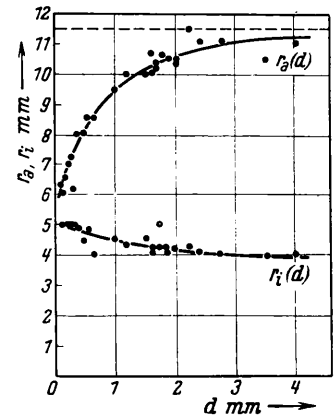


Abb. 8. Die Radien r_a und r_i der Funkenschallbilder als Funktion des Elektrodenabstandes d an der Durchschlagsstelle nach $23{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec. Trichloräthylen, 50—60 kV, 850 Amp.

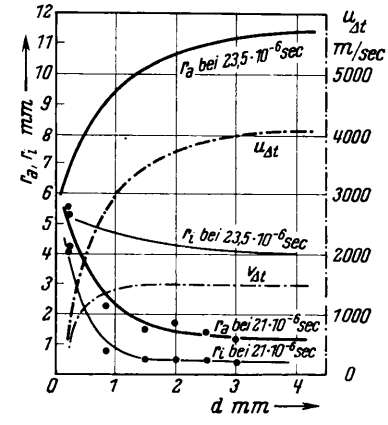


Abb. 9. Vergleich der Radien r_a und r_i bei $t = 23{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec mit denen bei $t = 21 \cdot 10^{-6}$ sec als Funktion von d. Trichloräthylen.

für Entladungs- und Verdichtungsraum für $d = 0$ offenbar gegen einen gemeinsamen Punkt konvergieren. Exakt ist dieser Punkt nicht zu verwirklichen, schon weil die Bedingung, daß bei gegebenen Werten von Strom und Spannung nur *ein* Funkenkanal entsteht, nicht mehr zu erfüllen ist. Das Ansteigen des Radius des Entladungsraumes mit abnehmendem Elektrodenabstand ist verständlich, denn es wird ja die Dichte der vom Kondensator gelieferten Entladungsenergie höher.

Dagegen dürften die Ursachen des starken Rückganges des Verdichtungsraumes wesentlich schwieriger zu erfassen sein. Vermutlich spielen Wärmeleitung und innere Reibung, insbesondere Wandreibung, eine ausschlaggebende Rolle, wenn nicht noch andere, mit der starken Dispersion der Schallgeschwindigkeit auf diesen kurzen Wegstrecken zusammenhängende Gründe maßgeblich sind.

Für die aus Abb. 8 ersichtlichen, bisweilen nicht unerheblichen Schwankungen in der Ausdehnung der Funkenschallbilder kommen zwei Ursachen in Frage. Die Verzögerungszeit t, gemessen mit den Schaltungen nach Abb. 4 und 5, ist mit einer Unsicherheit behaftet, die ihre Gründe in den oben erwähnten Schaltelementen, z. B. Funkenstrecken mit ihren statistischen Eigenschaften, hat. Und so wie die Lage des Durchschlagspunktes wohl infolge von Verunreinigungen schwankt, werden sich aus dem gleichen Grunde bei der hohen elektrischen Feldstärke zwischen den Elektroden die Entladungen nicht ausschließlich an einer Stelle abspielen, sondern über größere Flächen verteilen, ohne infolge ihrer geringen Dichtewirkungen in unseren Bildern sichtbar zu werden.

In Abb. 9 sind die beiden Kurven der Abb. 8 noch einmal gezeichnet worden. Ferner sind neu eingetragen die Ausdehnungskurven von Verdichtungs- und Entladungsraum in dem Zeitmoment $t = 21 \cdot 10^{-6}$ sec nach dem Durchschlag. Es konnten hierbei nur wenige Meßpunkte aufgenommen werden, sie lassen aber das Wesentliche erkennen. Unterhalb eines Elektrodenabstandes $d = 1$ mm verändert sich das Bild beträchtlich und nähert sich dem der Kurven für spätere Zeitmomente. Es macht sich die schon erwähnte Tatsache geltend, daß die Energiedichte bei einem Entladungsraum sehr geringer Schichtdicke groß wird. Demgemäß muß auch die Schallabstrahlung vom Entladungsraum wesentlich früher als bei der vorgenannten Abb. 8 eingesetzt haben.

Wie schon erwähnt wurde, ist bei sehr kleinem Elektronenabstand der Bildkontrast in Trichloräthylen gering. Man kann ihn beträchtlich erhöhen, wenn man als Versuchsflüssigkeit einen Stoff nimmt, der sich durch ein hohes Atomgewicht einer seiner Komponenten auszeichnet, also einen gegen Aluminium großen Schwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlen besitzt. Als Belege für Art und Unterschied solcher Kurven für $t = 21 \cdot 10^{-6}$ sec und $t = 30 \cdot 10^{-6}$ sec bei einem Elektrodenabstand $d = 0{,}2$ mm dienen die Aufnahmen Abb. 11 und 12 an Brombenzol C_6H_5Br[3].

Vermindert man die Stromstärken im Entladungskreis durch Einschaltung von Ohmschen Widerständen, so verändern sich die Proportionen der Funkenschallbilder nach Abb. 10. Der Radius r_i des Entladungsraumes E nimmt linear mit der Stromstärke ab und konvergiert erwartungsgemäß gegen 0. Der Radius r_a des Verdichtungsraumes D muß dagegen einem endlichen Wert zustreben, da auch für die schwächsten Funken die Schallgeschwindigkeit nicht unter ihren Normalwert 1050 m/sec fallen kann. Wie aus der Abb. 10 hervorgeht, konvergiert das Verhältnis $r_i : r_a$ gegen 0, die nach Gl. (1) unten davon abhängige

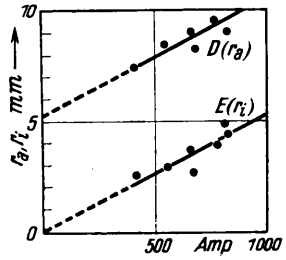


Abb. 10. Verdichtungsraum D (r_a) und Entladungsraum E (r_i) als Funktion der max. Anfangsstromstärke der Entladung. $t = 24 \cdot 10^{-6}$ sec, $d \approx 1{,}7$ mm.

Verdichtung $\varrho_u : \varrho$ des Verdichtungsraumes noch schneller; d. h. für 300 Amp. läßt sich eine nach Gl. (1) berechnete Verdichtung des Trichloräthylens um $+5\%$ noch gerade nachweisen, für 200 Amp. die entsprechende Verdichtung um $+0{,}3\%$ nicht mehr.

2. Die Schallgeschwindigkeit

In zwei Punkten weicht die Schallgeschwindigkeit von Funkenschallwellen vom normalen Verhalten gewöhnlicher Schallwellen beträchtlich ab, einmal in der starken Abhängigkeit von der Schichtdicke des Mediums, in dem sie laufen, zum anderen in ihrer räumlichen und zeitlichen Veränderlichkeit. Wenn man in Abb. 9 die Differenzen der Ordinaten der beiden r_a-Kurven durch den Zeitunterschied, für den sie aufgenommen worden sind, dividiert, so erhält man als mittlere Schallgeschwindigkeit $u_{\perp}$. Die obere strichpunktierte

[3] Sämtliche Aufnahmen sind Positivkopien der Original-Negative; d. h. den Stellen größerer Helligkeit entspricht die geringere Röntgenstrahlenabsorption und umgekehrt.

Kurve der Abb. 9 stellt $u_{\perp t}$ als Funktion des Elektrodenabstandes d dar. Sie ist für größere Abstände 3—4-mal so groß wie die gewöhnliche, als molekulare Konstante geltende Schallgeschwindigkeit von 1050 m/sec bei 20° C in Trichloräthylen und sinkt für Flüssigkeitsschichten von einigen Zehntelmillimetern Dicke rasch unter diesen Normalwert ab.

Die untere strichpunktierte Kurve der Abb. 9 stellt die mittlere Ausdehnungsgeschwindigkeit $v_{\perp t}$ des Entladungsraumes im gleichen Zeitabschnitt dar. Sie ist viel weniger von der Begrenzung des Mediums abhängig und wird für kleine Abstände d unsicher, breitet sich aber immerhin in diesem Zeitabschnitt zwischen 20 und 24 Mikrosekunden auch mit Überschallgeschwindigkeit aus.

Bei einem Vergleich der Schallgeschwindigkeiten bei größeren Elektrodenabständen mit dem früher in S. u. T. angegebenen Wert 1700 m/sec fällt auf, daß jene etwa doppelt so groß sind wie dieser. Dabei ist aber zu beachten, daß die frühere Bestimmung mit einer kleineren Entladungsstromstärke und bei viel größeren Δt-Werten (Δt etwa $7 \cdot 10^{-6}$ sec) vorgenommen worden ist, ohne die starke Dispersion der Schallgeschwindigkeit mit der Zeit zu kennen. Bei der Schallgeschwindigkeitskurve der Abb. 9 ist das Zeitintervall mit $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec schon wesentlich kleiner, aber die ermittelte Schallgeschwindigkeit gibt auch hier nur einen Mittelwert in diesem Zeitintervall an.

Dieser Befund läßt vermuten, daß bei noch kürzerer Zeitspanne noch größere wahre Schallgeschwindigkeiten auftreten, und er wird dadurch gestützt, daß es mit den augenblicklichen Hilfsmitteln nur selten gelingt, unter den gegebenen Bedingungen für $21 \cdot 10^{-6}$ sec $< t < 22 \cdot 10^{-6}$ sec Funkenschallbilder vom äußeren Radius 2 mm $< r_a <$ 8 mm und vom inneren Radius 1 mm $< r_i <$ 3 mm zu erhalten. Das ist nur so zu erklären, daß nach der deutlichen Differenzierung des Funkenschallbildes im Entladungs- und Verdichtungsraum eine mit sehr hoher Überschallgeschwindigkeit in $\Delta t \approx 1 \cdot 10^{-6}$ sec ablaufende explosionsartige Aufweitung stattfindet. Es ist daher auch keineswegs einfach, in der Kurvenschar, zu der die beiden Kurven $r_a(t)$ in Abb. 9 gehören, diejenigen zu ermitteln, die der unteren naheliegen bzw. ungefähr horizontal verlaufen.

Abb. 13 zeigt für Elektrodenabstände zwischen 1 und 2 mm die Ausdehnungskurven $r_a(t)$ der Front des Verdichtungsraumes und $r_i(t)$ des Entladungsraumes. Die strichpunktierte Kurve ist durch Differentiation erhalten und stellt die wahre Schallgeschwindigkeit u (identisch mit Ausdehnungsgeschwindigkeit der Front des Verdichtungsraumes) dar. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Zeit ist also beträchtlich. Man kann 5 Zeitabschnitte unterscheiden:

1. $t_1 \approx 10^{-7}$ sec. $r_a \equiv r_i \leqq 0{,}5$ mm.
2. $t_2 \equiv \tau \approx 20 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Differenzierung $r_a > r_i$ beginnt langsam. Ausbildung des Verdichtungsraumes als Dichtering. Verwaschene Übergänge.
3. $t_3 \approx 1 \cdot 10^{-6}$ sec. Explosionsartige Aufweitung des Funkenschallbildes. $r_a > r_i$. Die Schallgeschwindigkeit erreicht abnorm hohe Werte $u \to 10\,000$ m/sec. Abb. 14 und 15.
4. $t_4 \approx 8 \cdot 10^{-6}$ sec. Allmählich wird $r_a \gg r_i$. Die Überschallgeschwindigkeit sinkt zunächst schnell, dann langsam ab, behält aber ihren über dem Normalen liegenden Wert. Der Verdichtungsraum ist einigermaßen gleichmäßig von Schallenergie erfüllt und zeigt seine charakteristische Ausprägung. Abb. 16 und 17.
5. $t_4 < t_5 < \infty$. Die Schallgeschwindigkeit ist auf ihren Normalwert abgesunken. Der Entladungsraum dehnt sich kaum mehr aus und wird sich schließlich zusammenziehen und verschwinden.

Die auf der Abszisse noch vermerkte Zeitspanne t_i gibt an, wann bei diesen Versuchen die oszillatorische Entladung von 600 kHz von ihrem anfänglichen Maximalwert von etwa 850 Amp. auf Null abgesunken ist.

Da die Genauigkeit der Zeitmessung aus den früher erwähnten Gründen etwa $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ sec und damit von der Größe t_3 ist, kann das angegebene Maximum der Schallgeschwindigkeit nur als Anhaltspunkt für den ungefähren Wert angesehen werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei vielmals stromstärkeren Funkenentladungen Geschwindigkeitsmaxima von 100 km/sec auftreten können, für deren scharfe Erfassung die Kürze unserer Röntgenblitze bestimmt nicht mehr ausreicht. Sicher ist, daß der Verdichtungsraum im Zeitabschnitt t_3 eine Unschärfe aufweist, bei der nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob sie lediglich auf die noch zu geringe Röntgenstrahlenabsorption oder hauptsächlich auf die genannten Gründe zurückzuführen ist; Abb. 15 gibt ein Beispiel.

Die Bestimmung des Funkenschallbildes im Zeitraum t_1 wurde mit der Versuchsanordnung nach Abb. 2 durchgeführt. Da sich die photographische Aufnahme zur Reproduktion wenig eignet, ist auf eine bildliche Wiedergabe dieses Stadiums verzichtet worden. Eine nähere Diskussion der Stromstärke des Funkens im Augenblick der Aufnahme ergab einen Wert um 1500 Amp. Es wird bei einem Elektrodenabstand von 1,5 mm an der Durchschlagsstelle ein verwaschener Kanal von etwa 0,75 mm Breite schwach sichtbar. Da wir es im vorliegenden Falle mit dem Durchschlag eines nichtoszillierenden Funkens zu tun haben, findet sich sehr viel Energie in diesem Kanal konzentriert. Offenbar liegt noch keine Trennung von Flüssigkeits- und Gasphase vor, und es existiert daher auch noch nicht der später den Entladungsraum so charakteristisch umgebende ringförmige Verdichtungsraum. In der Zeit von 10^{-7} sec nach Durchschlag kann man noch nicht von einer Emission von Funkenschallwellen sprechen. Wird der Abstand der Elektroden verkleinert, so daß die Länge des Durchschlagraumes 0,5 mm beträgt, so wird sein Durchmesser zwar auf etwa 1 mm vergrößert, aber an dem verschwommenen Charakter der Erscheinung nichts geändert.

Im Zeitraum t_4 sinkt die Geschwindigkeit der Schallwellenfront sehr schnell ab, und die aus dem Entladungsraum nacheilenden schnelleren Schallwellen erfüllen den Verdichtungsraum so, daß er auf den ersten Blick gleichmäßig dunkel erscheint. Die nacheilenden Wellen bewirken gleichzeitig die Versteilung der Front. Die geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit gestattet eine schärfere Erfassung durch die Röntgenblitze. Die $r_a(t)$-Kurve muß asymptotisch in eine Gerade mit der Steilheit $dr_a/dt = u_{\text{normal}} = 1050$ m/sec übergehen. Abb. 15 und 16 geben charakteristische Bilder dieses Zeitabschnittes.

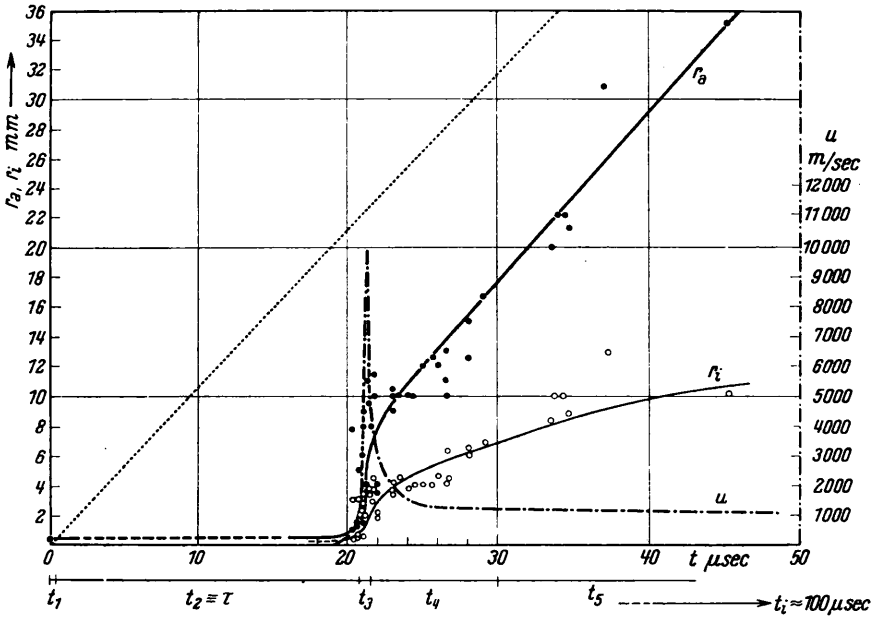


Abb. 13. Die Radien r_a und r_i (Verdichtungsraum und Entladungsraum) als Funktion der Zeit t bei einem Elektrodenabstand d zwischen 1,5 und 2 mm. Strichpunktiert die Schallgeschwindigkeit (der Frontwelle des Verdichtungsraumes) als Funktion der Zeit. Die durch den Koordinaten-Nullpunkt gehende punktierte Gerade deutet an, wie bei einer normalen Schallgeschwindigkeit in Trichloräthylen von 1050 m/sec bei sofortiger Emission der Verlauf von r_a sein würde.

Die Kurven der Abb. 13 erfahren unter anderen Versuchsbedingungen eine Verschiebung, ohne ihren Charakter einzubüßen. In dünneren Flüssigkeitsschichten verlaufen die Schallwellen langsamer, die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Entladungsraumes wird ausschlaggebender und die Verzugszeit τ wird wesentlich kleiner. Der charakteristische Knick der $r_a(t)$- und $r_i(t)$-Kurven wird flacher.

Die Ausdehnungsgeschwindigkeit des zentralen

Entladungsraumes, die einen ähnlichen Verlauf wie die u-Kurve in Abb. 13 aufweist und ein Maximum von etwa 4000 m/sec durchläuft, ist durch die kinetische Energie der Bestandteile des Plasmas bestimmt und läuft nur anfänglich der des Verdichtungsraumes parallel. Sie verlangsamt sich bald; die Ausdehnung r_i des Entladungsraumes dürfte nach etwa $50 \cdot 10^{-6}$ sec ihr Maximum finden.

3. Die Erzeugung hoher Dichten und Drucke

Wie aus Abb. 8 hervorgeht, nimmt in der Zeitphase t_4 mit abnehmendem Elektrodenabstand d der Unterschied in den Radien von Verdichtungsraum und Entladungsraum ab. Darauf beruht die Möglichkeit, Materie kurzzeitig sehr stark zu komprimieren. In der für eine Flüssigkeitsplatte in S. u. T. abgeleiteten Formel für die mittlere Dichte ϱ_u des Verdichtungsraumes

$$\varrho_u = \varrho \frac{1}{1 - (r_i - r_a)^2} \qquad (1)$$

strebt $r_i \to r_a$ und mithin $\varrho_u \to \infty$. Aber schon die Erzielung einer dreifachen Dichte bereitet Schwierigkeiten. Zu ihren Ursachen gehört die schon erwähnte Tatsache, daß bei engen Elektrodenabständen der Funkenüberschlag nicht mehr an einer einzelnen Stelle erfolgt, sondern über einen größeren Elektrodenbereich in zahllosen, mehr oder minder feinen Kanälen. Zwar bildet sich im allgemeinen ein einzelner Kanal zum Funkenschallbild besonders stark aus, doch kann die ihm zugeführte Energie durch die Nebenkanäle bedeutend geschwächt sein.

In Tab. 1 sind einige organische Flüssigkeiten zusammengestellt worden, an denen Versuche zur Erzielung hoher Dichten gemacht wurden (Apparatur nach Abb. 3). In der Tabelle sind die Normaldichten ϱ bei 20° C, die Dichtesteigerungen $\varrho_u : \varrho$ und die maximal erzielten Dichten ϱ_u verzeichnet. Die vorletzte Spalte enthält die Angabe des Elektrodenabstandes d an der Stelle der Dichtebestimmung. Die Dichten ϱ_u können naturgemäß nicht mit Temperaturangaben versehen werden, da diese hier auf experimentellem Wege nicht zu ermitteln sind.

Aus den Abb. 11 und 12 ist deutlich zu ersehen, daß die Entladung sich über verschiedene Kanäle verteilt hat, von denen jeder für sich ein Funkenschallbild im Kleinen erzeugt. Dadurch, daß bei der schnelleren Ausbreitung der Hauptentladung schwächere Nebenentladungen geschluckt werden, entstehen die unregelmäßigen Umrandungen von Entladungs- und Verdichtungsräumen.

Flüssigkeit	Formel	ϱ g/cm³	$\varrho_u : \varrho$	ϱ_u g/cm³	d mm
Trichloräthylen	C_2HCl_3	1,48	3,27	4,84	0,10
α-Chlornaphthalin	$C_{10}H_7Cl$	1,19	2,06	2,45	0,22
Brombenzol	C_6H_5Br	1,50	2,55	3,82	0,22
Jodbenzol	C_6H_5J	1,83	2,00	3,66	0,2
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	2,06	2,27	4,68	0,2
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1,26	3,27	4,12	0,3

Tab. 1. Zusammenstellung hoher Dichten in einigen Flüssigkeiten. Strom etwa 850 A; $t = 24 \cdot 10^{-6}$ sec, nur bei Brombenzol $t = 30 \cdot 10^{-6}$ sec.

Die in den Verdichtungsräumen herrschenden dynamischen Drucke können wohl nur auf Grund des Zusammenhanges mit Schallgeschwindigkeit und Dichte, wie ihn die Theorie der Stoßwellen liefert, berechnet werden[4]. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit u einer schnellen Schallwelle gilt dann

$$u^2 = v^2 \frac{p_u - p}{v - v_u}, \qquad (2)$$

wenn wir unter p den Druck vor und unter p_u den Druck hinter der Wellenfront, unter v das spezif. Volumen vor und unter v_u hinter der Wellenfront verstehen. Etwas anders geschrieben lautet diese Gleichung:

$$u^2 = \frac{\varrho_u}{\varrho} \frac{\Delta p}{\Delta \varrho}, \qquad (3)$$

wenn wir unter ϱ_u und ϱ die Dichten hinter und vor der Wellenfront verstehen und den Druckunterschied mit Δ_p und den Dichteunterschied $(\varrho_u - \varrho)$ mit $\Delta\varrho$ bezeichnen. Für sehr kleine Dichteänderungen geht diese Formel in die bekannte Beziehung für die normale Schallgeschwindigkeit $u^2 = dp/d\varrho$ über. Aus (3) ergibt sich für den (gegen Atmosphärendruck gemessenen) Druck p_u der Wert

$$p_u = \Delta_p = u^2 \frac{\varrho}{\varrho_u} \Delta\varrho. \qquad (4)$$

Seine genaue Bestimmung in jedem Punkt des Verdichtungsraumes macht eine örtliche Dichtemessung von ϱ_u erforderlich. Diese setzt eine röntgenographische Schwärzungsmessung voraus, die aber infolge der unbekannten Spektralverteilung der Röntgenblitzstrahlung einstweilen zu-

[4] S. a. R. Becker, Z. Physik 8, 321—362 [1922].

rückgestellt werden muß. Für den oben beschriebenen Zeitabschnitt t_4 der Entwicklung der Funkenschallbilder aber können wir auf die geometrische Formel (1) zurückgreifen. Sie gilt für Bilder des Typus Abb. 16, 17, 18.

Durch ihren Einsatz in Gl. (4) erhalten wir daher

$$p_u = u^2 \varrho (r_i - r_a)^2 . \qquad (5)$$

Wenn man nun auf der Grundlage der Kurven der Abb. 13 die Funktion $p_u = f(t)$ nach Gl. (5) zeichnet, so erhält man Abb. 19. Um die auf die Kurven der Abb. 13 zurückgehenden Fehlermöglichkeiten zum Ausdruck zu bringen, ist für den Zeitabschnitt t_4 die Zeitkurve des dynamischen

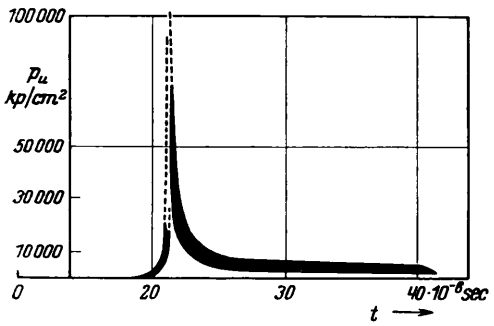


Abb. 19. Zeitverlauf des dynamischen Druckes hinter der Schallwellenfront auf Grund der Kurven der Abb. 13; für den Zeitabschnitt t_3, wo Gl. (1) nicht angewandt werden kann, nur punktiert angedeutet.

Druckes als breites Band und für den Zeitabschnitt t_3 nur gestrichelt gezeichnet worden. Sie zeigt, daß der Druck äußerst kurzzeitig sehr große Werte annehmen kann, aber in dem bislang gut zugänglichen Bereich des Zeitabschnittes t_4 Werte zwischen 10000 und 50000 kp/cm² besitzt. So errechnet sich beispielsweise für den Verdichtungsraum in Abb. 17 ein dynamischer Druck, der zwischen 3000 und 6000 kp/cm² liegt, für Abb. 16 ein solcher zwischen 8000 und 14000 kp/cm², für Abb. 18 ein solcher zwischen 10000 und 20000 kp/cm² und für Abb. 12 zwischen 8000 und 16000 kp/cm². Unmittelbar hinter der Wellenfront der Funkenschallwellen tritt nach der Theorie eine Strömungsgeschwindigkeit w der Flüssigkeit auf, die gegeben ist durch

$$w = (r - v_u) \sqrt{\frac{p_u - p}{r - r_u}} \quad \text{bzw.} \quad w^2 = \frac{\Delta p \, \Delta \varrho}{\varrho \, \varrho_u} .$$

Ersetzen wir Δp durch Gl. (4), so wird

$$w = u (1 - \varrho \, \varrho_u) . \qquad (6)$$

In dem speziellen Fall der Anwendbarkeit der Gl. (1) erhalten wird dann

$$w = u (r_i - r_a)^2 . \qquad (7)$$

Diese Strömung, die beim Auftreffen der Wellen auf Hindernisse eine Rolle spielt, nimmt in den vorliegenden Fällen Werte zwischen 250 und 500 m/sec an.

Das Auftreten von Nebenentladungen macht es unwahrscheinlich, daß eine Steigerung der Entladungsstromstärke uns gestatten wird, unter den vorliegenden Bedingungen wesentlich größere Dichten, als die Tabelle verzeichnet, zu erzeugen. Man kann aber versuchen, zwei Funkenschallwellen gegeneinander laufen zu lassen, um durch ihren Zusammenprall höhere Dichten und Drucke zu erreichen. Unter einer größeren Anzahl von Funkendurchschlägen kommt der Fall vor, daß sich die Entladung in zwei fast gleichwertigen, nebeneinander liegenden Kanälen abspielt, wie Abb. 20 zeigt. Sie gilt für einen Elektrodenabstand $d = 0{,}4$ mm im Zeitmoment $t = 24 \cdot 10^{-6}$ sec nach Durchschlag. Eine nähere Untersuchung zeigt nun aber, daß der nach dem Zusammenprall sich bildende Flüssigkeitssteg zwar unter einem hohen Druck, aber infolge seiner geringen Breite noch mehr unter der ungeheuren Temperatureinwirkung der beiden Entladungsräume sowie seiner Eigentemperatur stehen muß, so daß er in die Entladungsräume hinein verdampft und die in ihm fehlende Materie sich kondensiert im gesamten äußeren Verdichtungsraum wiederfindet und dessen Dichte zusätzlich erhöht. Für diese Verdampfung spricht auch das wellige zerfaserte Aussehen des Steges im Original.

4. Funkenschallwellen an der Grenze fester Körper

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine durch Funkenüberschlag in einem festen Stoff entstandene oder aus einer Flüssigkeit in ihn eindringende Schallwelle mit Hilfe von Röntgenlichtblitzen nachzuweisen. Versuche darüber wurden ausgeführt an Igelit, Glas, Sinterkorund und Plexiglas. Der Grund für das Ausbleiben einer röntgenographisch sichtbaren Wirkung muß darin gesucht werden, daß die Kompressibilität dieser festen Stoffe zu klein ist, um eine für den Nachweis ausreichende Dichteänderung zu gestatten. Im übrigen erfolgt beim Funkendurchschlag durch eine feste Platte die Schallemission wesentlich

früher als bei einer Flüssigkeit, längstens einige Mikrosekunden nach dem Durchschlag. Läßt man z. B. den Funkendurchschlag durch eine Glasplatte, die in einer Flüssigkeit liegt, gehen und beobachtet $24 \cdot 10^{-6}$ sec später, so erhält man neben dem bekannten Bild einen Stern von Bruchlinien, die von der Durchschlagsstelle ausgehen. In diesen hohlen Bruchlinien ist die Röntgenstrahlenabsorption gering. Da sie nach den Untersuchungen von Schardin[5] später als die Longitudinal- und Transversal-Wellen auftreten und eine Geschwindigkeit von etwa 1500 m/sec besitzen, muß also die Schallwellenemission im festen Körper schon wesentlich früher als in der Flüssigkeit eingesetzt haben.

Läßt man eine Funkenschallwelle gegen eine feste Platte anlaufen, so wird man erwarten, diesseits der Platte die reflektierte, jenseits der Platte die durchgelassene Welle zu sehen. Und ist die Schallgeschwindigkeit im festen Stoff größer als in der Flüssigkeit, so ist mit dem Auftreten von Kopfwellen zu rechnen. Die Röntgenaufnahmen aber ergeben ein Bild, welches einmal durch die Eigenart des Funkenschalls in seinem Emissionsgebiet und zum anderen dadurch geprägt ist, daß nur solche Veränderungen wahrgenommen werden, die mit starken Dichteänderungen verknüpft sind. Es ist noch nicht an der Zeit, alle Details dieses Problems zu behandeln, da die Zusammenhänge durch die variable Geschwindigkeit der frontalen Schallwelle und die in ihrem Gefolge wirkenden Strömungsvorgänge sehr kompliziert sind.

In der Aufnahme Abb. 21 liegt ein Kamm aus je sechs flachen, 1,6 mm dicken Igelitstreifen in Trichloräthylen. Die untere Elektrode ist flach, beide Elektroden bestehen aus dünnem Aluminiumblech, mit starkem Pertinax hinterlegt. Die Entfernung Fokus—Film ist 300 mm. Dieser und einer ganzen Reihe ähnlicher, hauptsächlich der Erforschung von Kavitationswirkungen dienenden Aufnahmen, ist die außerordentlich starke örtliche Durchbiegung des Igelits unter dem starken, senkrecht darauf wirkenden Druck gemeinsam. Die mit diesem Druck verbundene Deformation hat schon zu Brüchen, deren Richtung zum Durchschlagszentrum zurückweist, geführt. Die Anregung der Biegewelle in Igelit erfolgt so schnell, daß die Flüssigkeit vom Igelit abreißt und schmale Hohlräume durch Kavitation entstehen. Sie sind neben den Bruchstrecken des Igelits besonders schön an der Grenzlinie Igelit—Trichloräthylen der Abb. 21 zu sehen. In dieser erkennt man an den Verdichtungen der Flüssigkeit deutlich die durch den festen Stoff mit erhöhter Geschwindigkeit gelaufenen Schallwellen. Die mit diesen verbundenen Strömungen führen übrigens später ebenfalls zu Kavitationsbildungen in der Flüssigkeit und an den vom Entladungszentrum abgewandten, von den Schallwellen passierten Oberflächen des Igelits.

[5] H. Schardin, D. Elle u. W. Struth, Z. techn. Physik **21**, 393—400 [1940].

NOTIZEN

Elektrische Eigenschaften von Ruthenium

Von E. Justi

Institut für techn. Physik der T. H. Braunschweig

(Z. Naturforschg. **4a**, 472—474 [1949]; eingeg. am 22. August 1949)

Zur Messung der bisher kaum bekannten elektrischen Daten des Rutheniums stellte mir 1943 die Heraeus-Vacuumschmelze Hanau (Dr. Geibel) eine Probe bis dahin noch nicht erreichter Reinheit zur Verfügung. Während z. B. das bisher reinste, von Meißner[1] untersuchte Präparat derselben Herkunft noch mindestens 4,24% Verunreinigungen aufwies, enthielt die neue Probe gemäß der Spektralanalyse der Hersteller nur insgesamt 0,01% Ca und Mg sowie kaum merkliche Cu-Spuren. Andere Pt-Metalle, Au und Ag, waren nicht nachweisbar, so daß das Präparat 99,99% Ru enthalten sollte. Das Ru-Pulver wurde zu einem parallelepipedischen Stäbchen gepreßt und im H_2-Strom bei 1150 °C vorgesintert, dann im Hochvakuum bei 2200 °C nachgesintert. Mit einer Länge von $l = 4{,}975$ cm, einem über zehn verschiedene Stellen gemittelten Querschnitt von $q = 0{,}221_{56} \cdot 0{,}219_{70} = 0{,}0486_8$ cm² sowie einer Masse von $2{,}798_5$ g ergibt sich eine Dichte von $s = 11{,}5_{56}$ g/cm³, die um 6,1% hinter der röntgenographisch bestimmten idealen Dichte[2] $s = 12{,}304$ g/cm³ zurückbleibt und so zeigt, wieweit der Sinterkörper als kompakt anzusprechen ist.

Die mit dem Diesselhorst-Kompensator vorgenommenen Widerstandsmessungen ergaben einen Eispunktswiderstand von $R_{273} = 0{,}000\,731\,4_6\,\Omega$, woraus ein spezif. Widerstand $\varrho_{273} = R_{273}\, q/l = 7{,}15_{71} \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm

[1] W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik **7**, 892 [1930].

[2] L. V. Whitney, Physic. Rev. **48**, 458 [1935].

früher als bei einer Flüssigkeit, längstens einige Mikrosekunden nach dem Durchschlag. Läßt man z. B. den Funkendurchschlag durch eine Glasplatte, die in einer Flüssigkeit liegt, gehen und beobachtet $24 \cdot 10^{-6}$ sec später, so erhält man neben dem bekannten Bild einen Stern von Bruchlinien, die von der Durchschlagsstelle ausgehen. In diesen hohlen Bruchlinien ist die Röntgenstrahlenabsorption gering. Da sie nach den Untersuchungen von Schardin[5] später als die Longitudinal- und Transversal-Wellen auftreten und eine Geschwindigkeit von etwa 1500 m/sec besitzen, muß also die Schallwellenemission im festen Körper schon wesentlich früher als in der Flüssigkeit eingesetzt haben.

Läßt man eine Funkenschallwelle gegen eine feste Platte anlaufen, so wird man erwarten, diesseits der Platte die reflektierte, jenseits der Platte die durchgelassene Welle zu sehen. Und ist die Schallgeschwindigkeit im festen Stoff größer als in der Flüssigkeit, so ist mit dem Auftreten von Kopfwellen zu rechnen. Die Röntgenaufnahmen aber ergeben ein Bild, welches einmal durch die Eigenart des Funkenschalls in seinem Emissionsgebiet und zum anderen dadurch geprägt ist, daß nur solche Veränderungen wahrgenommen werden, die mit starken Dichteänderungen verknüpft sind. Es ist noch nicht an der Zeit, alle Details dieses Problems zu behandeln, da die Zusammenhänge durch die variable Geschwindigkeit der frontalen Schallwelle und die in ihrem Gefolge wirkenden Strömungsvorgänge sehr kompliziert sind.

In der Aufnahme Abb. 21 liegt ein Kamm aus je sechs flachen, 1,6 mm dicken Igelitstreifen in Trichloräthylen. Die untere Elektrode ist flach, beide Elektroden bestehen aus dünnem Aluminiumblech, mit starkem Pertinax hinterlegt. Die Entfernung Fokus—Film ist 300 mm. Dieser und einer ganzen Reihe ähnlicher, hauptsächlich der Erforschung von Kavitationswirkungen dienenden Aufnahmen, ist die außerordentlich starke örtliche Durchbiegung des Igelits unter dem starken, senkrecht darauf wirkenden Druck gemeinsam. Die mit diesem Druck verbundene Deformation hat schon zu Brüchen, deren Richtung zum Durchschlagszentrum zurückweist, geführt. Die Anregung der Biegewelle in Igelit erfolgt so schnell, daß die Flüssigkeit vom Igelit abreißt und schmale Hohlräume durch Kavitation entstehen. Sie sind neben den Bruchstrecken des Igelits besonders schön an der Grenzlinie Igelit—Trichloräthylen der Abb. 21 zu sehen. In dieser erkennt man an den Verdichtungen der Flüssigkeit deutlich die durch den festen Stoff mit erhöhter Geschwindigkeit gelaufenen Schallwellen. Die mit diesen verbundenen Strömungen führen übrigens später ebenfalls zu Kavitationsbildungen in der Flüssigkeit und an den vom Entladungszentrum abgewandten, von den Schallwellen passierten Oberflächen des Igelits.

[5] H. Schardin, D. Elle u. W. Struth, Z. techn. Physik **21**, 393—400 [1940].

NOTIZEN

Elektrische Eigenschaften von Ruthenium

Von E. Justi

Institut für techn. Physik der T. H. Braunschweig

(Z. Naturforschg. **4a**, 472—474 [1949]; eingeg. am 22. August 1949)

Zur Messung der bisher kaum bekannten elektrischen Daten des Rutheniums stellte mir 1943 die Heraeus-Vacuumschmelze Hanau (Dr. Geibel) eine Probe bis dahin noch nicht erreichter Reinheit zur Verfügung. Während z. B. das bisher reinste, von Meißner[1] untersuchte Präparat derselben Herkunft noch mindestens 4,24% Verunreinigungen aufwies, enthielt die neue Probe gemäß der Spektralanalyse der Hersteller nur insgesamt 0,01% Ca und Mg sowie kaum merkliche Cu-Spuren. Andere Pt-Metalle, Au und Ag, waren nicht nachweisbar, so daß das Präparat 99,99% Ru enthalten sollte. Das Ru-Pulver wurde zu einem parallelepipedischen Stäbchen gepreßt und im H_2-Strom bei 1150 °C vorgesintert, dann im Hochvakuum bei 2200 °C nachgesintert. Mit einer Länge von $l = 4{,}975$ cm, einem über zehn verschiedene Stellen gemittelten Querschnitt von $q = 0{,}221_{56} \cdot 0{,}219_{70} = 0{,}0486_8$ cm² sowie einer Masse von $2{,}798_5$ g ergibt sich eine Dichte von $s = 11{,}5_{56}$ g/cm³, die um 6,1% hinter der röntgenographisch bestimmten idealen Dichte[2] $s = 12{,}304$ g/cm³ zurückbleibt und so zeigt, wieweit der Sinterkörper als kompakt anzusprechen ist.

Die mit dem Diesselhorst-Kompensator vorgenommenen Widerstandsmessungen ergaben einen Eispunktswiderstand von $R_{273} = 0{,}000\,731\,4_6\,\Omega$, woraus ein spezif. Widerstand $\varrho_{273} = R_{273}\, q/l = 7{,}15_{71} \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm

[1] W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik **7**, 892 [1930].

[2] L. V. Whitney, Physic. Rev. **48**, 458 [1935].

folgt; zieht man hiervon den als temperaturunabhängig angenommenen bei 20° abs (s. u.) bestimmten Restwiderstand von $z = 6{,}80\,\%$ ab, so kommt man zu einem auf ideale Reinheit bzw. Entfestigung extrapolierten Idealwert von

$$[\varrho_{273}] = 6{,}67_0 \cdot 10^{-6}\,\Omega\ \mathrm{cm}$$

$$\text{bzw. } [\varkappa_{273}] = 1/[\varrho_{273}] = 1{,}49_8 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1};$$

er dürfte für eine völlig kompakte Probe noch etwas kleiner ausfallen. Jedenfalls ist der neue Zahlenwert für das reinere Ru erwartungsgemäß wesentlich geringer als der Wert von Meißner[1] $\varrho_{273} = 7{,}6 \cdot 10^{-6}$ oder von Bridgman[3] $\varrho_{273} = 7{,}64 \cdot 10^{-6}\,\Omega$cm. Dieser Sachverhalt illustriert die Unsicherheit über die physikalischen Daten reinster Metalle. Das Widerstandsverhältnis bei 100,12° C wurde zu $r_{373} = R_{373}/R_{273} = 1{,}419_1$ gemessen und mit der Nernst-Matthiessenschen Regel auf $[r] = (r_{\mathrm{gem}} - z)/(1-z)$ auf $[r_{373}] = 1{,}449_5$ reduziert. Demgemäß beträgt der mittlere Widerstands-Temperaturkoeffizient des ideal reinen und entfestigten Ru im Intervall 0° bis 100° C

$$\beta_0^{100} = 0{,}449_0\,\%/\mathrm{Grad}.$$

In siedender Luft von $T_s = 81{,}7°$ abs betrug das gemessene Widerstandsverhältnis $r_{81,7} = 0{,}1734$, woraus das reduzierte (s. o.) zu $[r_{81,7}] = 0{,}1054$ berechnet wird. Die Meißnersche Ru-Probe zeigt (interpoliert) bei unserer Meßtemperatur 81,7° abs $r_{\mathrm{gem}} = 0{,}1905$ und mit dem von unserem Restwiderstand wenig abweichenden Wert $z = 0{,}0827$ ein ideales Widerstandsverhältnis $[r_{81,7}] = 0{,}1078$, das 2,3% größer als unser Grenzwert ausfällt. Dies illustriert wiederum, wie wenig man mit einem temperaturunabhängigen Restwiderstand rechnen darf und welche Unsicherheit der Extrapolation auf ideal reine und entfestigte Metalle noch anhaftet.

In siedendem H_2 ($T_s = 20{,}38°$ abs) zeigte das Ru ein Widerstandsverhältnis $r_{20} = 0{,}0683$. Mit Meißner[1], der die Messungen bis 1,17° abs hinab erstreckt hat, setzen wir $[r_{20}] = 0{,}0003$ und erhalten damit den oben benutzten Betrag des Restwiderstandes $z = 0{\cdot}068_0$, der offenbar von der relativ großen Unsicherheit über den geringen Absolutbetrag von $[r_{20}]$ recht unabhängig ist. Bekanntlich ist es unmöglich, Ru durch Ziehen, Walzen o. ä. plastisch zu verformen. Damit entfällt leider auch die Möglichkeit, den Restwiderstand, der mangels Verunreinigungen fast nur auf dem bei der hohen Sintertemperatur von 2200° C gebildeten groben Korn beruhen dürfte, durch eine an eine Verformung anschließende Temperung bei einer niedrigeren Temperatur (etwa $^2/_3$ der absoluten Schmelztemperatur) zu senken.

Damit entfiel auch die Möglichkeit, die magnetische Widerstandserhöhung in einem größeren H- und T-Bereich zu messen, weil die relative Widerstandsänderung $\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ nach Kohler[4] vom Argument $H/(R_T/R_0) = H/\mathfrak{r}_T$ abhängt, also bei größerem Restwiderstand klein ist und dann nicht durch T-Senkung vergrößert werden kann (vgl. Anm. 5, S. 62 ff.). Ein Meßpunkt ergab für 20,4° abs im magnetischen Querfeld von $H_\perp = 40000$ Gauß eine Widerstandsänderung von $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = 15{,}1\,\%$. Bei kleineren Feldstärken konnten die Widerstandsänderungen wegen des kleinen Absolutbetrages nicht mehr sicher gemessen werden.

Somit konnte im Falle des Ru die bei Pt und Rh früher von R. Schulze[6] im Laboratorium des Verf. bestätigte Erwartung nicht direkt geprüft werden, daß bei den Pt-Metallen $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ mit $H/\mathfrak{r}_T$ beschleunigt (wie bei den Metallen der 2., 4. und 6. Gruppe) oder verzögert zunimmt, wie bei den Metallen der 1., 3., 5. und 7. Spalte, je nachdem, ob das Pt-Metall eine gerade oder ungerade Zahl von Valenzelektronen aufweist. Indessen erlaubt der Absolutbetrag der relativen Widerstandsänderung eine solche Prüfung. Nehmen wir mit Meißner[1] die charakteristische Temperatur des Ru zu $\Theta_D = 426°$ an, so folgt daraus[7] $R_{273}/R_\Theta = \mathfrak{r}_{273} = 0{,}598$; damit wird das reduzierte Widerstandsverhältnis $\mathfrak{r}_T = R_T/R_\Theta = (R_T/R_{273})(R_{273}/R_\Theta) = r_T\,\mathfrak{r}_{273} = 0{,}068_3 \cdot 0{,}598 = 0{,}0408_5$, und das Argument $H/\mathfrak{r}_T = 4 \cdot 10^4/0{,}0408_5 = 9{,}79 \cdot 10^2$ Gauß. In dem von R. Schulze[6] (Abb. 5) wiedergegebenen „reduzierten Kohlerschen Diagramm" $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H/\mathfrak{r}_T)$ findet man für diesen $H/\mathfrak{r}_T$-Wert eine relative Widerstandsänderung des Rh von 12%, dagegen für Pt nur 0,41%. Das entspricht unserer theoretischen Erwartung insofern, als sich Ru und Rh (wenigstens im atomaren Zustand) um nur 1 inneres Elektron unterscheiden.

Trotz der verhältnismäßig großen Dicke der Ru-Probe konnte auch deren bisher unbekannter Halleffekt bestimmt werden, da einerseits sehr starke Magnetfelder ($H_{\max} \sim 45000$ Gauß) zur Verfügung standen, und andererseits eine empfindliche Spannungsmessung durch den Diesselhorst-Kompensator in Verbindung mit dem Siemens-Supergalvanometer mit 8 m Lichtweg möglich war. Auf die angewandte Meßtechnik braucht hier nicht eingegangen zu werden, da sie erst kürzlich beschrieben worden ist[8].

Bei Zimmertemperatur ergab sich als Mittelwert über 25 Messungen bei 2 ... 2,9 A Belastungsstrom und $H = 44.7$ kGauß

$$10^6\,A_H = +2200\ \mathrm{CGS}.$$

Hierbei ist das positive, auf Defektelektronen-Überschuß deutende Vorzeichen überraschend, da die an-

[3] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**, 27 [1933].

[4] M. Kohler, Ann. Physik **32**, 211 [1938].

[5] E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1948.

[6] R. Schulze, Physik. Z. **42**, 297 [1941].

[7] W. Meißner, Handbuch der Experimentalphysik von Wien-Harms, Bd. XI/2, S. 63, Akad. Verlagsges., Leipzig 1935.

[8] E. Justi, Ann. Physik **3**, 183 [1948].

deren bisher untersuchten Pt-Metalle normalen Halleffekt zeigen (vgl. Meißner[7], S. 336). Die Beweglichkeit folgt daraus zu

$$v_+ - v_- = 0{,}1 \cdot A_H / \varrho = 2{,}20 \cdot 10^{-4} / 6{,}67 \cdot 10^{-6} = 33 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} .$$

Die verfügbaren Daten erlauben nun auch, den atomaren Widerstand ϱ_{At} bzw. $\varkappa_{At} = 1/\varrho_{At}$ (vgl. Anm. 5, S. 60 ff.) zu berechnen und so das elektrische Leitvermögen des Ru unter Zugrundelegung gleicher Atommengen und gleicher thermischer Störungen (bei $T = \Theta^0$) zu vergleichen.

Durch Multiplikation des Eispunktswiderstandes mit $R_\Theta/R_{273} = 1{,}0598$ erhält man zunächst den spezif. Widerstand bei der Debye-Temperatur $\varrho_\Theta = 11{,}1 \cdot 10^{-6}\ \Omega$ cm, der dann durch Division mit der Kantenlänge $V_{At}^{1/3}$ des ein Grammatom enthaltenden Würfels (Atomvolumen $V_{At} = M_{At}/s = 101{,}7/12{,}304 = 8{,}26\ \text{cm}^3$) den atomaren Widerstand ϱ_{At} bzw. das atomare Leitvermögen $\varkappa_{At} = 1/\varrho_{At}$ ergibt:

$$\varrho_{At} = \varrho_\Theta / V_{At}^{1/3} = \varrho_{273}/\mathfrak{r}_{273}\, V_{At}^{1/3} = 5{,}5^0 \cdot 10^{-6}\ \Omega ;$$

$$\varkappa_{At} = 1{,}8_2 \cdot 10^5\ \Omega^{-1} .$$

Dieser Wert differiert wenig von den $10^6 \varrho_{At}$ der anderen Pt-Metalle, die Meißner[7] (S. 18/19) zu 5,18 für Pd, 4,08 für Pt, 2,82 für Ir und 3,29 für Rh angibt. Innerhalb der schon allein durch die Unsicherheit in der Festlegung der Θ_D gezogenen Grenzen erweist sich also der atomare Widerstand innerhalb einer Untergruppe des Periodischen Systems als konstant[9] (vgl. das Diagramm Abb. 43, S. 61 bei Justi[5]).

Das Meißnersche Ru-Präparat zeigte im Gegensatz zu einer Probe von McLennan, Allen und Wilhelm[10], die einen Restwiderstand von 0,75 aufwies, bis hinab zu 1,17° abs keine Supraleitfähigkeit. Eine experimentelle Prüfung des neuen reinen Ru auf Supraleitfähigkeit scheint von bedeutendem theoretischen Interesse zu sein, weil bisher Supraleitung in der 8. Spalte des Periodischen Systems nicht bekannt ist. Entsprechende Versuche werden nach Wiederherstellung der kriegszerstörten Kälteanlagen baldmöglichst ausgeführt und mitgeteilt werden.

Bei den Messungen wurde ich durch meine Mitarbeiter F. Cirkler, P. O. Gehlhoff und Hermann Schultz in dankenswerter Weise unterstützt.

[9] F. Simon, Z. Physik **27**, 157 [1924]; Z. physik. Chem. **109**, 136 [1924].

[10] J. McLennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Ser. III, **23**, Sect. III, 283 [1929].

IN MEMORIAM

Hugo von Seeliger zum 100. Geburtstag

Am 23. September 1849 wurde Hugo Seeliger als Sohn des deutschen Bürgermeisters von Biala bei Bielitz (Österreichisch-Schlesien) geboren. Nach dem Studium an den Universitäten Heidelberg und Leipzig führte ihn seine wissenschaftliche Laufbahn über Leipzig und Bonn mit 33 Jahren auf den führenden Posten der Astronomie in München, auf dem er 42 Jahre lang eine glänzende theoretische und pädagogische Tätigkeit entfaltet hat. Eine Reihe tiefgründiger Untersuchungen zur theoretischen Photometrie, aus dem Gebiet der Himmelsmechanik und der physiologischen Optik brachte ihm bald die höchste Anerkennung des In- und Auslandes. Er war 25 Jahre Vorsitzender der Internationalen Astronomischen Gesellschaft und stand sechs Jahre lang als Präsident an der Spitze der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Sein Einfluß auf die Entwicklung der Deutschen Astronomie, die zu seiner Zeit an einem Wendepunkte stand, war sehr bedeutend.

Die umwälzenden Entdeckungen der Physik brachten in ihren Anwendungen auf die Astronomie so große Erfolge und eröffneten so weite Perspektiven, daß dadurch die klassischen Probleme und Methoden der Astronomie in den Hintergrund gedrängt wurden. Seeliger war selbst ein Vertreter der klassischen Schule, der er bis an sein Lebensende treu blieb, und doch wurde er durch manche von ihm in Angriff genommene astrophysikalische Aufgaben zum Wegbereiter des Umbruchs. Ihm ist der systematische Ausbau der theoretischen Photometrie zu verdanken. Die Theorie der Beleuchtung staubförmiger Massen führte ihn und seine Schüler auf die Probleme des Zodiakallichtes, der Beleuchtung dunkler Nebel und zum Nachweis einer staubförmigen Beschaffenheit des Saturnringes. Seine Untersuchungen zur Stellarstatistik schufen die Grundlagen dieses jetzt so bedeutsamen Wissenszweiges der Astronomie. Ins Gebiet der reinen Himmelsmechanik fallen die Untersuchungen Seeligers und seiner Schüler über das vierfache System Zeta Cancri und über die möglichen Störungen der Merkurbahn durch die Massen des Zodiakallichtes. Die Arbeiten über die Vergrößerung des Erdschattens bei Mondfinsternissen führten ihn in ein noch wenig geklärtes Gebiet der physiologisch empfundenen Helligkeitsgrenzen bei astronomischen Messungen, dem er mehrere Arbeiten gewidmet hat.

Nicht alle großangelegten und mit klassischer Strenge durchgeführten Theorien Seeligers sind in ihren letzten Konsequenzen durch die Forschung bestätigt worden. Das von ihm aus Sternzählungen abgeleitete Modell des Sternsystems ist durch Hinzuziehung der Eigenbewegungen ungeheuer erweitert

Thermospannungen an Platinkontakten*

Von Isolde Dietrich und Eduard Rüchardt

Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 482—486 [1949]; eingegangen am 7. April 1949)

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß die an gekreuzten Drähten aus Platin bei einseitiger Erwärmung beobachtete Thermospannung die Existenz einer dünnen Fremdschicht zwischen den Kontaktgliedern zur Voraussetzung hat. Der spezif. thermische Widerstand der einmolekularen Fremdschicht zwischen den Kontaktgliedern und die Thermokraft wurden bestimmt. Es besteht eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den nach der Theorie von M. Kohler berechneten Werten.

In einer früheren Arbeit wurde von I. Dietrich[1] bereits über Thermospannungen am Kontakt im einmetallischen Kreis berichtet. Die Messungen wurden an Gold ausgeführt. Wir beschreiben anschließend Versuche ähnlicher Art an Platin und diskutieren die theoretischen Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen.

Thermospannungen im einmetallischen Kreis bei stark unsymmetrischer Temperaturverteilung wurden vor allem von Benedicks[2] untersucht. Er ist der Meinung, daß es sich dabei um einen Effekt des homogenen Materials im starken Temperaturgefälle handelt. Andere Autoren[3] vertreten die Ansicht, daß Inhomogenitäten im Material, oder, bei Verwendung von Kreuzdrahtkontakten aus dem gleichen Metall, Fremdschichten, die als thermoelektrisch verschieden vom Metall angesehen werden, die Thermospannung verursachen.

In einer theoretischen Abhandlung behandelt M. Kohler[4] diese Probleme näher. Er stellt mit Hilfe elektronentheoretischer Überlegungen fest, daß die am einmetallischen Kontakt gefundene Thermospannung bedingt sein kann durch eine nichtleitende Schicht (vermutlich Metalloxyd) von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers auf den Kontaktgliedern. Kohler ist der Ansicht, daß die im starken Temperaturgefälle an einem homogenen Metallstab auftretende Thermospannung auf die gleiche Ursache zurückzuführen sei, wobei die durch eine sehr dünne Schicht getrennten Kristallite wie hintereinandergeschaltete Kontakte wirken sollen[5]. Eine experimentelle Prüfung der letztgenannten Vermutung ist von uns geplant.

Im folgenden behandeln wir ein spezielleres Problem zur Prüfung der Kohlerschen Theorie.

Theoretische Grundlagen

Die Thermospannung am Kontakt steht in enger Beziehung zu dem elektrischen und thermischen Widerstand des Kontakts. Für den elektrischen Widerstand W_1 zwischen zwei gekreuzten, mit einer bestimmten Last aufeinandergedrückten Drähten aus dem gleichen Metall gilt nach R. Holm[6], sobald der Kontakt mit einer dünnen schlechtleitenden Fremdschicht bedeckt ist,

$$W_1 = \frac{\varrho}{2a} + \frac{\sigma_1}{\pi a^2}, \qquad (1)$$

wobei ϱ der spezif. Widerstand, a der Radius der Kontaktfläche und σ_1 der spezif. Hautwiderstand ist.

Dabei bedeutet $\varrho/2a$ den Engewiderstand, d. h. den Gesamtwiderstand im fremdschichtfreien Kontakt, $\sigma_1/\pi a^2$ den Hautwiderstand des Kontakts. Der Hautwiderstand ist unabhängig vom spezifischen Widerstand der Schicht, da die Leitfähigkeit durch den wellenmechanischen Tunneleffekt bedingt ist. Nach Kohler besitzt nun die Fremdschicht auch eine thermische Leitfähigkeit, die ebenfalls durch den Tunneleffekt verursacht ist. Für das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten er-

* Hrn. Prof. Dr. W. Gerlach zum 60. Geburtstage gewidmet.

[1] I. Dietrich, Thermospannungen am Kontakt mit einmolekularer Fremdschicht im einmetallischen Kreis, Kontaktuntersuchungen III aus dem Physik. Inst. der Univ. München. Z. angew. Physik **1**, 377 [1949].

[2] C. Benedicks, Ergebn. exakt. Naturwiss. **8**, 31 [1929].

[3] G. Borelius, Ann. Physik **60**, 387 [1919]; T. Terada, T. Tsuitsui u. M. Famano, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **3**, 387 [1927]; M. Fraser, Philos. Mag. J. Sci. **25**, 542 [1938].

[4] M. Kohler, Ann. Physik **38**, 542 [1940].

[5] M. Kohler, Naturwiss. **29**, 164 [1941].

[6] R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte, Berlin 1941.

gibt seine Theorie das Wiedemann-Franzsche Gesetz mit demselben Zahlenwert, den man für dieses Verhältnis bei einem homogenen Metall bei höheren Temperaturen erhält.

Wir können also in Analogie zum spezif. Hautwiderstand σ_1 [$\Omega\,\mathrm{cm}^2$] einen spezifisch thermischen Hautwiderstand σ_2 [$\mathrm{Grad\,cm}^2\,\mathrm{W}^{-1}$] definieren, für den entsprechend dem Wiedemann-Franzschen Gesetz

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}\ T = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\ [\mathrm{V^2\,Grad^{-1}}] \qquad (2)$$

gelten soll, wobei $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ [W sec Grad^{-1}] die Boltzmann-Konstante, $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Coul die Elektronenladung und $T = 300°$ K die Temperatur bedeuten.

Der thermische Widerstand W_2 am Kontakt besteht daher ebenfalls aus einem Engewiderstand und einem Hautwiderstand:

$$W_2 = \frac{1}{\lambda 2a} + \frac{\sigma_2}{\pi a^2} \qquad (3)$$

(λ = Wärmeleitzahl).

Außerdem muß analog zum Ohmschen Gesetz gelten:

$$Q = T_{12}/W_2 \qquad (4)$$

Dabei ist Q der Wärmestrom durch den Kontakt und T_{12} die Temperaturdifferenz der Endflächen der Kontaktdrähte (Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und kältesten Stelle an den Kontaktdrähten).

Aus (3) und (4) folgt, daß wegen des thermischen Hautwiderstands $\sigma_2/\pi a^2$ ein Temperatursprung ΔT an der Kontaktstelle existieren muß von der Größe

$$\Delta T = \frac{\sigma_2\, 2\lambda\, T_{12}}{\pi a + 2\lambda\, \sigma_2}\ . \qquad (5)$$

Kohler zeigt nun, daß im wärmedurchflossenen Kontakt an der Kontaktstelle eine Thermospannung auftritt, die dem Temperatursprung ΔT proportional ist. In abgekürzter Schreibweise lautet die von Kohler gefundene Beziehung für die Thermospannung:

$$V = (\mu - B)\,\Delta T = c\,\Delta T. \qquad (6)$$

Dabei bedeutet μ den Thomson-Koeffizienten des betreffenden Materials und B eine Größe, die in komplizierter Weise die Durchlässigkeit der Schicht für Elektronen kennzeichnet. Aus der Theorie findet man für B einen negativen Wert von der Größenordnung des Thomson-Koeffizienten; c ist die Thermokraft, d. h. die thermoelektrische Potentialdifferenz je Grad Temperaturdifferenz.

Durch unsere Messungen an Gold[1] wurden die obigen theoretischen Erwartungen bestätigt. Es wurde festgestellt, daß die Thermospannung am reinmetallischen Kontakt verschwindet, also durch eine dünne Fremdschicht verursacht ist. Die Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes Gl. (2) für den elektrischen und thermischen Hautwiderstand konnte nachgewiesen werden. Auch der numerische Wert für die Thermokraft wurde ermittelt und mit dem aus der Theorie folgenden Wert dem Vorzeichen und der Größenordnung nach in hinreichender Übereinstimmung befunden.

Die Messungen wurden nun aus folgenden Gründen an Platin wiederholt:

1. Die Kohlerschen Berechnungen wurden mit Hilfe der Sommerfeldschen Theorie für freie Elektronen durchgeführt, die sich auf dem Gebiet der thermoelektrischen Erscheinungen nur bei Metallen der ersten Gruppe des periodischen Systems bewährt hat. Es galt nun festzustellen, ob die gefundenen Resultate auch für Platin, ein Element der achten Gruppe des periodischen Systems, gelten.

2. Bei Platin ist der Thomson-Koeffizient μ, im Gegensatz zu Gold, negativ. Die Größe B (Gl. 6) ist ebenfalls negativ und soll nach der Theorie in beiden Fällen näherungsweise den gleichen Wert beibehalten. c sollte also für Gold größer als μ_{Au}, für Platin kleiner als μ_{Pt} sein.

3. An Gold kann erfahrungsgemäß durch Abschaben der Drähte eine fremdschichtfreie Oberfläche an Luft hergestellt werden, während dies bei Platin nicht gelingt. Es ergab sich die Frage, ob bei Platin durch geeignete Behandlung eine reinmetallische Kontaktstelle erhalten werden kann. Diese Frage läßt sich mit Hilfe der Thermospannung sehr genau nachprüfen.

Experimentelle Ergebnisse

Um Gl. (2), das Wiedemann-Franzsche Gesetz, und die Gültigkeit von Gl. (5) für Platinkontakte nachzuprüfen, mußte die Thermospannung gemessen werden in Abhängigkeit vom Kontaktwiderstand, aus dem sich nach Gl. (1) der Radius der Kontaktfläche bestimmen läßt, wenn ϱ und σ_1 bekannt sind.

Die verwendete Versuchsanordnung wurde bereits beschrieben[1]. Es handelt sich um eine Kontaktwaage,

bei der eine kontinuierliche Belastung und Entlastung eines Kreuzdrahtkontaktes mit Hilfe von Magnetspulen ermöglicht wird. Zur Erzielung eines Temperaturgefälles an der Kontaktstelle ist unterhalb des einen Kontaktdrahtes isoliert eine kleine Heizspule angebracht. Der Kontaktwiderstand wird nach der Potentialmethode mit dem Galvanometer im Nebenschluß zum Kontakt gemessen. Nach Abschaltung des durch den Kontakt geschickten Stroms erfolgt die Messung der Thermospannung mit dem gleichen Galvanometer. Es wird, wie bei Gold, nicht die gesamte Thermospannung V, sondern ihre Differenz ΔV bei einer beliebigen Kontaktlast gegenüber der Spannung V bei 500 pond (der größten Last) gemessen. Dies war erforderlich, weil ein konstanter Ausschlag des

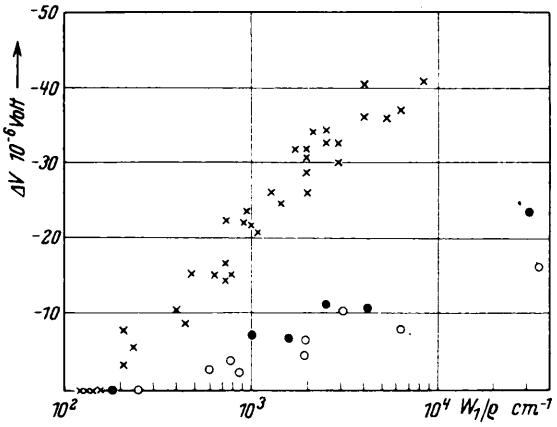


Abb. 1. Thermospannung in Abhängigkeit vom Kontaktwiderstand. × 4 Meßreihen an geschabten Drähten; ● ○ Meßreihen an Drähten im Anlieferungszustand.

Galvanometers, der durch sonstige Thermospannungen in der Leitung bedingt ist, eine unmittelbare Ermittlung der absoluten Thermospannung verhindert.

Zur Orientierung ist (Abb. 1) ΔV in Abhängigkeit von W_1/ϱ in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Die Thermospannung wurde als positiv bezeichnet, wenn der Thermostrom im Galvanometer von der heißeren zur kälteren Stelle des Metalls floß. Bei Platin wurde, wie aus Abb. 1 zu erkennen ist, ΔV mit wachsendem Kontaktwiderstand stärker negativ. Außerdem ist bemerkenswert, daß in Abb. 1 zwei verschiedene Kurven zu erkennen sind, je nachdem, ob die Drähte im Anlieferungszustand untersucht wurden, oder ob sie kurz vor der Messung mit einer Stahlschneide abgeschabt wurden. Das Ergebnis ist dadurch bedingt, daß sich auf frisch geschabten Drähten nur eine monomolekulare Fremdschicht befindet, während Drähte im Anlieferungszustand mit einer etwas dickeren Schicht bedeckt sind. Wir kommen noch darauf zurück, ob diese Erklärung mit der Theorie von Kohler in Einklang ist.

Zur Berechnung der Thermokraft c und zur Bestimmung von σ_2 wurden die Messungen an frischgeschabten Drähten verwendet, da es nur hier möglich war, aus dem Widerstand mit Hilfe von Gl. (1) den Radius der Kontaktfläche zu berechnen. Denn nur für einmolekulare Fremdschichten auf Platin ist nach früheren Messungen in unserem Institut $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-9}\,\Omega\,\mathrm{cm}^2$ bekannt. $1/V$ muß von $2a$ linear abhängig sein, falls die oben angegebenen Überlegungen auf Platin anwendbar sind, wie aus einer Verbindung von Gl. (5) und (6) ersichtlich ist:

$$\frac{1}{V} = \frac{\pi a}{c\,\sigma_2\,2\lambda\,T_{12}} + \frac{1}{c\,T_{12}}. \qquad (7)$$

Es sei $V - \Delta V = V'$, die Gesamtthermospannung bei 500 pond, die für ein bestimmtes Material und eine bestimmte Temperaturdifferenz der Endflächen T_{12} einen konstanten Wert besitzt. Es ist nun möglich, V' zu bestimmen, wenn es gelingt, durch Erhitzen der Kontaktstelle die Schicht zu beseitigen, wie an anderer Stelle näher ausgeführt ist[1]. Damit erhält man auch den Absolutwert V der thermoelektrischen Potentialdifferenz bei beliebigen Lasten.

Zur Reinigung der Kontaktstelle durch Erhitzen ist folgendes zu bemerken. Nach Angaben von Holm[6] (einige Probeversuche dieser Art wurden auch im hiesigen Institut angestellt) war es wahrscheinlich, daß der Kontakt reinmetallisch wurde, sobald er auf eine Temperatur, die oberhalb der Entfestigungstemperatur des verwendeten Materials lag, erhitzt wurde. Es trat dann Verschweißung der Kontakte ein, was durch Kohäsion reinmetallischer Oberflächen zu erklären ist. Die Übertemperatur T_1 an der Kontaktstelle konnte mit Hilfe der Spannung am Kontakt U bestimmt werden nach der Formel von Kohlrausch und Diesselhorst[7].

$$U^2 = \int_{T_0}^{T_1} 8\varrho\lambda\,dT. \qquad (8)$$

T_0 ist dabei die mittlere Temperatur der Endflächen der Kontaktdrähte in Grad K. Durch Verwendung großer Stromstärken, etwa 20 bis 30 A, konnten wir erreichen, daß ungefähr 1 Min. lang

[7] F. Kohlrausch, Ann. Physik **1**, 132 [1900]; H. Diesselhorst, ebenda **1**, 312 [1900].

der Spannungsabfall am Kontakt 0,4 bis 0,6 V betrug (Entfestigungsspannung 0,25 V). Wenn die Kontaktstelle geschlossen blieb, war nach dieser starken Erhitzung die Thermospannung tatsächlich verschwunden. Nach einmaligem Öffnen des Kontakts erreichte die Spannung wieder den Wert, der für eine mit einmolekularer Schicht bedeckte Oberfläche charakteristisch ist.

Dieser Versuch war nicht nur zur Bestimmung der Gesamtthermospannung V wichtig, er war wiederum eine direkte Bestätigung dafür, daß

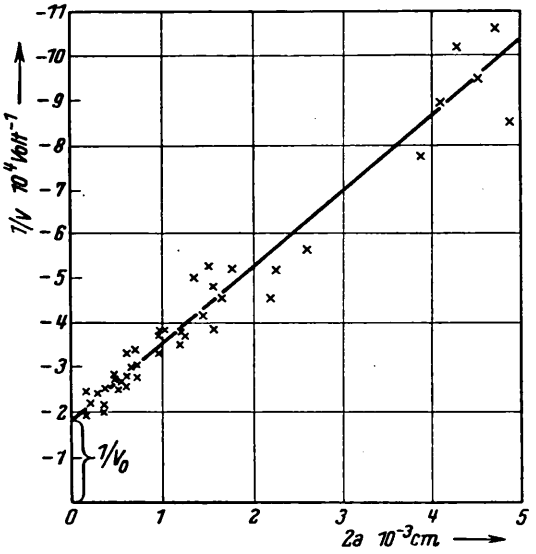


Abb. 2. Reziproke Thermospannung in Abhängigkeit vom Durchmesser der Kontaktfläche. × 4 Meßreihen an geschabten Drähten.

dünnste Fremdschichten die Thermospannung am Kontakt bedingen.

In Abb. 2 ist die so ermittelte reziproke Thermospannung in Abhängigkeit vom Durchmesser der Kontaktfläche aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, woraus folgt, daß Gl. (7) auch für Platin anwendbar ist. (Die Streuung der Meßpunkte ist zwar erheblich, jedoch ist bei derartigen Messungen keine größere Genauigkeit zu erwarten.)

Mit Hilfe des Steigungsmaßes b der in Abb. 2 gezeichneten Geraden kann der spezifisch thermische Hautwiderstand σ_2 berechnet werden. Nach Gl. (7) gilt:

$$\sigma_2 = \frac{\pi}{V_0 4 b \lambda},$$

wobei der Wert von $1/V$ für $a = 0$ mit $1/V_0$ bezeichnet ist. Aus Abb. 2 ermittelt man $1/V_0 = -1{,}8 \cdot 10^4\ [\mathrm{V}^{-1}]$ und $b = -1{,}7 \cdot 10^7\ [\mathrm{V}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}]$. Mit $\lambda = 0{,}7\ [\mathrm{W\,cm}^{-1}\,\mathrm{Grad}^{-1}]$ findet man

$$\sigma_2 = 1{,}17 \cdot 10^{-3}\ [\mathrm{Grad\,cm^2\,W^{-1}}],$$

und für die Wiedemann-Franzsche Zahl

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1{,}17 \cdot 10^{-3}} = 4{,}3 \cdot 10^{-6}\ [\mathrm{V^2\,Grad^{-1}}].$$

Für σ_1 wurde der bei früheren Untersuchungen größenordnungsmäßig gefundene Wert $5 \cdot 10^{-9}$ $[\Omega\,\mathrm{cm}^2]$ gesetzt.

Der theoretische Wert der Wiedemann-Franzschen Zahl $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ liegt zwar höher als der von uns an Platinkontakten gefundene. Mehr als eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung ist bei derartigen Messungen aber nicht zu erwarten.

Zur Bestimmung der Thermokraft c mußte die Temperaturdifferenz der Endflächen T_{12} gemessen werden, denn für $a = 0$ gilt nach Gl. (7):

$$c = V_0\, T_{12}.$$

Sie ergab sich zu $\sim 33°$. (Über die Ausführung der Messung vgl. Anm. 1.) Somit erhält man

$$c = -1{,}7 \cdot 10^{-6}\ [\mathrm{V\,Grad^{-1}}].$$

Wir fanden für weiches Gold $c = +0{,}6 \cdot 10^{-6}$, für hartes Gold $c = +1{,}8 \cdot 10^{-6}\ [\mathrm{V\,Grad^{-1}}]$. Der Absolutwert der Thermokraft ist also für Platin und Gold nahezu der gleiche.

Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

Nach Gl. (6) hängt der Wert der Thermokraft c sowohl vom Thomson-Koeffizienten μ als auch von der Größe B ab. B wurde numerisch berechnet, wobei für den Durchlässigkeitskoeffizienten der Schicht für Elektronen der von Holm und Kirschstein[8] angegebene Wert gesetzt wurde. Der Ausdruck für B lautet dann:

$$B = \frac{\pi^2 k^2 T \left(1{,}15 \frac{\pi^2}{h} y \sqrt{2m}\left(1 - \frac{e^2}{2y\varphi}\right)\right)^2}{6e\left(1 + 1{,}15 \frac{\pi^2}{h} y \sqrt{2m}\left(1 - \frac{e^2}{2y\varphi}\right)\sqrt{\varphi} - \frac{e^2}{y} \ln 2\right)} \qquad (9)$$

(k = Boltzmann-Konstante, h = Planckssches Wirkungsquantum, y = Schichtdicke, m = Elektronen-

[8] R. Holm u. B. Kirschstein, Physik. Z. 36. 882 [1935].

masse, e = Elektronenladung [negatives Vorzeichen], q = Austrittsarbeit der Elektronen).

Zur Berechnung von B muß die Austrittsarbeit q der Elektronen vom Metall ins Vakuum bekannt sein, sonst gehen außer der Temperatur T nur universelle Konstanten in Gl. (9) ein. q und y wird für Gold und Platin wenig verschieden sein, nämlich q = 4 bis 6,5 eV, y = 3 bis 6 Å. B ist (wegen des negativen Vorzeichens von e) für beide Materialien dem Vorzeichen nach negativ und von der Größenordnung 1 bis $5 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}].

Die Thermokraft eines mit einer einmolekularen Fremdschicht bedeckten Goldkontaktes ergibt sich durch Addition einer Zahl der gleichen Größenordnung zum Thomson-Koeffizienten μ = $+1.6 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}] (nach Borelius). Man berechnet

$$c_{Au} \sim 3 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-6} \text{ [V Grad}^{-1}\text{]}.$$

Experimentell wurde gefunden 0,6 bis $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]. Bei Platin ist der Thomson-Koeffizient negativ und beträgt $\mu \sim -8 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]. Nach der Theorie erwartet man also für $c_{Pt} \sim -3$ bis $-7 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]; gemessen wurde $\sim -2 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}].

Da die Ermittlung von B nicht ganz frei von Willkür ist, und bei der experimentellen Bestimmung des Thomson-Koeffizienten wegen der Schwierigkeit der Messung und der starken Abhängigkeit von der Reinheit des Materials keine große Genauigkeit erreicht werden kann, darf die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. Vor allem ist es verständlich, daß sich die gleiche Größenordnung und das umgekehrte Vorzeichen für c bei Gold und Platin ergibt, trotz der recht verschiedenen Größe von $|\mu|$.

Zum Schluß untersuchen wir, ob die S. 484 erwähnte Abnahme der Thermokraft bei dickeren Fremdschichten bei Platin ebenfalls aus theoretischen Überlegungen erklärt werden kann. Aus den Widerstandsmessungen bei Drähten im Anlieferungszustand war zu ersehen, daß die Schichten noch so dünn waren, daß der Tunneleffekt für die Stromleitung maßgebend war ($y < 30$ Å). Gl. (6) bleibt daher näherungsweise anwendbar. Die Austrittsarbeit q wird nun mit zunehmender Schichtdicke kleiner, da bei dickeren Schichten nicht mehr mit der Austrittsarbeit Metall — Vakuum, sondern mit der Austrittsarbeit Metall — Fremdschicht (Halbleiter) zu rechnen ist[6]. Aus Gl. (9) ergibt sich, daß sowohl mit zunehmender Schichtdicke y als auch mit abnehmender Austrittsarbeit q der Absolutwert von B wächst, woraus folgt, daß bei Platin bei dickeren Schichten von $|\mu|$ ein größerer Wert abgezogen werden muß als bei einmolekularen Schichten. Die Thermokraft c muß demnach kleiner werden, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Über sphärische elektromagnetische Eigenschwingungen in Räumen, die Plasmen enthalten

Von Winfried Otto Schumann

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **4 a**, 486–491 [1949]; eingegangen am 3. April 1949)

Es wird für eine mit Plasma gefüllte Hohlkugel, für eine dielektrische und eine leitende Kugel in einer Plasmaatmosphäre und für eine Plasmakugel in Luft gezeigt, inwieweit die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante die Schwingungsvorgänge ändert, und insbesondere inwieweit die Möglichkeit einer negativen Dielektrizitätskonstanten neue Schwingungstypen ergibt.

Für eine Reihe von Problemen, die bei kurzen Wellen in Gasentladungen oder sonstwie ionisierten Medien auftreten, ist es erwünscht, zu wissen, wie sich durch das Vorhandensein eines Plasmas bisher schon bekannte hochfrequente Schwingungsfelder und Eigenfrequenzen ändern. Es soll daher im folgenden an einer Reihe besonders einfacher Schwingungstypen gezeigt werden, wie sie bei Anwesenheit eines Plasmas verlaufen, wobei insbesondere die geringsten möglichen Eigenfrequenzen gesucht sind. Das Plasma sei bestimmt durch seine Dielektrizitätskonstante (D.K.) $\varepsilon_P = 1 - (\omega_0^2/\omega^2)$ und seine Eigenfrequenz $\omega_0^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}$. Seine Dämpfung ist vernachlässigt. Die hochfrequenten Felder seien bestimmt durch ein

masse, e = Elektronenladung [negatives Vorzeichen], q = Austrittsarbeit der Elektronen).

Zur Berechnung von B muß die Austrittsarbeit q der Elektronen vom Metall ins Vakuum bekannt sein, sonst gehen außer der Temperatur T nur universelle Konstanten in Gl. (9) ein. q und y wird für Gold und Platin wenig verschieden sein, nämlich q = 4 bis 6,5 eV, y = 3 bis 6 Å. B ist (wegen des negativen Vorzeichens von e) für beide Materialien dem Vorzeichen nach negativ und von der Größenordnung 1 bis $5 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}].

Die Thermokraft eines mit einer einmolekularen Fremdschicht bedeckten Goldkontaktes ergibt sich durch Addition einer Zahl der gleichen Größenordnung zum Thomson-Koeffizienten μ = $+1.6 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}] (nach Borelius). Man berechnet

$$c_{Au} \sim 3 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-6} \text{ [V Grad}^{-1}\text{]}.$$

Experimentell wurde gefunden 0,6 bis $1.8 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]. Bei Platin ist der Thomson-Koeffizient negativ und beträgt $\mu \sim -8 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]. Nach der Theorie erwartet man also für $c_{Pt} \sim -3$ bis $-7 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}]; gemessen wurde $\sim -2 \cdot 10^{-6}$ [V Grad^{-1}].

Da die Ermittlung von B nicht ganz frei von Willkür ist, und bei der experimentellen Bestimmung des Thomson-Koeffizienten wegen der Schwierigkeit der Messung und der starken Abhängigkeit von der Reinheit des Materials keine große Genauigkeit erreicht werden kann, darf die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. Vor allem ist es verständlich, daß sich die gleiche Größenordnung und das umgekehrte Vorzeichen für c bei Gold und Platin ergibt, trotz der recht verschiedenen Größe von $|\mu|$.

Zum Schluß untersuchen wir, ob die S. 484 erwähnte Abnahme der Thermokraft bei dickeren Fremdschichten bei Platin ebenfalls aus theoretischen Überlegungen erklärt werden kann. Aus den Widerstandsmessungen bei Drähten im Anlieferungszustand war zu ersehen, daß die Schichten noch so dünn waren, daß der Tunneleffekt für die Stromleitung maßgebend war ($y < 30$ Å). Gl. (6) bleibt daher näherungsweise anwendbar. Die Austrittsarbeit q wird nun mit zunehmender Schichtdicke kleiner, da bei dickeren Schichten nicht mehr mit der Austrittsarbeit Metall — Vakuum, sondern mit der Austrittsarbeit Metall — Fremdschicht (Halbleiter) zu rechnen ist[6]. Aus Gl. (9) ergibt sich, daß sowohl mit zunehmender Schichtdicke y als auch mit abnehmender Austrittsarbeit q der Absolutwert von B wächst, woraus folgt, daß bei Platin bei dickeren Schichten von $|\mu|$ ein größerer Wert abgezogen werden muß als bei einmolekularen Schichten. Die Thermokraft c muß demnach kleiner werden, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Über sphärische elektromagnetische Eigenschwingungen in Räumen, die Plasmen enthalten

Von Winfried Otto Schumann

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **4 a**, 486–491 [1949]; eingegangen am 3. April 1949)

Es wird für eine mit Plasma gefüllte Hohlkugel, für eine dielektrische und eine leitende Kugel in einer Plasmaatmosphäre und für eine Plasmakugel in Luft gezeigt, inwieweit die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante die Schwingungsvorgänge ändert, und insbesondere inwieweit die Möglichkeit einer negativen Dielektrizitätskonstanten neue Schwingungstypen ergibt.

Für eine Reihe von Problemen, die bei kurzen Wellen in Gasentladungen oder sonstwie ionisierten Medien auftreten, ist es erwünscht, zu wissen, wie sich durch das Vorhandensein eines Plasmas bisher schon bekannte hochfrequente Schwingungsfelder und Eigenfrequenzen ändern. Es soll daher im folgenden an einer Reihe besonders einfacher Schwingungstypen gezeigt werden, wie sie bei Anwesenheit eines Plasmas verlaufen, wobei insbesondere die geringsten möglichen Eigenfrequenzen gesucht sind. Das Plasma sei bestimmt durch seine Dielektrizitätskonstante (D.K.) $\varepsilon_P = 1 - (\omega_0^2/\omega^2)$ und seine Eigenfrequenz $\omega_0^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}$. Seine Dämpfung ist vernachlässigt. Die hochfrequenten Felder seien bestimmt durch ein

Vektorpotential $\mathfrak{A}$, die Zeitabhängigkeit durch $\exp(j\omega t)$.

$$\mathfrak{B} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \quad (1) \qquad \text{oder} \qquad \mathfrak{D} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \quad (2)$$

$$\mathfrak{E} = -j\omega\mathfrak{A} - \operatorname{grad}\varphi, \qquad \mathfrak{H} = j\omega\mathfrak{A} + \operatorname{grad}\varphi,$$

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \frac{\omega^2}{v^2}\mathfrak{A} - j\frac{\omega}{v^2}\operatorname{grad}\varphi,$$

$$v^2 = \frac{c^2}{\varepsilon\mu}.$$

Wird $\mathfrak{A}$ in einem sphärischen Koordinatensystem r, Θ, φ parallel zum Radiusvektor gewählt, so ist im 1. Fall $\mathfrak{B}$ senkrecht zum Radiusvektor (transversale H-Welle), im Falle 2 steht dann $\mathfrak{D}$ senkrecht dazu (transversale E-Welle). Ist A der Betrag von $\mathfrak{A}$, so ist mit

$$-j\frac{\omega}{v^2}\varphi = \operatorname{div}\mathfrak{A} = \frac{\partial A}{\partial r},$$

eine partikuläre Lösung

$$A = \exp(jm\varphi)\, P_l^m(\cos\Theta)\sqrt{r}\, Z_{l+1/2}(kr), \quad (3)$$
$$k = \omega/v.$$

P_l^m ist die zugeordnete Kugelfunktion, Z eine Bessel-Funktion. Wir beschränken uns auf den einfachen Fall $m = 0$, $l = 1$ und erhalten

$$A = \sqrt{r}\, Z_{3/2}(kr)\cos\Theta.$$

Dann wird für die transversale H-Welle

$$B_\varphi = \frac{k}{\sqrt{kr}} Z_{3/2}(kr)\sin\Theta,$$

$$E_r = -j\omega\frac{2}{(kr)^{3/2}} Z_{3/2}(kr)\cos\Theta, \quad (4)$$

$$E_\Theta = -j\omega\frac{1}{(kr)^{3/2}}\left[Z_{3/2}(kr) - kr\, Z_{1/2}(kr)\right]\sin\Theta,$$

und für die transversale E-Welle

$$D_\varphi = \frac{k}{\sqrt{kr}} Z_{3/2}(kr)\sin\Theta,$$

$$H_r = j\omega\frac{2}{(kr)^{3/2}} Z_{3/2}(kr)\cos\Theta,$$

$$H_\Theta = j\omega\frac{1}{(kr)^{3/2}}\left[Z_{3/2}(kr) - kr\, Z_{1/2}(kr)\right]\sin\Theta. \quad (5)$$

I. Leitende Hohlkugel, mit Plasma gefüllt

Es kommen nur Bessel-Funktionen 1. Art in Frage.

a) Transversale H-Welle. An der Kugeloberfläche $r = a$ muß $E_\Theta = 0$ sein.

Daraus folgt[1] $\operatorname{tg} ka = \frac{ka}{1-(ka)^2}$ mit der kleinsten Wurzel $ka = 2{,}74$. Da $k^2 = \omega^2/v^2 = (1/c^2)(\omega^2 - \omega_0^2)$, ist die Eigenfrequenz

$$\omega_{ei}^2 = \omega_0^2 + \frac{7{,}51}{a^2}c^2. \quad (6)$$

Der zweite Teil dieses Ausdruckes gibt die Eigenfrequenz für die mit Luft gefüllte Kugel, $\omega_0 = 0$, $\varepsilon_r = 1$. Die Eigenfrequenz ω_{ei} ist also immer größer als die Eigenfrequenz ω_0 des Plasmas. Der Unterschied beider hängt davon ab, ob $\omega_0 \lessgtr (2{,}74/a)\,c$.

b) Transversale E-Welle. In diesem Falle müssen für $r = a$, D_φ und $H_r = 0$ werden, woraus folgt $\operatorname{tg} ka = ka$, mit der kleinsten endlichen Wurzel $ka = 4{,}49$.

Dann wird

$$\omega_{ei}^2 = \omega_0^2 + (4{,}49\, c/a)^2. \quad (7)$$

Also auch hier ist die Eigenfrequenz größer als ω_0, und ε_P daher positiv.

II. Dielektrische Kugel in Plasmaatmosphäre

(Ungedämpfte Wellen, keine Strahlung)

In diesem Fall ist für den Innenraum (i) die Bessel-Funktion 1. Art und im Außenraum (Plasma, a) die Hankelsche Funktion einzuführen (2. Art, nach außen strahlend, mit negativ imaginärem Argument, d. h. $\varepsilon_P < 1$, $\omega < \omega_0$, wobei das Feld nach außen exponentiell abfällt).

a) Für die transversale H-Welle gilt wegen der Stetigkeit von B_φ und E_Θ für $r = a$

$$\frac{1}{m_i^2}\left[1 - \frac{m_i}{l}\frac{Z_{l-1/2}^i(m_i)}{Z_{l+1/2}^i(m_i)}\right] = \frac{1}{m_a^2}\left[1 - \frac{m_a}{l}\frac{Z_{l-1/2}^a(m_a)}{Z_{l+1/2}^a(m_a)}\right], \quad (8)$$

$$m_i = k_i a, \quad m_a = k_a a, \quad k = \omega/v.$$

Ferner ist $m_a^2 - m_i^2 = (\omega^2 a^2/c^2)(\varepsilon_a - \varepsilon_i)$, und da $\varepsilon_a = 1 - (\omega_0^2/\omega^2)$ ist,

$$(m_i^2/\varepsilon_i) - m_a^2 = (a^2/c^2)\,\omega_0^2,$$

[1] F. Borgnis, Ann. Physik (5) **35**, 375 [1939].

oder, wenn für $\omega < \omega_0$ m_a imaginär wird, $m_a = -j m_a'$,

$$(m_i^2/\varepsilon_i) + m_a'^2 = (a^2/c^2)\,\omega_0^2. \tag{9}$$

Mit $l = 1$ und Einführung der Werte der Besselschen Funktion halbzahliger Ordnung wird aus (8)

$$\frac{1}{m_i^2} - \frac{\operatorname{tg} m_i}{\operatorname{tg} m_i - m_i} = -\left(\frac{1}{m_a'^2} + \frac{1}{1+m_a'}\right). \tag{10}$$

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang von m_i und m_a' nach Gl. (10). Diese Kurven sind zu schneiden mit den Ellipsen der Gl. (9), um im Punkt P die Werte m_a' und m_i festzulegen.

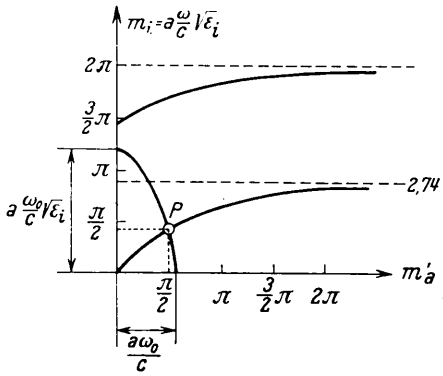


Abb. 1. Zusammenhang von m_i und m_a' nach Gl. (10).

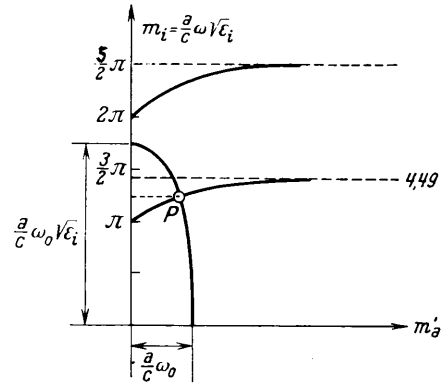


Abb. 2. Zusammenhang von m_i und m_a' nach Gl. (12).

Aus m_i folgt die Eigenfrequenz mit $\omega = m_i \frac{c}{a}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_i}}$.

Man sieht zunächst, daß ungedämpfte Schwingungen mit imaginärem m_a, also ohne Ausstrahlung, möglich sind. Aus der Abb. 1 sieht man, daß ω immer kleiner als ω_0 ist, die D.K. ε_P des Plasmas aber negativ ist. Je kleiner ω_0 ist, desto kleiner wird auch ω. Für kleine m_a' und m_i ist $m_i = \sqrt{2}\,m_a'$, $\omega_{ei}^2 = \omega_0^2 \frac{1}{1+(\varepsilon_i/2)}$.

Mit ω_0 verschwindet auch ω, d. h. ohne bewegte Elektronen ist dieser Schwingungstyp unmöglich. Da

$$H_{1/2}^2(-jx) = \frac{1}{\sqrt{j}}\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\exp(-x) \quad \text{und}$$

$$H_{3/2}^2(-jx) = \sqrt{j}\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\left(1+\frac{1}{x}\right)\exp(-x)$$

und $x = k_a' r = m_a'(r/a)$ ist, bedeutet kleines m_a' einen sehr langsamen exponentiellen Feldabfall nach außen. Es ist also bei kleinem ω_0/c ein relativ großes räumliches Plasmavolumen, das sich an den Schwingungen beteiligt. Wächst ω_0/c, so wachsen auch m_i und m_a'. m_a' kann beliebig groß werden, d. h. das Feld fällt immer rascher exponentiell nach außen ab und verteilt sich bei großem m_a' nur auf eine dünne Schicht um die dielektrische Kugel. Dagegen kann m_i höchstens bis zum Wert 2,74 anwachsen, der der Eigenfrequenz der dielektrischen Kugel mit Metallumhüllung entspricht (s. Abschn. I a). Es ist dies die höchstmögliche Frequenz der untersten Kurve der Abb. 1. Bei größerem $a\omega_0/c$ treten dagegen auch Schnitte mit den höher liegenden m_i-m_a'-Kurven auf, die höheren Frequenzen (Oberwellen) dieses Typs entsprechen.

b) Für die transversale *E-Welle* lautet die Stetigkeitsbedingung für $r = a$

$$\frac{m_i Z_{l-1/2}^i(m_i)}{Z_{l+1/2}^i(m_i)} = \frac{m_a Z_{l-1/2}^a(m_a)}{Z_{l+1/2}^a(m_a)}, \tag{11}$$

oder (für $l = 1$)

$$\frac{m_i \operatorname{tg} m_i}{-1 + \frac{1}{m_i}\operatorname{tg} m_i} = -\frac{m_a'^2}{m_a'+1}. \tag{12}$$

Abb. 2 zeigt den Zusammenhang von m_i und m_a nach Gl. (12).

Die Kurven sind wieder mit der Ellipse mit den Halbachsen $(a/c)\,\omega_0\sqrt{\varepsilon_i}$ und $(a/c)\,\omega_0$ zu schneiden, um den Betriebspunkt P zu bekommen. Hier gibt es einen unteren kritischen Wert der Plasmadichte, $(a/c)\,\omega_0\sqrt{\varepsilon_i} = \pi$, oberhalb dessen überhaupt erst Schwingungen möglich sind. Es ist allgemein $\omega < \omega_0$: nur in diesem kritischen Punkt

wird $\omega = \omega_0$. Je größer der Kugelradius und ihre D.K. ist, um so tiefer liegt die kritische Frequenz. Mit wachsender Plasmadichte wächst auch ω_{ei} und m_a'. Auf der untersten Kurve von Abb. 2 kann m_i nicht über 4,49 wachsen bei $m_a' \to \infty$. Diesem Werte entspricht die Bedingung $\operatorname{tg} m_i = m_i$, d. h. der leitend begrenzten Hohlkugel (s. Abschn. I b). Der kleinste Wert, den m_a' annehmen kann, ist $\pi/\sqrt{\varepsilon_i}$, d. h. der felderfüllte Raum im Plasma ist schon bei der unteren Grenzfrequenz beschränkt und schrumpft um so mehr zusammen, je größer $(a/c)\,\omega_0$ ist.

III. Gut leitende Kugel in einer Plasmaatmosphäre

Dieser Fall ist als Grenzfall für $\varepsilon_i \to \infty$ aus Gl. (8) und bzw. (11) abzuleiten und ergibt für die *transversale H-Welle*:

$$l = m_a \frac{H_{1/2}^2(m_a)}{H_{3/2}^2(m_a)},$$

aus der für $m_a = \frac{j}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{3}$ folgt. Es folgt dies auch aus der Bedingung $E_\Theta = 0$ für $r = a$ nach Gl. (4). Mit $m_a = a\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_P}$ folgt für ω

$$\omega^2 = \omega_0^2 + (c^2/a^2)\left(\frac{1}{2} \pm j\frac{\sqrt{3}}{2}\right),$$

und mit $\omega = \omega_{ei} + j\beta$

$$2\omega_{ei}^2 = \left(\omega_0^2 + \frac{c^2}{2a^2}\right)\left[1 + \sqrt{1 + \frac{3}{4}\frac{c^4}{a^4}\frac{1}{(\omega_0^2 + c^2/2a^2)^2}}\right],$$

$$2\beta^2 = \left(\omega_0^2 + \frac{c^2}{2a^2}\right)\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{3}{4}\frac{c^4}{a^4}\frac{1}{(\omega_0^2 + c^2/2a^2)^2}}\right].$$

Die Frequenz ist komplex mit positiv imaginärem Teil, die Schwingung ist gedämpft. Die Eigenfrequenz liegt über der Plasmaeigenfrequenz ω_0, ε_P ist positiv.

Wir wollen zwei Grenzfälle betrachten:

1. $\omega_0^2 \ll c^2/2a^2$, $\omega_{ei}^2 \approx \frac{3}{4}c^2/a^2 \gg \omega_0^2$, $\beta^2 = c^2/4a^2$.

Die Kugel schwingt in einem sehr dünnen Plasma, als ob sie sich in Luft befände. Das gilt, wenn $a^2 \ll c^2/2\omega_0^2$.

2. $\omega_0^2 \gg c^2/a^2$, $\omega_{ei}^2 \approx \omega_0^2 \gg c^2/2a^2$, $\beta = \frac{c}{2a}\sqrt{3}\left(\frac{c}{\omega_0 \cdot 2a}\right)$.

$c/2a$ ist die Dämpfung für $\varepsilon_r = 1$. Die Kugel schwingt mit der Eigenfrequenz des Plasmas, die viel größer ist als ihre Eigenfrequenz in Luft. Die Dämpfung ist aber viel kleiner, als sie in Luft wäre. Sie ist je Periode $2\pi\beta/\omega_{ei} = 2\pi\sqrt{3}\left(\frac{c/2a}{\omega_0}\right)^2$ und kann sehr klein werden. Nimmt man als Beispiel $\omega_0 = 2\pi\,10^9\ \mathrm{sec}^{-1}$, was etwa einem mittleren Plasma in einer Niederdruck-Hg-Entladung entspricht, so ist für $a \gg 2{,}5$ cm die obige Bedingung erfüllt. Oder nimmt man als sehr große Kugel die Erde mit $a = 6000$ km an, so ist deren Eigenfrequenz in Luft $\omega_{ei_{\varepsilon_r=1}} = 25\sqrt{3}\ \mathrm{sec}^{-1}$, und es müßte $\omega_0 \gg 25\ \mathrm{sec}^{-1}$ sein, damit die obige Bedingung erfüllt ist. Mit $\omega_0 \approx 10^6\ \mathrm{sec}^{-1}$ z. B. wäre dann $\beta = 10^{-3}\ \mathrm{sec}^{-1}$. In einer derartigen weit ausgedehnten Atmosphäre wäre die Eigenfrequenz $f_{ei} = 1{,}5 \cdot 10^5\,H$ und die Schwingung nach 10^3 sec auf $1/e$ gefallen.

Für die transversale E-Welle wäre analog nach den Gln. (11) und (5) $Z_{3/2}(m_a) = 0$ zu setzen, d. h. $m_a = j$, woraus $\omega_{ei} = \sqrt{\omega_0^2 - c^2/a^2}$ folgt.

Im Gegensatz zum vorigen Fall wäre hier für $\omega_0 > a/c$ eine periodische ungedämpfte Schwingung möglich, die aber physikalisch nicht realisierbar ist, da die Felder nach außen exponentiell zunehmen müßten. Für $\omega_0 < c/a$ wird ω_{ei} rein imaginär, die Felder klingen ohne Schwingungen ab. Die Wurzeln von m_a für die Oberschwingungen in beiden Fällen können der Arbeit von P. Debye[2] entnommen werden.

IV. Plasmakugel von Luft umgeben

Wie bekannt, ergeben dielektrische Kugeln im allgemeinen komplexe Lösungen der Stetigkeitsbedingungen, d. h. gedämpfte Eigenschwingungen (s. z. B. Debye[2]). Wir suchen hier nur die ungedämpften bzw. nahezu ungedämpften Eigenschwingungen, auf die Debye[2] hinweist. Sie treten nur dann auf, wenn das Argument m_a der Hankelschen Funktion im Außenraum sehr klein wird. Wir suchen sie speziell für imaginäres m_i zu bestimmen (ε_P negativ, $\omega < \omega_0$), d. h. die niedersten Frequenzen, die bei Anwesenheit eines Plasmas auftreten können.

Führt man wieder die Werte der halbzahligen Bessel- und Hankel-Funktionen ein, so entsteht

[2] P. Debye, Ann. Physik (4) **30**, 75 [1909].

$$\frac{1}{m_i^2}\left[1-\frac{m_i \operatorname{tg} m_i}{-1+(\operatorname{tg} m_i/m_i)}\right] = \frac{1}{m_a^2}\left[1-j\frac{m_a}{-1+(j\,m_a)}\right]. \tag{13}$$

und mit $m_i = j\,m_i'$

$$-\frac{1}{m_i'^2}\left[1+\frac{m_i' \mathfrak{Tg}\, m_i'}{-1+(\mathfrak{Tg}\, m_i'/m_i')}\right] = \frac{1}{m_a^2}\left[1-\frac{m_a^2}{1+j\,m_a}\right]. \tag{14}$$

Wird m_a sehr klein, so strebt die rechte Seite gegen $(1/m_a^2)(1-m_a^2)$, sie wird also sehr groß und reell. Für die linke Seite von (13) muß dann $\operatorname{tg} m_i = m_i$ werden, was zu unendlich vielen Wurzeln führt, wie sie Debye[2] für positives ε_i bestimmt hat. Für imaginäres m_i muß m_i' auch sehr klein werden, damit die linke Seite von (14) auch sehr groß wird. Sie strebt dann gegen $(-1/m_i'^2)(-2+m_i'^2)$. Die Lösung der Gl. (14) ist dann in erster Näherung $m_i'^2 = 2m_a^2$, so daß $m_a^2 + m_i'^2 \approx 3m_a^2 = \omega_0^2 a^2/c^2$ wird, d. h. $m_a = (\omega/c)a \approx (\omega_0/\sqrt{3})(a/c)$ und die Eigenfrequenz $\omega_{ei} \approx \omega_0/\sqrt{3}$. Die genauere Rechnung ergibt komplexe Werte von m_i und m_a, aber das Dämpfungsglied ist klein von der 3. Ordnung. Es sind demnach ungedämpfte (bzw. sehr schwach gedämpfte) Schwingungen mit $\omega < \omega_0$, $\varepsilon_P < 0$ möglich, wenn $(\omega_0/\sqrt{3})(a/c) \ll 1$ ist. Da die tiefste Eigenfrequenz einer Metallkugel in Luft $\omega_{ei_L} = (c/a)(\sqrt{3}/2)$ ist, bedeutet dies $\omega_0 \ll 2\omega_{ei_L}$.

Der Kugelradius spielt bei der Frequenz ω_{ei} keine Rolle. Je größer der Kugelradius ist, desto geringer ist die zulässige Plasmadichte. Für die Wellenlänge λ_0, die der Plasmaeigenfrequenz ω_0 entspricht, gilt $\lambda_0 \gg (2\pi/\sqrt{3})\,a \sim 3.6\,a$; z. B. für $a = 100$ cm muß $\lambda_0 \gg 3.6$ m sein, für $a = 1$ cm, $\lambda_0 \gg 3.6$ cm.

Für die Verteilung der Felder gelten die Gln. (4). Mit

$$k_i r = \xi_i = j\xi_i', \quad m_i' = j m_i = k_i' a$$

ergibt die Darstellung der Bessel-Funktionen $J_{1/2}$ und $J_{3/2}$ für kleines imaginäres Argument:

$$B_{\varphi_i} = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,k_i'\xi_i' \sin\Theta\, C_i,$$

$$E_{r_i} = -\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,j\omega\cos\Theta\, C_i, \quad E_{\Theta_i} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,j\omega\sin\Theta\, C_i,$$

so daß die elektrischen und magnetischen Felder praktisch um 90° in der Phase gegeneinander verschoben sind. Das Magnetfeld wächst nach außen proportional mit r und besteht aus Kreisen um die z-Achse. Das elektrische Feld ist homogen und überall parallel zur z-Achse. $E_\Theta/E_r = -\operatorname{tg}\Theta$. Seine Größe ist $-j\omega\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,C_i$.

Im Außenraum ergeben sich die Felder aus den Hankel-Funktionen $H^2_{1/2}$ und $H^2_{3/2}$ mit dem Argument $\xi_a = k_a r$, $m_a = k_a a$ zu

$$B_{\varphi_a} = C_a k_a \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{\xi_a^2}(-\xi_a + j)\exp(-j\xi a)\sin\Theta;$$

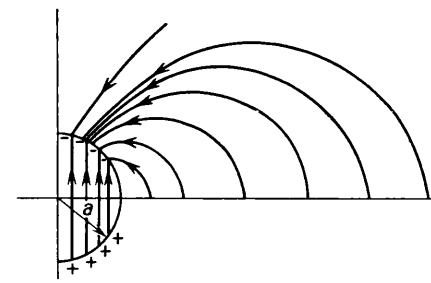


Abb. 3. Skizze der Feldverteilung innerhalb und außerhalb der Kugel.

$$E_{r_a} = -C_a 2j\omega\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{\xi_a^3}(j-\xi_a)\exp(-j\xi a)\cos\Theta;$$

$$E_{\Theta_a} = -C_a j\omega\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{\xi_a^3}[-\xi_a + j(1-\xi_a^2)]\exp(-j\xi a)\sin\Theta.$$

In der Nähe der Kugeloberfläche, wo ξ_a sehr klein ist, gilt

$$B_{\varphi_a} = C_a k_a \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{j}{\xi_a^2}\exp(-j\xi a)\sin\Theta;$$

$$E_{r_a} = C_a 2\omega\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{\xi_a^3}\exp(-j\xi a)\cos\Theta;$$

$$E_{\Theta_a} = C_a\omega\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{1}{\xi_a^3}\exp(-j\xi a)\sin\Theta,$$

so daß hier elektrisches und magnetisches Feld auch nahezu um 90° in der Phase gegeneinander verschoben sind. Nach außen fallen die Felder rasch mit $1/\xi_a^2$ bzw. $1/\xi_a^3$ ab.

Aus

$$E_\Theta : E_r = 1 : 2\operatorname{tg}\Theta = r\,d\Theta : dr$$

folgt die Kraftliniengleichung in der r,Θ-Ebene zu $r = K\sin^2\Theta$.

Abb. 3 gibt eine Skizze der Feldverteilung innerhalb und außerhalb der Kugel. Da die D.K. des Plasmas negativ ist, sind die Normalkomponenten von $\mathfrak{E}$ an der Kugeloberfläche einander entgegengesetzt gerichtet, und es treten an der Kugeloberfläche infolge der bewegten Elektronen freie positive und negative Ladungen auf.

Aus der Grenzbedingung an der Oberfläche ergibt sich das Verhältnis der Konstanten C_a und C_i für kleines m_a zu

$$C_a/C_i = j2{,}3\, m_a^3 \exp(j m a). \qquad (15)$$

V. Strahlung der Kugel

Die Gesamtstrahlung ist gegeben durch

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} \frac{E_\Theta B_q^+}{\mu_0} r^2 \sin\Theta\, d\Theta = -\frac{c}{\mu_0}\frac{2}{3}\frac{2}{\pi}\frac{1}{\xi_a^3}(j-\xi_a^3)\, C_a{}^2.$$

Wird dies auf den gesamten Strom bezogen, der die Kugel in der Äquatorialebene durchfließt,

$$I = \oint_{\substack{\Theta=90^\circ \\ r=a}} H_s\, ds = \frac{1}{\mu_0} B_{q_i} 2\pi a = \frac{4\pi}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{m_a^2}{\mu_0}}\, C_i,$$

da $m_i'^2 = 2 m_a^2$ für kleine m_i und m_a, so folgt mit

$$\frac{|C_a|^2}{|C_i|^2} = \frac{4}{9} m_a^6 \quad \text{[Gl. (15)]}$$

$$|C_a|^2 = \frac{1}{8\pi} m_a^2 I^2 \mu_0^2.$$

Dadurch ist die mittlere gestrahlte Leistung

$$N = I^2 \frac{1}{6\pi^2}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\, m_a^2 \frac{1}{\xi_a^3}(\xi_a^3 - j),$$

$$\left(\sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} = 120\,\pi \text{ Ohm}\right).$$

Wenn man sie vergleicht mit der Strahlung eines Dipols vom Strom J und der Länge l

$$N_D = I^2 \frac{1}{3}\pi\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\frac{l^2}{\lambda^2}, \quad (\lambda = \text{Vakuumwellenlänge})$$

so ist bei Gleichheit der Strahlungen bei demselben Strom

$$l/\lambda = (1/\sqrt{2}\pi^3)\, m_a, \text{ d.h. } l \ll \lambda, \text{ wenn } m_a \ll 1.$$

Bei genügend kleinem m_a wird die abgestrahlte Leistung tatsächlich sehr gering, so daß die Schwingung nur sehr wenig gedämpft ist.

Der 2. radiale transversale E-Wellentyp läßt einen Schwingungstyp dieser Art nicht zu, da die Stetigkeitsbedingung keine Lösung für kleine m_a zuläßt.

Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion

Von Wilhelm Braunewell und Eckart Vogt

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 4 a, 491—495 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Walther Gerlach zu seinem 60. Geburtstag

Während der als Villari-Umkehr bekannte Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion des Eisens von der Aufeinanderfolge von 90°-Wandverschiebungen und Drehprozessen bei fortschreitender Magnetisierung herrührt, findet man bei einer Heusler-Legierung und bei Fe-Ni-Legierungen eine andere Art des Vorzeichenwechsels. Sie läßt sich darauf zurückführen, daß entweder Zugspannung eine Änderung der spontanen Gitterverzerrung bewirkt oder daß durch Zug die Magnetisierungsvektoren unter Umständen trotz positiver Magnetostriktion aus der Zugrichtung herausgedreht werden können.

1.

Ein Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion (MS) ist wohl bekannt und in seinem Zustandekommen überzeugend gedeutet beim *Eisen*. Im wachsenden Magnetfeld erfährt ein entmagnetisierter Weicheisenstab zuerst eine Verlängerung, die dann wieder zurückgeht und schließlich in eine Verkürzung ausläuft (Abb. 1). Elastische Dehnung (Zugspannung σ) verringert die anfängliche Verlängerung; sie wird schließlich durch eine kritische Mindest-Zugspannung (σ_k) überhaupt unterdrückt. Das Wertepaar $(H:\sigma)$ des Maximums in Abb. 1, bei der die Verlängerung in Verkürzung übergeht, nennt man den *Villari-Punkt* nach E. Villari, der schon 1865 die Erscheinung entdeckte durch seine Beobach-

Abb. 3 gibt eine Skizze der Feldverteilung innerhalb und außerhalb der Kugel. Da die D.K. des Plasmas negativ ist, sind die Normalkomponenten von $\mathfrak{E}$ an der Kugeloberfläche einander entgegengesetzt gerichtet, und es treten an der Kugeloberfläche infolge der bewegten Elektronen freie positive und negative Ladungen auf.

Aus der Grenzbedingung an der Oberfläche ergibt sich das Verhältnis der Konstanten C_a und C_i für kleines m_a zu

$$C_a/C_i = j2{,}3\, m_a^3 \exp(j m a). \qquad (15)$$

V. Strahlung der Kugel

Die Gesamtstrahlung ist gegeben durch

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} \frac{E_\Theta B_q^+}{\mu_0} r^2 \sin\Theta\, d\Theta = -\frac{c}{\mu_0}\frac{2}{3}\frac{2}{\pi}\frac{1}{\xi_a^3}(j-\xi_a^3)\, C_a{}^2.$$

Wird dies auf den gesamten Strom bezogen, der die Kugel in der Äquatorialebene durchfließt,

$$I = \oint_{\substack{\Theta=90^0\\ r=a}} H_s\, ds = \frac{1}{\mu_0} B_{q_i} 2\pi a = \frac{4\pi}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{m_a^2}{\mu_0}}\, C_i,$$

da $m_i'^2 = 2 m_a^2$ für kleine m_i und m_a, so folgt mit

$$\frac{|C_a|^2}{|C_i|^2} = \frac{4}{9} m_a^6 \quad \text{[Gl. (15)]}$$

$$|C_a|^2 = \frac{1}{8\pi} m_a^2 I^2 \mu_0^2.$$

Dadurch ist die mittlere gestrahlte Leistung

$$N = I^2 \frac{1}{6\pi^2}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\, m_a^2 \frac{1}{\xi_a^3}(\xi_a^3 - j),$$

$$\left(\sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} = 120\,\pi \text{ Ohm}\right).$$

Wenn man sie vergleicht mit der Strahlung eines Dipols vom Strom J und der Länge l

$$N_D = I^2 \frac{1}{3}\pi\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\frac{l^2}{\lambda^2}, \quad (\lambda = \text{Vakuumwellenlänge})$$

so ist bei Gleichheit der Strahlungen bei demselben Strom

$$l/\lambda = (1/\sqrt{2}\pi^3)\, m_a, \text{ d.h. } l \ll \lambda, \text{ wenn } m_a \ll 1.$$

Bei genügend kleinem m_a wird die abgestrahlte Leistung tatsächlich sehr gering, so daß die Schwingung nur sehr wenig gedämpft ist.

Der 2. radiale transversale E-Wellentyp läßt einen Schwingungstyp dieser Art nicht zu, da die Stetigkeitsbedingung keine Lösung für kleine m_a zuläßt.

Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion

Von Wilhelm Braunewell und Eckart Vogt

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 4 a, 491—495 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Walther Gerlach zu seinem 60. Geburtstag

Während der als Villari-Umkehr bekannte Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion des Eisens von der Aufeinanderfolge von 90°-Wandverschiebungen und Drehprozessen bei fortschreitender Magnetisierung herrührt, findet man bei einer Heusler-Legierung und bei Fe-Ni-Legierungen eine andere Art des Vorzeichenwechsels. Sie läßt sich darauf zurückführen, daß entweder Zugspannung eine Änderung der spontanen Gitterverzerrung bewirkt oder daß durch Zug die Magnetisierungsvektoren unter Umständen trotz positiver Magnetostriktion aus der Zugrichtung herausgedreht werden können.

1.

Ein Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion (MS) ist wohl bekannt und in seinem Zustandekommen überzeugend gedeutet beim *Eisen*. Im wachsenden Magnetfeld erfährt ein entmagnetisierter Weicheisenstab zuerst eine Verlängerung, die dann wieder zurückgeht und schließlich in eine Verkürzung ausläuft (Abb. 1). Elastische Dehnung (Zugspannung σ) verringert die anfängliche Verlängerung; sie wird schließlich durch eine kritische Mindest-Zugspannung (σ_k) überhaupt unterdrückt. Das Wertepaar $(H:\sigma)$ des Maximums in Abb. 1, bei der die Verlängerung in Verkürzung übergeht, nennt man den *Villari-Punkt* nach E. Villari, der schon 1865 die Erscheinung entdeckte durch seine Beobach-

tung, daß Längsdehnung bei Eisen in kleinen Feldern eine Erhöhung der Magnetisierung, in großen dagegen eine Verminderung bewirkt. Magnetostriktion und Änderung der Magnetisierung durch elastische Deformation sind nämlich durch den bekannten (freilich nur für reversible Vorgänge gültigen) thermodynamischen Zusammenhang verknüpft, der für gleichgerichtetes σ und H lautet:

$$\left(\frac{\partial l/l}{\partial H}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_H. \qquad (1)$$

Die Beckersche Spannungstheorie erklärt die Villari-Umkehr ohne weiteres aus der Anisotropie der MS des Eisens[1]: Fe-Kristalle zeigen in der

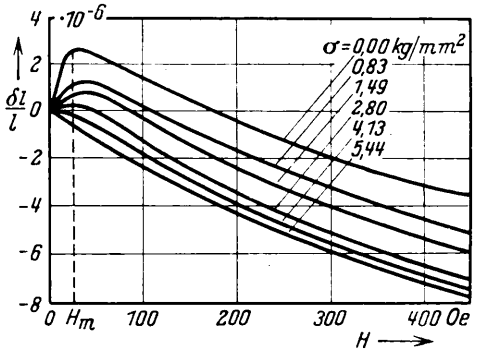


Abb. 1. Magnetostriktion von Weicheisen nach Honda und Shimizu (Becker-Döring[1], S. 289).

Richtung leichter Magnetisierung (100) positive, in der „schweren" Richtung (111) dagegen negative MS. Die 90°-Wandverschiebungen im Anfangsteil der Magnetisierungskurve führen zur Verlängerung; dagegen wird durch die erst bei höheren Feldstärken ablaufenden Drehungen der spontanen Magnetisierung aus den (100)-Richtungen der Kristallite heraus Verkürzung bewirkt. (180°-Wände wandern natürlich ohne magnetostriktive Wirkung.) Zugspannung löst nun 90°-Wandverschiebungen aus und nimmt die mit ihnen verknüpfte Verlängerung vorweg, so daß beim Magnetisieren des schon unter Zug stehenden Stabes nur die den Drehprozessen entsprechende Verkürzung in Erscheinung tritt, falls die Zugspannung genügend groß ist im Vergleich zu den inneren Spannungen im Material.

2. Bei einer ballistischen Untersuchung des Einflusses der Zugspannung auf die Magnetisierungskurve der schmiedbaren *Heusler-Legierung* ($Cu_{65,2}$ $Mn_{14,2}$ $Al_{20,6}$) fand nun S. Scholz[2] ein Verhalten, das sich von der Villari-Umkehr des Eisens grundsätzlich unterscheidet. Trägt man die Magnetisie-

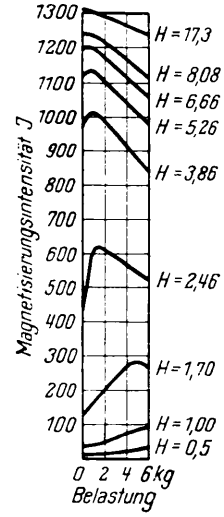


Abb. 2. Magnetisierung unter Zug bei Weicheisen nach Ewing (Müller-Pouillet, Handb. d. Physik, 11. Aufl., IV, 4, S. 784).

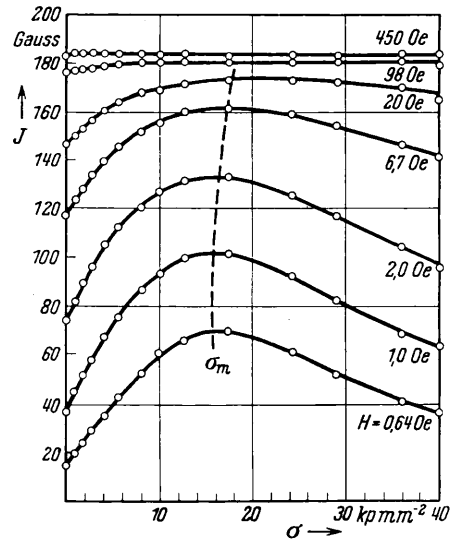


Abb. 3. Magnetisierung unter Zug bei der Heusler-Legierung (S. Scholz[2]).

rung als Funktion der Zugspannung bei konstantem Magnetfeld auf, so ist der Villari-Punkt nach Gl. (1) jeweils durch das Maximum dieser J-σ-Kurve bestimmt. Bei Fe wandert dieses Maximum in der Kurvenschar mit wachsendem Parameter H zu kleineren Abszissenwerten σ, wie aus Abb. 1 zu folgern und aus Abb. 2 zu ersehen ist.

[1] Vgl. R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin 1939.

[2] S. Scholz, Diplomarbeit aus dem Marburger Physikalischen Institut, 1948.

Die J-σ-Kurven der Heusler-Legierung zeigten gleichfalls ein Maximum: hier liegt es jedoch für alle H-Werte fast bei dem gleichen σ; nur eine geringe Wanderung im entgegengesetzten Sinn wie bei Fe ist zu bemerken (Abb. 3). Das bedeutet: Die Legierung zeigt ungedehnt positive MS von kleinen bis zu den größten Magnetfeldern; Zugspannung setzt deren Betrag herab und bewirkt schließlich einen Vorzeichenwechsel der MS. Während die Villari-Umkehr des Fe durch genügend großen Zug unterdrückt wird, *entsteht* hier der Nulldurchgang der MS nur *durch* die elastische Dehnung. Daß unter genügender Spannung das Material sich tatsächlich beim Magnetisieren verkürzt, wurde von Scholz qualitativ nachgewiesen; Messungen der MS sind in Angriff genommen.

Daß die geschilderte Deutung der Villari-Umkehr hier versagen muß, ist leicht einzusehen. Verschiebung von 90°-Wänden und Drehprozesse können wohl in verschiedenen Feldstärkebereichen weitgehend getrennt voneinander auftreten, nicht aber die eine oder die andere Art einheitlich über die gesamte Magnetisierungskurve hin, je nach der wirkenden Zugspannung.

3. Um dem mit den gewohnten Vorstellungen wohl kaum zu verstehenden Verhalten der Heusler-Legierung nachzugehen, sahen wir zunächst die Literatur nach ähnlichen Erscheinungen durch. In der Tat fanden sich solche bei *Eisen-Nickel-Legierungen* zwischen 25 und 85% Ni. Honda und Shimizu[3] fanden bei einem 45% Ni enthaltenden dünnen Draht Kontraktion bei Magnetisierung unter 26,9 kp/mm² Zugspannung (Abb. 4a); an einer dickeren und offenbar weicheren Probe derselben Zusammensetzung wurde ein steiles Absinken der positiven MS mit steigendem Zug beobachtet (Abb. 4b), das den Vorzeichenwechsel schon bei viel kleinerer Spannung (6—8 kp/mm²) vermuten läßt. Bei 35% Ni fanden dieselben Autoren unter 4,7 kp/mm² im wachsenden Magnetfeld anfänglich Verkürzung, oberhalb 350 Oe jedoch eine Verlängerung, die möglicherweise der wohl stets positiven Volumen-MS zuzuschreiben ist. Das gleiche fanden McKeehan und Cioffi[4] bei 80% Ni. Honda und Terada[5] geben für die 50,7-proz. Legierung unter 0,89 kp/mm² positive, unter 6,65 kp/mm² dagegen negative $\frac{\partial l/l}{\partial H}$ an, aus denen sich Werte der Sättigungs-MS von etwa $+17$ und $-1{,}5 \cdot 10^{-6}$ ergeben. Auch an einer 28,7-proz. Legierung ermittelten die genannten Autoren bei Steigerung des Zuges von 1,43 auf 4,86 kp/mm² einen Rückgang der $\frac{\partial l/l}{\partial H}$, der einer Verkleinerung der Sättigung-MS um mehr als die Hälfte entspricht, so daß vermutlich stärkere Dehnung auch hier den Vorzeichenwechsel der MS herbeigeführt hätte.

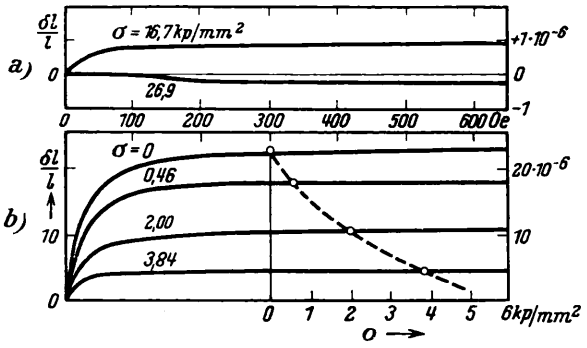


Abb. 4. Magnetostriktion unter Zug von $Fe_{55}Ni_{45}$ (Honda-Shimizu[3]).

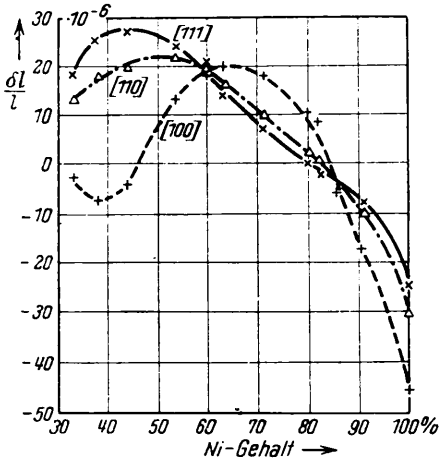


Abb. 5. Sättigungs-MS von Fe-Ni-Einkristallen nach Lichtenberger (Becker-Döring[1], S. 281).

4. Daß an Fe-Ni-Legierungen in elastisch gedehntem Zustand negative MS beobachtet wurde, erscheint besonders merkwürdig für diejenigen Zusammensetzungen, bei denen ungedehnte Einkristalle in allen Kristallrichtungen positive MS zeigen. Das ist, wie Abb. 5 zeigt, zwischen 47 und 80% Ni der Fall.

[3] Honda u. Shimizu, Philos. Mag. J. Sci. **4**, 338 [1902].
[4] McKeehan u. Cioffi, Physic. Rev. **28**, 156 [1926].
[5] Honda u. Terada, Philos. Mag. J. Sci. **14**, 65 [1907].

Wie kann ein Kristallgefüge unter Zugspannung negative MS annehmen, wenn seine Kristallite in allen Kristallrichtungen positive MS besitzen? Es liegt nahe, zur Deutung solchen Verhaltens die bisher immer stillschweigend gemachte Voraussetzung aufzugeben, daß die mit der spontanen Magnetisierung verknüpfte Gitterverzerrung ganz unabhängig davon ist, ob der Kristall auch durch mechanische Kräfte verformt ist oder nicht. Man wird so zu der Annahme geführt, daß die spontane Gitterverzerrung durch elastische Dehnung der Kristalle sich ändert und bei genügender Zugspannung (σ_k) einen Vorzeichenwechsel erfahren kann. Wenn man bedenkt, wie groß die Anisotropie der MS im unverspannten Kristall sein kann, so erscheint es eigentlich notwendig, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch die anisotrope Verformung eines ferromagnetischen Kristalls bedeutende Auswirkungen auf die Richtungsabhängigkeit seiner MS haben kann.

5. Die dargelegte Vorstellung besagt, daß die Einkristallkurven der Abb. 5 sich unter dem Einfluß von Zugspannung verschieben werden. Der beschriebene Vorzeichenwechsel der MS kann dann auf folgende Weise zustande kommen. Es könnte sich etwa der Konzentrationsbereich negativer MS durch Zugspannung ausdehnen, also der Nulldurchgang der (100)-Kurve bei 47% Ni nach rechts und derjenige der (111)-Kurve bei 80% nach links wandern. So wäre es z. B. möglich, daß der Schnittpunkt beider Kurven bei 60% ohne seitliche Verschiebung nach unten rückt und bei einer kritischen Zugspannung σ_k die Null-Linie durchschreitet.

Natürlich werden die Kurven ganz verschieden wandern, je nachdem, unter welchem Winkel Zug- und Magnetisierungsrichtung zueinander stehen. Ursprünglich gleich indizierte Kristallrichtungen werden also ihre Gleichwertigkeit bezüglich der MS verlieren; der Kristallanisotropie der Abb. 5 wird sich eine Spannungsanisotropie der spontanen Gitterverzerrung überlagern. So hätte dann auch die 60-proz. Legierung ihre magnetostriktive Isotropie verloren.

Ein Bereich dieser Legierung, der im unverspannten Zustand oberhalb des Curie-Punktes Kugelgestalt besitzt, verlängert sich bei Abkühlung in Richtung der spontanen Magnetisierung zu einem gestreckten Rotationsellipsoid. Ist er durch Zug vorgedehnt, so bewirkt das Eintreten der spontanen Magnetisierung eine schwächere Gestaltänderung. Bei der kritischen Zugspannung verschwindet die spontane Gitterverzerrung ganz, und bei einem $\sigma > \sigma_k$ tritt durch das Magnetisieren eine Verkürzung zu einem etwas weniger gestreckten Rotationsellipsoid ein.

6. Man könnte meinen, daß im Rahmen dieser Vorstellungen bei den bis zur negativen MS gedehnten Legierungen auch die Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren durch den Zug umschlagen müsse gegenüber dem schwächer gedehnten Zustand, daß sich die Magnetisierung in den Weißschen Bezirken jetzt quer zum Zug stellt wie beim Nickel. Das ist keineswegs der Fall. Die magnetostriktive Verkürzung bei starker elastischer Dehnung dürfte wohl an die Vergrößerung der Atomabstände in der Magnetisierungsrichtung gebunden sein. In Richtung eines magnetischen Querfeldes dagegen sind in der gedehnten Probe die Atomabstände verkürzt; die Quermagnetisierung dürfte daher wie im ungedehnten Material mit positiver MS verknüpft sein, d. h. aber mit Verkürzung in der Zugrichtung. Mit der Querstellung würde dann der Zugspannung nicht nachgegeben, sondern entgegengewirkt. Also bleibt es auch für $\sigma > \sigma_k$ vermutlich bei der Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren in die gegen die Zugrichtung am wenigsten geneigten Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit. Wohl aber könnte das Hineindrehen in die Feldrichtung beim Einmünden in die Sättigung durch eine damit verbundene Gitterkontraktion erschwert werden.

7. Der höchste gemessene Wert negativer MS bei den Legierungen mit 45 und 50,7% Ni beträgt etwa 10% der an den ungedehnten Proben gemessenen positiven Sättigungs-MS. Aus dem Dehnungsmodul der Legierungen folgt, daß die „kritische" elastische Dehnung, bei der die MS ihr Vorzeichen wechselt, das 30- bis 40-fache der positiven Sättigungs-MS für $\sigma = 0$ beträgt. Die negative MS liegt also in der Größenordnung 10^{-3} der elastischen Vordehnung.

So sieht man, daß der vermutete, durch die Dehnung bewirkte Vorzeichenwechsel der spontanen Gitterverzerrung ein recht versteckter Effekt sein kann, der sich auf andere Materialeigenschaften vielleicht sehr wenig auswirkt. Jedenfalls ist man, soweit uns bekannt ist, bisher noch nicht auf Erscheinungen gestoßen, die auf ihn schließen ließen.

In der Änderung des elektr. Widerstandes beim Magnetisieren z. B. äußert er sich offenbar nicht.

An ihr läßt sich die richtende Wirkung elastischer Spannungen auf die Magnetisierungsvektoren der Weißschen Bezirke besonders schön verfolgen, wie insbesondere die experimentellen Untersuchungen von W. Gerlach und seinen Schülern gezeigt haben[6]. Bei den Fe-Ni-Legierungen fand McKeehan[7], daß das Hineindrehen der spontanen Magnetisierung in die Feldrichtung stets von einer Widerstandserhöhung begleitet ist, auch bei Zugspannungen, die wohl sicher zum Negativwerden der MS ausreichen würden. Denn, wie gerade aus den Arbeiten der Gerlachschen Schule hervorgeht, tritt offenbar stets in Richtung der spontanen Magnetisierung eine Erhöhung des elektr. Widerstandes, senkrecht dazu eine Erniedrigung ein, gleichgültig, ob in der Richtung der spontanen Magnetisierung der Gitterabstand sich verlängert oder verkürzt.

8. Es gibt nun aber noch eine andere Deutungsmöglichkeit für den durch Dehnung bewirkten Vorzeichenwechsel der MS, soweit er Legierungen betrifft, die ungedehnt zwar in allen Kristallrichtungen positive, aber anisotrope MS zeigen[8]. Wenn bei positiver MS durch elastische Dehnung die Magnetisierungsvektoren sich vorzugsweise auf kleine Winkel zur Stabachse einstellen und damit ein Teil der möglichen magnetostriktiven Verlängerung durch den Zug vorweggenommen wird, so kann die Magnetisierung des gedehnten Stabes bis zur Sättigung eine Verkürzung bewirken, auch ohne daß es eine Kristallrichtung negativer MS gibt. Bei der vollständigen Drehung der Magnetisierungsvektoren in die Feldrichtung werden sie ja zum Teil in Kristallrichtungen mit schwächerer magnetostriktiver Gitterdehnung gedreht.

Bei den Fe-Ni-Legierungen taucht aber für diese Vorstellung noch eine Schwierigkeit auf. Nach J. D. Kleis[9] ist zwischen 50 und 76% Ni die (100)-Richtung mit der kleinen MS Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, (110) dagegen die „schwerste" Richtung. Elastische Dehnung müßte dann also die Magnetisierungsvektoren aus den leichten in schwere Richtungen drehen. Eine Abschätzung der Spannungsenergie im Vergleich zu der von Kleis gemessenen Kristallenergie läßt das möglich erscheinen. Damit das Feld eine Verkürzung bewirken kann, müßte diese Drehung von (100) in (111) oder (110) gerade auch in den Kristalliten erfolgen, in denen (100) parallel zur Stabachse liegt, ähnlich dem Spreizen der Magnetisierungsvektoren bei Nickel unter Zug.

Wenn bei noch stärkerer Zugspannung die Kristallenergie immer mehr gegen die Spannungsenergie zurücktritt, werden die Magnetisierungsvektoren immer vollständiger in die Richtung der Stabachse gedreht (wie bei Permalloy unter Zug). Damit entfällt zugleich die Möglichkeit der Verkürzung beim Anlegen des Feldes. Die negative MS müßte also nach dieser Deutung bei den höchsten Zugspannungen wieder gegen Null abnehmen, was nach den Messungen von Scholz bei der Heusler-Legierung angedeutet ist.

Die Vorstellung versagt natürlich bei magnetostriktiv isotropen Legierungen (z. B. dem FeNi mit 60% Ni). An dieser Legierung fand v. Auwers[10] bei Induktionsmessungen unter Zugspannung tatsächlich $\mathfrak{B}$-σ-Kurven vom Typ der Abb. 3; also ist kaum daran zu zweifeln, daß die Legierung den Vorzeichenwechsel zeigt. In diesem Fall ist die Annahme einer Spannungsabhängigkeit der spontanen Gitterverzerrung schwerlich zu umgehen.

Von MS-Messungen an Fe-Ni-Legierungen erhoffen wir weitere Aufschlüsse zugunsten der einen oder anderen der beiden Deutungsmöglichkeiten.

[6] Vgl. z. B. Becker-Döring[1], Kap. 22; dort auch Angabe der Orig.-Lit.

[7] L. W. McKeehan, Physic. Rev. **36**, 948 [1930].

[8] Auf diese Möglichkeit wurde Hr. A. Elsas bei Fortsetzung der Untersuchungen an der Heusler-Legierung aufmerksam.

[9] J. D. Kleis, Physic. Rev. **50**, 1178 [1936].

[10] O. v. Auwers, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **9**, 262 [1930] (Bild 30).

Über Kriechgalvanometer

Von Peter Courvoisier

(Z. Naturforschg. 4 a, 496–498 [1949]; eingegangen am 24. März 1949)

Die Grundlagen zur Zeichnung von Diagrammen für die Kriechgeschwindigkeit und die Empfindlichkeit eines Kriechgalvanometers als Funktion des Widerstandes im Galvanometerkreis werden abgeleitet. Diese Diagramme gestatten die Abgrenzung des Bereiches, in dem ein Galvanometer sicher als Kriechgalvanometer arbeitet.

Kriechgalvanometer (KG) haben bei der Ausführung magnetischer Messungen große Vorteile vor anderen Galvanometertypen, besonders was die Bequemlichkeit der Ablesung betrifft. Da die Nullpunktslage eines KG ohne Bedeutung für die Ablesung ist, so lassen sich z. B. ganze Reihen von Magnetisierungsoperationen an einer Probe hintereinander ausführen, ohne daß bei jeder Einzeloperation eine Galvanometerablesung stattfinden müßte. Das KG zeigt in sehr bequemer Weise die Summe aller einzelnen Magnetisierungsänderungen an. Freilich ist dies nur der Fall, wenn das KG so stark gedämpft ist, daß sein Kriechen auf den Nullpunkt vernachlässigt werden kann. Wie bei fast allen Galvanometern hängt die Dämpfung aber auch beim KG im wesentlichen vom Widerstand des Galvanometerkreises ab, bei magnetischen Messungen also überwiegend vom Widerstand der Induktionsspule, in der sich die Probe befindet. Zur Anpassung an beabsichtigte Messungen sind nun meist verschiedenste Induktionsspulen mit manchmal weit auseinander liegenden Widerständen nötig, so daß man nicht immer von vornherein sicher sein wird, Dämpfungen des Galvanometers zu erhalten, die für KG-Messungen als ausreichend anzusehen sind. Es ist daher angebracht, sich über die Dämpfungs- und Empfindlichkeitsverhältnisse eines KG Rechenschaft abzulegen.

Eine ausführliche Theorie des KG ist, nach Vorarbeiten von R. Beattie[1] und R. L. Jones[2], durch Busch[3] entwickelt worden. Hier soll nur kurz wiederholt werden, daß die allgemeine Galvanometergleichung

$$K\ddot{\varphi} + p\dot{\varphi} + D\varphi = qi, \tag{1}$$

in der K das Trägheitsmoment, p die Dämpfungskonstante, D die Direktionskraft, φ den Ausschlagswinkel und qi das vom Strom i hervorgerufene Drehmoment (mit $q = HnF$, H Stärke des Magnetfeldes im Galvanometer und nF = Spulenwindungsfläche) bedeuten, durch Vernachlässigung des Trägheits- und des Direktionskraftgliedes in die Gleichung

$$p\dot{\varphi} = qi \tag{2}$$

des KG übergeht. Ihre bekannte Lösung

$$p(\varphi_t - \varphi_0) = q\int_0^t i\,dt = \frac{q}{R}\int_0^t E\,dt \tag{3}$$

ist der Ausdruck dafür, daß man mit dem KG Ladungsmengen bzw. Zeitintegrale von Spannungen messen kann. R ist dabei der Gesamtwiderstand des Galvanometerkreises.

Ist das KG überwiegend durch den bei einer Drehung der Galvanometerspule hervorgerufenen Induktionsstrom gedämpft, so ist dessen Stärke

$$i = \frac{q}{R}\dot{\varphi}. \tag{4}$$

Durch Vergleich mit (2) folgt

$$p = \frac{q^2}{R}. \tag{5}$$

Damit wird aus (3)

$$\frac{q}{R}(\varphi_t - \varphi_0) = \int_0^t i\,dt, \tag{3 a}$$

$$q(\varphi_t - \varphi_0) = \int_0^t E\,dt. \tag{3 b}$$

Die Größe q hat die Bedeutung eines Reduktionsfaktors für Stoßausschläge.

Gl. (3 b) wird nun meist zur Eichung des Galvanometerkreises benützt, indem man ein bekann-

[1] R. Beattie, The London Electrician, 26. Dez. 1902.

[2] R. L. Jones, Proc. Roy. Soc. [London] **26**, 75 [1914].

[3] Busch, Z. techn. Physik **7**, 361 [1926].

tes $\int E dt$ im Kreis, etwa durch ein eingeschaltetes Wechselinduktionsnormal, erzeugt; doch ist man dabei nicht von vornherein sicher, daß der vorliegende Betriebszustand des KG die Benützung dieser aus der vereinfachten Gl. (2) abgeleiteten Formel gestattet. Im Interesse einer möglichst großen Empfindlichkeit schiene es entsprechend (3b) wünschenswert, den Reduktionsfaktor q möglichst klein zu machen, z. B. durch Verkleinerung des Magnetfeldes H im Luftspalt des Galvanometers; doch kann man zunächst nicht angeben, wie weit man damit gehen darf, ohne den Gültigkeitsbereich von Gl. (3b) zu überschreiten.

Ein Kriterium dafür läßt sich nun gewinnen, wenn man die Geschwindigkeit des Rückkriechens eines KG auf seinen Nullpunkt zu beachtet. Hat man dem KG einen Ausschlag aus seiner Nullage erteilt und überläßt es dann sich selbst, so gilt für seine Rückkriechbewegung auf den Nullpunkt zu die Gleichung

$$p\dot{\varphi} + D\varphi = 0, \tag{6}$$

deren Lösung

$$\varphi = \varphi_0 e^{-t/\tau} \tag{7}$$

die Zeitkonstante

$$\tau = \frac{1}{R}\frac{q^2}{D} \tag{8}$$

bzw. die Halbwertszeit $\vartheta = \tau \ln 2$ besitzt. Ist nun durch irgendeine Stellung des an den Galvanometern meist vorhandenen magnetischen Shunts ein gewisser Wert von q eingestellt, so wird es entsprechend Gl. (5) einen maximalen Wert des Widerstandes R geben, mit dem ein zum Betrieb des Galvanometers als KG ausreichendes Überwiegen des Dämpfungsgliedes in (1) verbunden ist. Es wird das zumindest jener Widerstand sein, bis zu dem hinauf die durch (8) beschriebene umgekehrte Proportionalität zwischen R und der Halbwertszeit ϑ des Rückkriechens besteht. Die stets einfach ausführbaren Messungen des Rückkriechens bei variablem Widerstand des Galvanometerkreises sind also geeignet, die Grenzen festzulegen, innerhalb deren ein Galvanometer sicher als KG arbeitet, so daß Gl. (3b) ohne Bedenken zur Eichung des KG verwendet werden darf.

Als Beispiel für solche Messungen und ihre Auswertung sind Messungen an der hochohmigen Spule des Supergalvanometers von Siemens-Halske in Abb. 1 dargestellt. Als Abszisse ist hier, entsprechend der Gl. (8), die Größe $1/R$ benützt, doch sind auch die Werte R_a des äußeren Widerstandes im Galvanometerkreis eingetragen, die zusammen mit dem Innenwiderstand des Galvanometers (400 Ohm), den Gesamtwiderstand R ausmachen. Als Ordinaten sind links die Halbwertszeiten ϑ des Rückkriechens, rechts die Reduktionsfaktoren q aufgetragen. Die Kreuze bezeichnen die bei den verschiedenen Widerständen jeweils gemessenen Halbwertszeiten, die Kreise die zugehörigen Reduktionsfaktoren; die mit a bis d bezeichneten Kurvenpaare sind bei verschiedenen

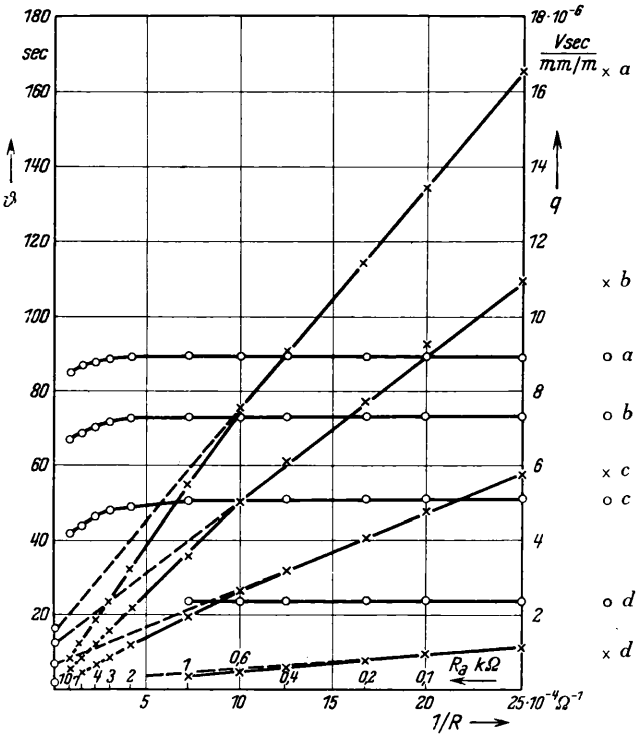


Abb. 1. Messungen an der hochohmigen Spule des Supergalvanometers von Siemens-Halske.

Stellungen des magnetischen Nebenschlusses am Galvanometer gemessen, die Kurven a bei ganz geöffnetem Nebenschluß, also größtem Wert des Magnetfeldes H im Luftspalt des Drehspulsystems, und die Kurven d bei ganz geschlossenem Nebenschluß, also kleinstem Wert von H. Man erkennt gut, wie von einem gewissen Wert von R bzw. R_a an die Kurven für die Halbwertszeiten vom geradlinigen, durch Gl. (8) verlangten Verlauf abbiegen. Beim Überschreiten dieser Widerstände (etwa $R_a = 200$ Ohm bei Kurve d der größten Empfindlichkeit des KG) braucht also die Eichformel (3b) des KG nicht mehr richtig zu sein; doch ist aus dem noch bis zu viel höheren

Widerständen horizontalen Verlauf der q-Kurven zu schließen, daß die Abweichungen von (3b) erst bei höheren Widerständen merklich werden.

Die geradlinige Extrapolation der Halbwertszeitkurven auf $R = \infty$ führt nicht für alle Stellungen des magnetischen Shunts zum gleichen Wert der verbleibenden Halbwertszeit, was darauf schließen läßt, daß der größte Teil der restlichen Dämpfung Rahmendämpfung und nicht Luftdämpfung ist (die niederohmige Spule des Galvanometers war bei den Messungen offen).

Für konstante, genügend kleine Widerstände R_a entnimmt man der Abb. 1 die durch Gl. (8) geforderte Proportionalität der Halbwertszeiten mit dem Quadrat der durch den magnetischen Nebenschluß veränderten Größen q.

Diagramme nach Art der Abb. 1 sind also geeignet, über den Widerstands- und Empfindlichkeitsbereich Aufschluß zu geben, in dem ein Galvanometer als KG arbeiten kann.

Die Veranlassung zu den hier dargestellten Überlegungen und Messungen war die Verwendung von KG für zahlreiche verschiedene Arbeiten der magnetischen Abteilung von Prof. W. Gerlachs Institut an der Universität München. Der Verf. würde sich sehr freuen, wenn sein verehrter Lehrer bei der Planung und Ausführung weiterer, hoffentlich noch recht zahlreicher magnetischer Arbeiten aus den hier abgeleiteten Diagrammen einen kleinen Nutzen ziehen könnte.

Polarisationserscheinungen bei der Beugung am Spalt*

Von Willy Hartnagel und Eugen Kappler
Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 4a, 498—506 [1949]; eingegangen am 15. April 1949)

Es werden einige neue Beobachtungen über die Polarisation bei der Beugung am Einzelspalt mitgeteilt, auf Grund derer eine einfache Theorie der Beugung am Spalt entwickelt wird. Unsere Vorstellung ist die, daß das durch den Spalt hindurchgehende Licht aus zwei Anteilen besteht, wovon der erste, bei weiten Spalten weitaus überwiegende Anteil aus den zwischen den Spaltbacken liegenden Teilen des Spaltes kommt und identisch ist mit der aus der einfachen Kirchhoffschen Beugungstheorie sich ergebenden Intensitätsverteilung. Der Polarisationszustand dieses Anteils ist derselbe wie derjenige der einfallenden Welle. Der zweite Anteil geht von den Spaltbacken aus; er besitzt eine Phasenverschiebung gegenüber dem Kirchhoffschen Anteil, die im allgemeinen für die π- und σ-Komponente verschieden sein wird. Seine Intensität und Phase hängen sehr wesentlich von der Form der Spaltbacken und den optischen Konstanten des Spaltmaterials ab.

Polarisationseffekte bei der Beugung sind besonders in der älteren Literatur vielfach Gegenstand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen gewesen. Eingehender untersucht ist im wesentlichen die Beugung am Gitter. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind z. Tl. widersprechend.

Die Polarisation bei der Beugung am Einzelspalt ist nicht so eingehend studiert worden. Im folgenden werden einige neue Beobachtungen mitgeteilt[1]. Sie sind bedingt durch die physikalischen Vorgänge an den Spalträndern, für welche die Form der Spaltbacken und die optischen Konstanten des Spaltmaterials maßgebend sind, Vorgänge, die in den theoretischen Untersuchungen im Sinne der Sommerfeldschen Methode in dieser Allgemeinheit nicht behandelt worden sind. Im zweiten Teil wird eine einfache Theorie gegeben, die nicht den Anspruch auf eine quantitative Beschreibung der sehr verwickelten Verhältnisse erhebt, in der aber, wie uns scheinen will, die physikalisch hauptsächlich wirksamen Faktoren zum Ausdruck kommen.

* Hrn. Prof. Dr. Walther Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Über einen Teil dieser Beobachtungen hat E. Kappler, Physik. Blätter **3**, 163 [1947], kurz berichtet. Außerdem wurde auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden in Heidenheim am 15. November 1947 darüber vorgetragen (s. Physik. Blätter **3**, 403 [1947]).

I. Experimenteller Teil

A. Versuchsanordnung

Es wurde die Beugungsfigur des Spaltes in Fraunhoferscher Anordnung beobachtet bzw. photographiert.

Widerständen horizontalen Verlauf der q-Kurven zu schließen, daß die Abweichungen von (3b) erst bei höheren Widerständen merklich werden.

Die geradlinige Extrapolation der Halbwertszeitkurven auf $R = \infty$ führt nicht für alle Stellungen des magnetischen Shunts zum gleichen Wert der verbleibenden Halbwertszeit, was darauf schließen läßt, daß der größte Teil der restlichen Dämpfung Rahmendämpfung und nicht Luftdämpfung ist (die niederohmige Spule des Galvanometers war bei den Messungen offen).

Für konstante, genügend kleine Widerstände R_a entnimmt man der Abb. 1 die durch Gl. (8) geforderte Proportionalität der Halbwertszeiten mit dem Quadrat der durch den magnetischen Nebenschluß veränderten Größen q.

Diagramme nach Art der Abb. 1 sind also geeignet, über den Widerstands- und Empfindlichkeitsbereich Aufschluß zu geben, in dem ein Galvanometer als KG arbeiten kann.

Die Veranlassung zu den hier dargestellten Überlegungen und Messungen war die Verwendung von KG für zahlreiche verschiedene Arbeiten der magnetischen Abteilung von Prof. W. Gerlachs Institut an der Universität München. Der Verf. würde sich sehr freuen, wenn sein verehrter Lehrer bei der Planung und Ausführung weiterer, hoffentlich noch recht zahlreicher magnetischer Arbeiten aus den hier abgeleiteten Diagrammen einen kleinen Nutzen ziehen könnte.

Polarisationserscheinungen bei der Beugung am Spalt*

Von Willy Hartnagel und Eugen Kappler
Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 4a, 498—506 [1949]; eingegangen am 15. April 1949)

Es werden einige neue Beobachtungen über die Polarisation bei der Beugung am Einzelspalt mitgeteilt, auf Grund derer eine einfache Theorie der Beugung am Spalt entwickelt wird. Unsere Vorstellung ist die, daß das durch den Spalt hindurchgehende Licht aus zwei Anteilen besteht, wovon der erste, bei weiten Spalten weitaus überwiegende Anteil aus den zwischen den Spaltbacken liegenden Teilen des Spaltes kommt und identisch ist mit der aus der einfachen Kirchhoffschen Beugungstheorie sich ergebenden Intensitätsverteilung. Der Polarisationszustand dieses Anteils ist derselbe wie derjenige der einfallenden Welle. Der zweite Anteil geht von den Spaltbacken aus; er besitzt eine Phasenverschiebung gegenüber dem Kirchhoffschen Anteil, die im allgemeinen für die π- und σ-Komponente verschieden sein wird. Seine Intensität und Phase hängen sehr wesentlich von der Form der Spaltbacken und den optischen Konstanten des Spaltmaterials ab.

Polarisationseffekte bei der Beugung sind besonders in der älteren Literatur vielfach Gegenstand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen gewesen. Eingehender untersucht ist im wesentlichen die Beugung am Gitter. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind z. Tl. widersprechend.

Die Polarisation bei der Beugung am Einzelspalt ist nicht so eingehend studiert worden. Im folgenden werden einige neue Beobachtungen mitgeteilt[1]. Sie sind bedingt durch die physikalischen Vorgänge an den Spalträndern, für welche die Form der Spaltbacken und die optischen Konstanten des Spaltmaterials maßgebend sind, Vorgänge, die in den theoretischen Untersuchungen im Sinne der Sommerfeldschen Methode in dieser Allgemeinheit nicht behandelt worden sind. Im zweiten Teil wird eine einfache Theorie gegeben, die nicht den Anspruch auf eine quantitative Beschreibung der sehr verwickelten Verhältnisse erhebt, in der aber, wie uns scheinen will, die physikalisch hauptsächlich wirksamen Faktoren zum Ausdruck kommen.

* Hrn. Prof. Dr. Walther Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Über einen Teil dieser Beobachtungen hat E. Kappler, Physik. Blätter **3**, 163 [1947], kurz berichtet. Außerdem wurde auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden in Heidenheim am 15. November 1947 darüber vorgetragen (s. Physik. Blätter **3**, 403 [1947]).

I. Experimenteller Teil

A. Versuchsanordnung

Es wurde die Beugungsfigur des Spaltes in Fraunhoferscher Anordnung beobachtet bzw. photographiert.

Abb. 1 zeigt den Strahlengang. Bei den in den Abb. 3 und 4 wiedergegebenen Aufnahmen diente als Lichtquelle eine Hg-Höchstdrucklampe HBO 501 mit Filtern, und zwar bei den Aufnahmen der Abb. 3 ein Schott-Filter OG 4, welches im wesentlichen die grüne, die gelbe und die schwächeren roten Hg-Linien durchläßt; bei den Aufnahmen der Abb. 4 wurde ein Wrattenfilter verwendet, das nur für die gelbe und die roten Hg-Linien durchlässig ist. Die Aufnahmen der Abb. 5 wurden mit dem Licht einer Na-Dampflampe hergestellt, das die beiden Schott-Filter OG 2 und OG 3 passierte, so daß nur die D-Linien wirksam waren. Sämtliche Aufnahmen wurden mit der im Gelb sehr empfindlichen Peromnia-Platte von Perutz hergestellt.

Zur Ermittlung der Intensitätsverteilung wurde die mit einem Zeißschen Spektrallinienphotometer photometrierte Beugungsfigur auf Intensitäten umgerechnet mit Hilfe von Intensitätsmarken. Letztere wurden mit Hilfe eines Stufenfilters hergestellt, dessen Durchlässigkeiten für die D-Linien ermittelt worden waren, und das so in den Strahlengang eingeschwenkt werden konnte, daß es durch die Linse L_2 auf den Beleuchtungsspalt des Kollimators abgebildet wurde.

Zum Studium der Polarisationsverhältnisse der unter B 1 beschriebenen Beobachtung befand sich der Spalt zwischen den Glan-Thompson-Prismen P und A. Bei den unter B 2 mitgeteilten Beobachtungen wurde der Polarisator P entfernt, und an der Stelle des Analysators A befand sich ein Wollaston-Prisma, dessen Hauptschwingungsrichtungen parallel bzw. senkrecht zu den Spaltbacken gerichtet waren (π und σ).

Das von der Natriumdampflampe ausgehende Licht war nicht vollständig unpolarisiert [infolge der verschiedenen Durchlässigkeit der vertikal stehenden zylindrischen Entladungsröhre für die vertikal (π) und horizontal (σ) schwingende Komponente]. Die senkrecht zum Spalt schwingende σ-Komponente war daher um etwa 4% stärker als die parallel zum Spalt schwingende π-Komponente. Dies bedingt bei den in Abb. 6 gezeigten Photometerkurven eine geringfügige Korrektion im Sinne einer Verminderung der Intensität der σ-Komponente gegenüber der π-Komponente.

B. Beobachtungsergebnisse

1. Befindet sich der Spalt zwischen gekreuzten Polarisatoren, so erfolgt im allgemeinen keine vollständige Auslöschung. Zwar wird der weitaus größte Teil des durch den Spalt hindurchgehenden Lichtes ausgelöscht, aber ein kleiner Teil des auffallenden Lichtes geht noch durch den Analysator hindurch, und man beobachtet ein neues Beugungsspektrum, das von dem gewöhnlichen, etwa mit unpolarisiertem Licht erhaltenen, verschieden ist. Die Erscheinung ist am ausgeprägtesten bei einem Polarisationsazimut von 45° gegen die Spaltbacken, während die Auslöschung eine vollständige ist, wenn die Polarisatoren parallel bzw. senkrecht zu den Spaltbacken stehen. Diese neue Beugungserscheinung hat folgende Eigenschaften (s. die Abb. 3 I b, 3 II b, 4 b und 4 d[2]): Zum Unterschied von der gewöhnlichen Beugungsfigur des Spaltes haben alle Maxima und alle Minima denselben Abstand voneinander. Dabei liegen die Maxima ungefähr an den Stellen, wo bei der gewöhnlichen Beugungsfigur die Minima liegen, und umgekehrt. Die Erscheinung ist im allgemeinen sehr lichtschwach; sie kann mit dem Licht einer Bogenlampe gerade noch gut wahrgenommen werden, dagegen nicht mehr z. B. mit der Na-Dampf-Lampe.

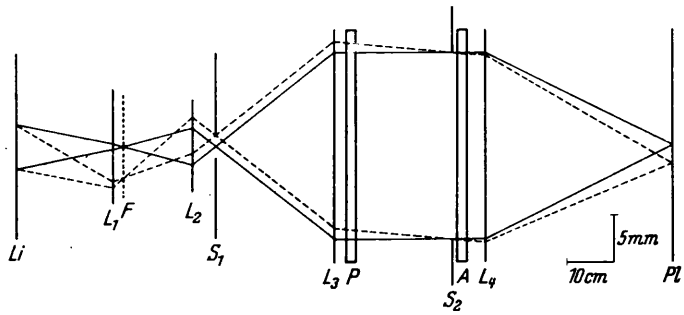


Abb. 1. Strahlengang (Vertikalschnitt). Li = Lichtquelle; L_1 = Kondensorlinse; L_2 = Abbildungslinse; L_3 = Kollimatorlinse; L_4 = Kameralinse; S_1 = Beleuchtungsspalt; S_2 = Beugungsspalt; P = Polarisator; A = Analysator; F = Stufenfilter; Pl = Photographische Platte.

Die Aufnahmen der Abb. 3 beziehen sich auf zwei verschiedene Stahlspalte von ungefähr gleicher Spaltweite, aber von verschiedener Form der Spaltbacken, und zwar die Aufnahmen 3 I auf einen aus Rasierklingen hergestellten Spalt mit Spaltbacken von sehr kleinem Krümmungsradius (Spalt I), die Aufnahmen 3 II auf einen solchen mit wesentlich größerem Krümmungsradius (Spalt II)

[2] Vgl. Tafel, S. 504 a.

(vgl. Abb. 2). Beide Abbildungen enthalten zum Vergleich die mit unpolarisiertem Licht sich ergebende Beugungsfigur der beiden Spalte (Aufnahme 3 I a und 3 II a). Um Überstrahlungen durch die intensive nullte Ordnung zu verhindern, wurde diese mit einer Papierblende in der Ebene der photographischen Platte ausgeblendet. In beiden Fällen ist die neue Beugungsfigur ähnlich derjenigen eines Doppelspaltes, bei dem der Spaltabstand gleich der Breite des verwendeten Spaltes wäre. Bei beiden Spalten nimmt die Intensität in den Maxima mit zunehmender Ordnungszahl ab, und zwar rascher beim Rasierklingenspalt. Wesentliche Unterschiede zeigen sich in der Intensität der Erscheinung. Sie ist beim Rasier-

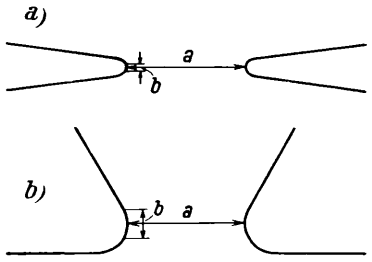


Abb. 2. Form der Spaltbacken. a) Spalt I (Rasierklingenspalt), b) Spalt II.

klingenspalt wesentlich schwächer als beim Spalt II (vgl. die Belichtungszeiten der Abb. 3 I b und 3 II b). Zum Unterschied von reinen Doppelspaltinterferenzen ist die Intensität in den Minima nicht gleich Null, sondern besitzt einen endlichen Wert, der mit wachsender Ordnungszahl zunimmt und bei dem Spalt II sehr viel stärker ist als bei dem Spalt I. Diese Intensität in den Minima ist nicht etwa vorgetäuscht durch die Inhomogenität des mit dem OG 4-Filter gefilterten Hg-Lichtes oder der endlichen Breite des Beleuchtungsspaltes, der bei der Abb. 3, im Interesse kürzerer Belichtungszeiten, verhältnismäßig weit gewählt worden war (800 μ). Dies beweist Abb. 4, welche Aufnahmen enthält, die im wesentlichen nur mit der gelben Hg-Linie aufgenommen worden sind, und wo die Spaltbreite des Beleuchtungsspaltes nur 200 μ betrug. Die Aufnahmen a, b und c, d beziehen sich auf zwei verschiedene Spaltbreiten.

2. Die Intensitätsverteilung im Beugungsspektrum ist verschieden für die parallel und senkrecht zum Spalt liegende Polarisationsrichtung, und beide sind verschieden von der aus der Kirchhoffschen Theorie folgenden Intensitätsverteilung ($\sin^2\varphi/\varphi^2$). Zu ihrer Ermittlung fällt unpolarisiertes Licht auf den Spalt. Das durch den Spalt hindurchgehende Licht durchläuft ein vor der Kameralinse angebrachtes Doppelbildprisma, dessen Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zu den Spaltbacken liegen. Die Abb. 5 zeigt Aufnahmen mit Spalt II für drei verschiedene Spaltbreiten, und zwar bei der Aufnahme a) etwa 44 μ, bei b) etwa 18 μ, bei c) etwa 11 μ und eine Aufnahme (d) mit Spalt I (Spaltbreite etwa 16,5 μ). Die obere Aufnahme gilt jeweils für die π-Komponente, die untere für die σ-Komponente. Sämtliche Aufnahmen wurden mit den D-Linien hergestellt. Die Breite des Beleuchtungsspaltes betrug bei der Aufnahme 5 a 100 μ und bei den Aufnahmen 5 b, c und d 200 μ. Damit war mit hinreichender Genauigkeit gewährleistet, daß (mit Ausnahme des 1. Minimums von 5 a, vgl. Abb. 6 a) in die Minima kein Licht infolge der endlichen Ausdehnung des Beleuchtungsspaltes gelangen konnte. In Abb. 6 sind die Photometerkurven für die eine Hälfte der Aufnahmen der Abb. 5 abgebildet. Auch bei diesen Aufnahmen wurde die nullte Ordnung ausgeblendet.

Aus diesen Aufnahmen lassen sich folgende Tatsachen ablesen:

a) Maxima und Minima liegen für die π- und σ-Komponente an verschiedenen Stellen; sie sind für die σ-Komponente weiter von der nullten Ordnung entfernt als für die π-Komponente. Je enger der Spalt ist, um so ausgeprägter ist diese Erscheinung. Diese relative Verschiebung der Extremstellen ist wesentlich stärker bei Spalt II als bei Spalt I.

b) Die Intensität in den Maxima, einschließlich der nullten Ordnung, ist für die σ-Komponente geringer als für die π-Komponente. Der Intensitätsunterschied (bezogen auf die einfallende Intensität) zwischen π und σ wächst ebenfalls mit abnehmender Spaltbreite.

c) Die Intensität in den Minima ist nicht gleich Null, wie die Kirchhoffsche Intensitätsverteilung verlangen würde. Sie ist für die π-Komponente größer als für die σ-Komponente. Sie nimmt für enge Spalte beträchtliche Werte an, so daß mit abnehmender Spaltbreite der Intensitätsunterschied zwischen Maxima und Minima immer kleiner wird.

Die Intensität in den Minima scheint sowohl für Spalt I als auch für Spalt II von derselben Größenordnung zu sein (zum Unterschied von der Ver-

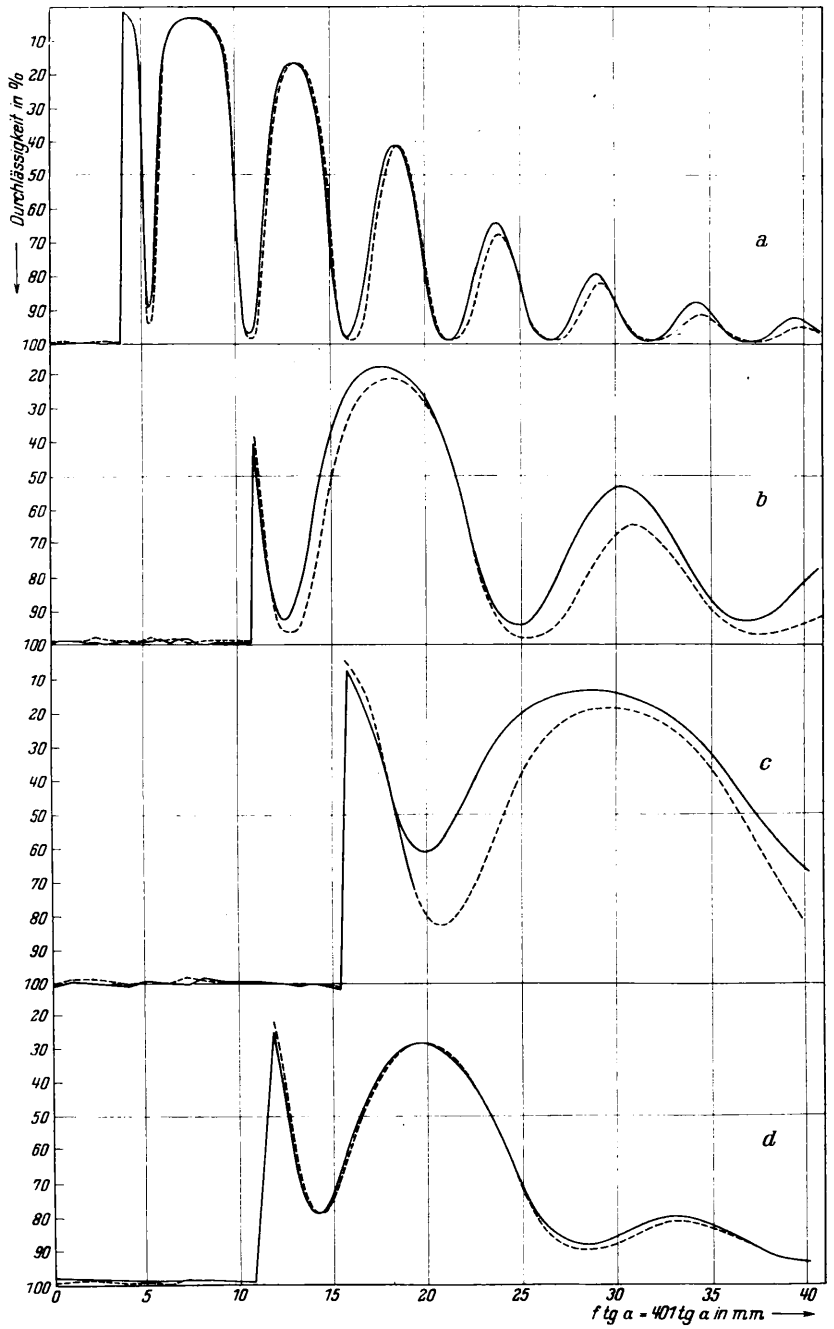


Abb. 6. Photometerkurven der Aufnahmen von Abb. 5 (vgl. die dortigen Angaben). Ausgezogen: π-Komponente, gestrichelt: σ-Komponente.

schiebung der Extremstellen). Obwohl dieser den Spalt I betreffende Befund an mehreren Spalten gefunden wurde, scheint er uns nicht ganz gesichert, da kleine Unebenheiten der Rasierklingen, die nur selten nicht vorhanden sind, denselben Effekt bewirken könnten.

d) Bei weiten Spalten schneiden sich die Intensitätskurven für π und σ ungefähr an den Stellen $\varphi = \pi/2$, $3\pi/2$, $5\pi/2$ usw. [$\varphi = (\pi/\lambda)\, a \sin\alpha$, wobei a = Spaltbreite, λ = Wellenlänge, α = Ablenkungswinkel bedeuten; vgl. Abb. 6a]. Bei engen Spalten treten keine Schnittpunkte mehr auf (Abb. 6c).

II. Theoretischer Teil

Die unter I B 1 mitgeteilte Beobachtung legt die Annahme nahe, daß das durch den Spalt hindurchgehende Licht aus zwei Anteilen besteht, wovon der erste — und zwar bei weiten Spalten der weitaus größte Anteil — dieselbe Schwingungsrichtung besitzt wie das auffallende Licht und durch die Kirchhoffsche Intensitätsformel beschrieben wird. Er wird also bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren nicht durchgelassen und kommt aus den zwischen den Spaltbacken liegenden Teilen des Spaltes. Der zweite Anteil hat seinen Ausgangspunkt in den Spaltbacken selbst („Reflexion" an den Spaltbacken). Er besitzt gegenüber dem einfallenden und damit auch gegenüber dem aus der Spaltmitte kommenden ersten Teil eine Phasenverschiebung, die für die π- und σ-Komponente im allgemeinen verschieden groß ist, so daß es sich bei diesem Anteil, z. B. bei einem Polarisationsazimut von 45°, um elliptisch polarisiertes Licht handelt, das bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren den Analysator passieren kann und die unter I B 1 mitgeteilten „Doppelspaltinterferenzen" zustande bringt. Außerdem wird auch die Amplitude dieser Randwellen für die π- und σ-Komponente verschieden sein, was unter allen Umständen zu den beobachteten „Doppelspaltinterferenzen" führt, auch für den Fall, daß π- und σ-Komponente keine Phasendifferenz gegeneinander besitzen.

Um zu Aussagen über die Eigenschaften dieser Randwelle zu gelangen, die zweifellos sehr verwickelt sind, werden wir zunächst von sehr primitiven Annahmen ausgehen. Durch Vergleich der aus diesen Annahmen sich ergebenden Folgerungen mit den Beobachtungen werden wir sehen, in welcher Weise diese Annahmen zu vervollkommnen sind.

Annahme 1

Die Spaltbacken stellen lineare Lichtquellen dar, d. h. die Breite b der „reflektierenden" Zone der Spaltbacken (vgl. Abb. 2) ist klein im Vergleich zur Wellenlänge, so daß Phasenunterschiede innerhalb dieser Zone vernachlässigt werden können. Die Amplitude der emittierten Randwelle sei unabhängig von der Richtung: d. h. es handle sich um zwei Zylinderwellen (vgl. Abb. 7, Kurve a). Dasselbe werde für die Phase angenommen. Wir führen also eine konstante (richtungsunabhängige) Phasendifferenz δ_π bzw. δ_σ gegenüber dem Kirchhoffschen Anteil für die π- bzw. σ-Komponente ein.

Mit dieser Annahme ergibt sich für die Amplitude der π-(σ)-Komponente des in beliebiger Richtung α abgebeugten Lichtes folgendes:

$$A_{\pi(\sigma)} = \frac{a}{i\,2\varphi}\left\{\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi)\right\} + b\,c_{\pi(\sigma)}\exp(i\,\delta_{\pi(\sigma)})\left\{\exp(i\varphi + \exp(-i\varphi)\right\}. \tag{1}$$

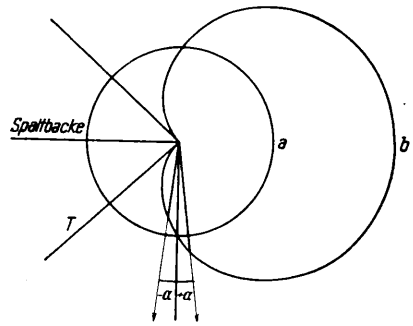


Abb. 7. Amplitudendiagramm der Randwelle. Kurve a: nach Annahme 1, Kurve b: nach Annahme 2 mit $d = {}^1/_4$.

Hierbei stellt der erste Ausdruck den Kirchhoffschen Anteil und der zweite Ausdruck die Randwelle dar. Die Amplitude des einfallenden Lichtes ist hierbei gleich 1 gesetzt. Die als richtungsunabhängig angenommene Amplitude der Randwelle ist proportional zur Ausdehnung b der „reflektierenden" Spaltzone und wird durch bc gekennzeichnet, wobei c eine Zahl < 1 und ein Maß für das „Reflexionsvermögen" der Spaltbacken ist.

Für die Intensität ergibt sich, wenn der Spalt zwischen zwei Polarisatoren sich befindet, mit dem Azimut β für den Polarisator und dem Winkel γ zwischen Polarisator und Analysator:

$$I = a^2\frac{\sin^2\varphi}{\varphi^2}L_1 + 4b^2\cos^2\varphi\,L_2 + 4ab\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\varphi}L_3. \tag{2}$$

wobei die Buchstaben L folgende Bedeutung haben:

$$L_1 = \cos^2\gamma\,,$$

$$L_2 = c_\pi^2 \cos^2\beta \cos^2(\beta+\gamma) + c_\sigma^2 \sin^2\beta \sin^2(\beta+\gamma) + 1/2\, c_\pi c_\sigma \cos(\delta_\pi - \delta_\sigma) \sin 2\beta \sin 2(\beta+\gamma)\,,$$

$$L_3 = c_\pi \cos\delta_\pi \{\cos^2\beta \cos^2(\beta+\gamma) + 1/4 \sin 2\beta \sin 2(\beta+\gamma)\}$$
$$+ c_\sigma \cos\delta_\sigma \{\sin^2\beta \sin^2(\beta+\gamma) + 1/4 \sin 2\beta \sin 2(\beta+\gamma)\}\,.$$

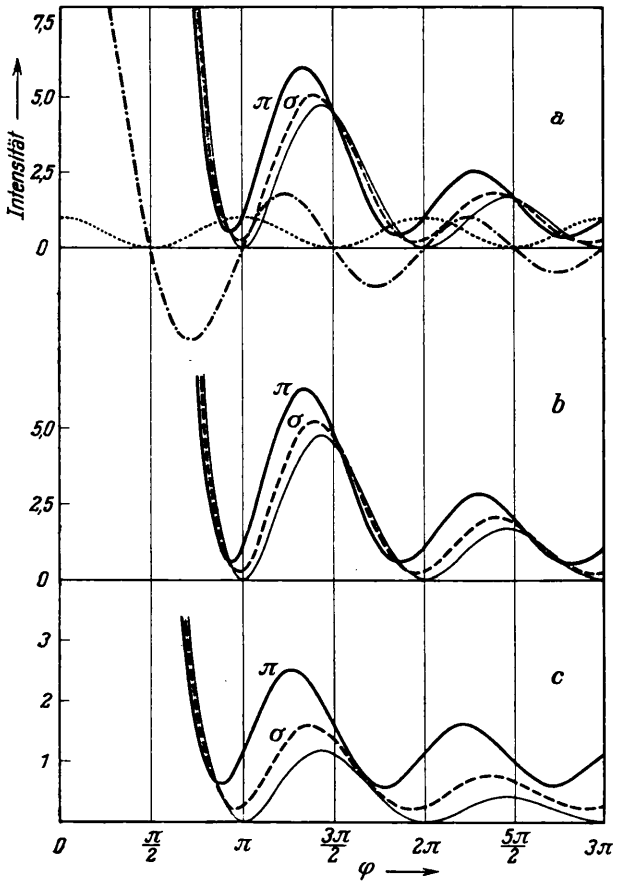


Abb. 8 Theoretischer Intensitätsverlauf. ——— π-Komponente, — — — σ-Komponente, ——— Kirchhoffscher Intensitätsverlauf, ····· „Doppelspaltinterferenzen" für π-Komponente, —·—·— „gemischtes Glied" für π-Komponente. a) Intensität nach Gl. (2) mit $a = 10$; $b\,c_\pi = 1/2$; $\delta_\pi = 45°$; $b\,c_\sigma = 1/4$; $\delta_\sigma = 60°$. Intensität nach Gl. (4) mit zusätzlich $d = 1/4$; $\delta_{0\pi} = 45°$ und $\delta_{0\sigma} = 60°$ für b) $a = 10$, c) $= 5$.

Die Intensität setzt sich also aus drei Teilen zusammen, wovon der erste Teil die Kirchhoffsche Intensitätsverteilung darstellt; der zweite Ausdruck beschreibt die „Doppelspaltinterferenzen" der beiden von den Spaltbacken ausgehenden Zylinderwellen allein, während der dritte Ausdruck durch das Zusammenwirken beider Anteile zustande kommt („gemischtes Glied").

Je nach der Stellung von Polarisator und Analysator zueinander, gibt es eine Reihe von ausgezeichneten Spezialfällen, die in Tab. 1 verzeichnet sind. Abb. 8a zeigt den nach (2) sich ergebenden Intensitätsverlauf für die π- und σ-Komponente für den Spezialfall:

$$a = 10; \quad b\,c_\pi = 1/2; \quad \delta_\pi = 45°,$$
$$b\,c_\sigma = 1/4; \quad \delta_\sigma = 60°.$$

Kennzeichnend für den Intensitätsverlauf (2) sind folgende Eigenschaften:

1. An den Stellen $\varphi = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2$ usw. ist die Intensität gleich der Kirchhoffschen, d. h. die Intensitätsverteilungen der π- und σ-Komponente schneiden sich in diesen Punkten.

2. Bei einem Polarisationsazimut von 45° und gekreuzten Polarisatoren (Beobachtung I B 1) ergibt sich eine reine $\cos^2$-Verteilung (konstante Amplitude; die Minima sind Nullstellen).

Wie aus den Photometerkurven der Abb. 6 hervorgeht, wird für hinreichend weite Spalte die erste Eigenschaft angenähert bestätigt, wenngleich sich zeigt, daß die Abstände zweier aufeinanderfolgender Schnittpunkte nicht konstant sind und mit wachsender Ordnungszahl größer zu werden scheinen, was um so ausgeprägter in Erscheinung tritt, je enger der Spalt wird, im Widerspruch zur Intensitätsverteilung (2) (vgl. Abb. 8a). Die zweite Eigenschaft ist überhaupt nicht erfüllt (vgl. Abb. 4). Die Minima der „Doppelspaltinterferenzen" sind keine Nullstellen. Bemerkenswert ist, daß die Intensität in den Minima um so größer zu sein scheint, je größer der Krümmungsradius der Spaltbacken ist. Bei Spalt II ist sie beträchtlich größer als beim Rasierklingenspalt. Außerdem wächst sie mit zunehmender Ordnungszahl. Die wesentlich größere Intensität der bei gekreuzten Polarisatoren auftretenden „Doppelspaltinterferenzen" beim Spalt II, verglichen mit Spalt I (vgl. die Belichtungszeiten der Abb. 3),

Stellung der Polarisatoren β	γ	L_1	L_2	L_3
0°	0° oder Analysator allein oder Polarisator allein	1	c_π^2	$c_\pi \cos \delta_\pi$
90°	0° oder Analysator allein oder Polarisator allein	1	c_σ^2	$c_\sigma \cos \delta_\sigma$
unpolarisiert oder Analysator unter 45° oder Polarisator unter 45°		1	$\frac{1}{2}\left[c_\pi^2 + c_\sigma^2\right]$	$\frac{1}{2}\left[c_\pi \cos \delta_\pi + c_\sigma \cos \delta_\sigma\right]$
45°	0°	1	$\frac{1}{4}\left[c_\pi^2 + c_\sigma^2 + 2\, c_\pi\, c_\sigma \cos\left(\delta_\pi - \delta_\sigma\right)\right]$	$\frac{1}{2}\left[c_\pi \cos \delta_\pi + c_\sigma \cos \delta_\sigma\right]$
45°	90°	0	$\frac{1}{4}\left[c_\pi^2 + c_\sigma^2 - 2\, c_\pi\, c_\sigma \cos\left(\delta_\pi - \delta_\sigma\right)\right]$	0

Tab. 1. Werte der Koeffizienten L für ausgezeichnete Stellungen der Polarisatoren.

läßt sich dadurch verstehen, daß beim Spalt II mit der kleineren Krümmung die „reflektierende" Zone b größer ist als beim Rasierklingenspalt (vgl. Abb. 2).

Annahme 2

Das beobachtete Fehlen von Schnittpunkten der Intensitätskurven für die π- und σ-Komponente bei engen Spalten sowie die in den Minima der „Doppelspaltinterferenzen" beobachtete endliche Intensität machen eine Abänderung der Annahme 1 notwendig. Eine Erklärung für diese Tatsachen wird ermöglicht durch die Vorstellung, daß die Amplitude der von einer Spaltbacke emittierten Randwelle für die verschiedenen Richtungen verschieden groß ist. Eine solche Annahme scheint auch physikalisch plausibel zu sein. Denn die Annahme von richtungsunabhängigen Zylinderwellen entspricht zweifellos nicht den Tatsachen. So wird z. B. (vgl. Abb. 7, Kurve b) die Zone b der linken Spaltbacke in einer Richtung, die von der Richtung der einfallenden Welle um den Winkel α nach links abweicht, weniger Licht emittieren als in die um denselben Winkel nach rechts abweichende Richtung. Das Strahlungsdiagramm der Zone b wird wesentlich von der geometrischen Gestalt der Spaltbacken abhängig sein. Als eine erste Näherung nehmen wir an, das Strahlungsdiagramm sei eine Cardioide $[1 \pm (d/a)\,\varphi]$, d. h. wir verbessern den Ansatz (1) der Annahme 1 durch den neuen Ansatz $b\,c \exp(i\delta)\,[1 - (d/a)\,\varphi] \exp(i\delta)$ für die rechte bzw. $b\,c \exp(i\delta)\,[1 + (d/a)\,\varphi] \exp(-i\delta)$ für die linke Randwelle. Dabei ist d eine Konstante, deren Größe im wesentlichen vom Krümmungsradius der Spaltbacken abhängen wird. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß mit dieser Vorstellung die Beobachtung verständlich wird, daß die Minima der bei gekreuzten Polarisatoren auftretenden „Doppelspaltinterferenzen" keine Nullstellen sind, da nunmehr die beiden Randwellen in einer bestimmten Richtung α nicht mehr gleiche Intensität besitzen. Ferner fällt jetzt in den Raum außerhalb der Tangente T (Abb. 7) bei gekreuzten Polarisatoren nur noch Licht von der gegenüberliegenden Spaltbacke. Es können also dort — in Übereinstimmung mit der Beobachtung — keine „Doppelspaltinterferenzen" mehr auftreten. Mit diesem Ansatz ergibt sich speziell für die Intensitätsverteilung der π-Komponente der Ausdruck

$$I_\pi = a^2 \frac{\sin^2 \varphi}{\varphi^2} + 4\, b^2 c_\pi^2 \left\{ \cos^2 \varphi + \frac{d^2}{a^2} \varphi^2 \sin^2 \varphi \right\} + 4\, b\, c_\pi \left\{ a \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\varphi} \cos \delta_\pi + d \sin^2 \varphi \sin \delta_\pi \right\}. \quad (3)$$

Die der σ-Komponente entsprechende Formel ergibt sich, wenn c_π durch c_σ und δ_π durch δ_σ ersetzt werden.

Der Ausdruck (3) besteht abermals aus drei Teilen, wovon der erste wiederum die Kirchhoffsche Intensitätsverteilung bedeutet. Der zweite Ausdruck beschreibt wiederum die „Doppelspaltinterferenzen" der beiden Randwellen allein, wäh-

Abb. 3

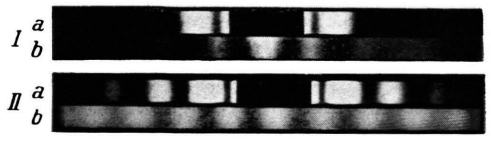


Abb. 4

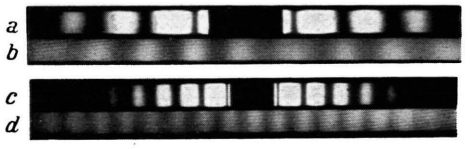


Abb. 3. Spalt I, Höhe 8 mm { I a) Beugungsaufnahmen bei unpolarisiertem Licht, Belichtungszeit 30 Sek. I b) „Doppelspaltinterferenzen" bei gekreuzten Polarisatoren, Belichtungszeit 3,5 Stdn.
Spalt II, Höhe 20 mm { II a) Beugungsaufnahmen bei unpolarisiertem Licht, Belichtungszeit 20 Sek. II b) „Doppelspaltinterferenzen" bei gekreuzten Polarisatoren, Belichtungszeit 2,5 Min.
Spaltbreite in beiden Fällen etwa 21 μ; Breite des Beleuchtungsspaltes 800 μ; Lichtquelle HBO 501 mit Schott-Filter OG 4. (Die störenden horizontalen Streifen stammen von Interferenzen an der fehlerhaften Kittung der Glan-Thompson-Prismen.)

Abb. 4. Spalt II, Höhe 20 mm } Beugungsaufnahmen bei unpolarisiertem Licht, Spaltbreite und Belichtungszeiten: a) etwa 21 μ, 4 Min.; b) etwa 21 μ, 30 Min.; c) etwa 46 μ, 4 Min.; d) etwa 46 μ, 20 Min.
Breite des Beleuchtungsspaltes 200 μ; Lichtquelle HBO 501 mit Wrattenfilter.

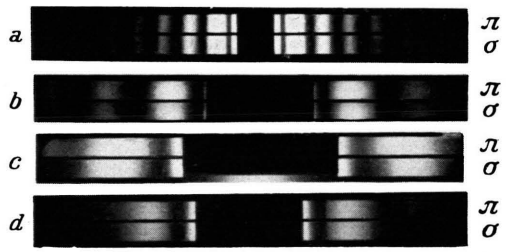


Abb. 5. Aufnahmen der π- (oben) und σ-Komponenten (unten) mit Wollaston-Prisma; aufgenommen mit den D-Linien.

		Spaltbreite etwa	Beleuchtungsspalt	Belichtungszeit
Spalt II Höhe 20 mm	a)	44 μ	100 μ	3 Stdn.
	b)	18 μ	200 μ	5 Stdn.
	c)	11 μ	200 μ	14 Stdn.
Spalt I Höhe 6,7 mm	d)	16,5 μ	200 μ	16 Stdn.

H. Schüler und L. Reinebeck, Über ein neues OD-Spektrum im Sichtbaren (S. 560)

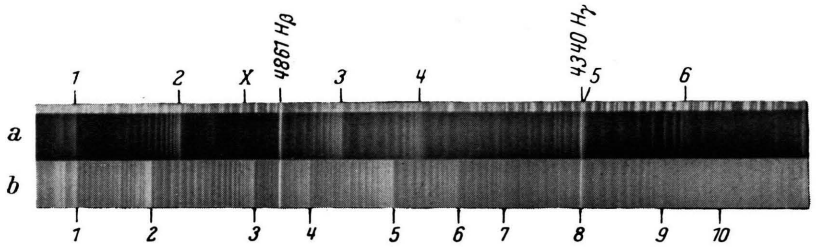


Abb. 1. a: Emissionsspektrum von OH im Sichtbaren (l. c.), b: Emissionsspektrum von OD im Sichtbaren. Die Bandenkanten haben die gleiche Numerierung wie im Text. Eisen-Vergleich. (Aufnahme mit dem Drei-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling, f = 27 cm.)

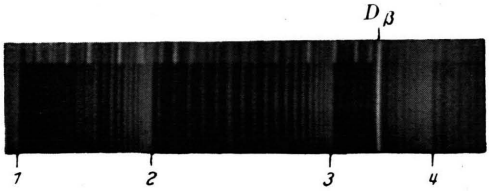


Abb. 3. Ausschnitt aus dem OD-Spektrum. Einzelheiten der Rotationsstruktur der Banden 2 und 3 mit Eisen-Vergleich. (Aufnahmen mit dem Drei-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling, f = 85 cm.)

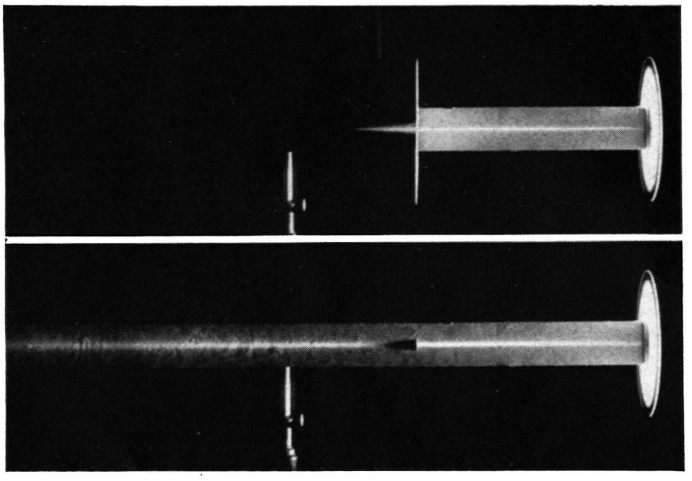


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Die leuchtende Brennachse durchsetzt eine Blende und erlischt dann.
Abb. 2. Sie taucht hinter einem schattenwerfenden Hindernis wieder auf.

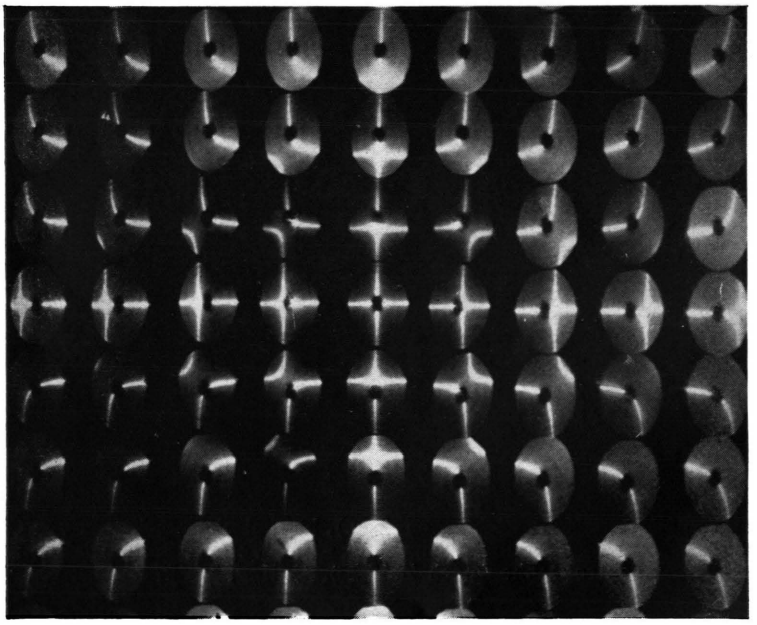


Abb. 5. Netz der mitarbeitenden Bereiche einer Kreisringplatte.

rend der dritte das „gemischte Glied" darstellt. Die Diskussion der Intensitätsformel (3) ergibt folgendes: Die Punkte gleicher Intensität von π- und σ-Komponente liegen nicht mehr an den Stellen $\varphi = \pi/2$, $3\pi/2$, $5\pi/2$ usw. (vgl. Abb. 8b). Sie rücken in der Tat, entsprechend den Beobachtungen, mit wachsender Ordnungszahl zu immer größeren Werten von φ. Es ist auch durch geeignete Wahl des Parameters d des Strahlungsdiagramms möglich, zu erreichen, daß die Intensitätskurven für π und σ sich nicht mehr schneiden. Doch folgt aus (3), im Gegensatz zu den Beobachtungen, daß die Stelle, wo zum erstenmal π- und σ-Komponente sich nicht mehr schneiden, unabhängig von der Spaltbreite bei demselben Ablenkungswinkel α liegen müßte. Die Photometerkurven der Abb. 6 zeigen aber, daß diese Stelle (außer von der Konstanten d) von der Spaltbreite abhängig ist und bei um so kleineren Ablenkungswinkeln liegt, je enger der Spalt ist.

Die bei gekreuzten Polarisatoren zu erwartenden „Doppelspaltinterferenzen" besitzen nach (3), entsprechend der Beobachtung, keine Nullstellen mehr. Die Intensität in den Minima nimmt ebenfalls im Einklang mit den Beobachtungen mit wachsendem Ablenkungswinkel zu.

Annahme 3

Die Tatsache, daß das Verschwinden der Schnittpunkte für die Intensitätskurven der π- und σ-Komponente von der Spaltbreite abhängig ist, im Gegensatz zu der aus der Annahme 2 folgenden Intensitätsformel (3), legt es nahe, die Amplitude der von einer Spaltbacke emittierten Randwelle als abhängig von der Spaltbreite anzusetzen. Ein solcher Ansatz läßt sich physikalisch rechtfertigen durch den Umstand, daß die Spaltbacken ja nicht nur durch die einfallende Welle beleuchtet werden, sondern auch mit den von ihnen ausgehenden Randwellen sich gegenseitig Licht zustrahlen. Berücksichtigen wir in erster Näherung nur das einmal „gespiegelte" Licht, so wird die Amplitude der einen Spaltbacke durch Zustrahlung von der anderen um den Betrag bc/a vergrößert sein. Dieser Anteil wird freilich in einem anderen Phasenzustand sich befinden als derjenige, der von der primär einfallenden Welle verursacht ist. Diesem Umstand wird durch Einführung einer weiteren Phasenkonstanten δ_0 Rechnung getragen. Damit ergibt sich in Erweiterung der Annahme 2 für die von der rechten Spaltbacke ausgehende Randwelle der Ansatz $b\,c\exp(i\delta)\cdot[1+\frac{bc}{a}\exp(i\delta_0)]\,(1-\frac{d}{a}\varphi)\exp(i\varphi)$ und für die linke Spaltbacke $b\,c\exp(i\delta)\,[1+\frac{bc}{a}\exp(i\delta_0)]\cdot(1+\frac{d}{a}\varphi)\exp(i\varphi)$.

Für die Intensitätsverteilung folgt dann (wiederum für die π-Komponente)

$$I_\pi = a^2\frac{\sin^2\varphi}{\varphi^2} + 4b^2c_\pi^2\left(1+2\frac{bc_\pi}{a}\cos\delta_{0\pi}\right)\left\{\cos^2\varphi + \frac{d^2}{a^2}\varphi^2\sin^2\varphi\right\} \tag{4}$$
$$+ 4bc_\pi\left\{a\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\varphi}\left[\cos\delta_\pi + \frac{bc_\pi}{a}\cos(\delta_{0\pi}+\delta_\pi)\right] + d\sin^2\varphi\left[\sin\delta_\pi + \frac{bc_\pi}{a}\sin(\delta_{0\pi}+\delta_\pi)\right]\right\}.$$

Da der „Reflexionskoeffizient" c von 1 nicht sehr verschieden sein wird, macht sich die gegenseitige Zustrahlung der Spaltbacken erst bemerkbar, wenn die Spaltbreite a vergleichbar mit der Randzone b wird. Beim Spalt II kann diese Zone auf einige wenige μ (etwa 3 μ) geschätzt werden. Wie Abb. 6 zeigt, verschwinden die Schnittpunkte der π- und σ-Kurven bei einer Spaltbreite von etwa 18 μ, d. h. für b/a ungefähr $^1/_6$.

Wir haben den aus (4) folgenden Intensitätsverlauf in den Abb. 8b und c aufgezeichnet für zwei verschiedene Spaltbreiten $a = 10$ (Teilbild b) und $a = 5$ (Teilbild c). Für die anderen Konstanten der Gl. (4) wurden folgende Werte gewählt:

$$d = 1/4;\quad bc_\pi = 1/2;\quad \delta_\pi = 45^0;\quad \delta_{0\pi} = 45^0,$$
$$bc_\sigma = 1/4;\quad \delta_\sigma = 60^0;\quad \delta_{0\sigma} = 60^0.$$

Dies würde für $c_\pi = 0{,}5$ und $c_\sigma = 0.25$ bei $b = 3\,\mu$ Spaltbreiten von 30 μ bei Teilbild b bzw. 15 μ bei Teilbild c ergeben. Während für $a = 10$ die π- und σ-Kurven sich noch schneiden, ist dies für $a = 5$ nicht mehr der Fall.

Es kann freilich nicht behauptet werden, daß die den Abb. 8b und c zugrunde gelegten Konstanten für den untersuchten Spalt II zutreffend sind. Insbesondere ist es fraglich, ob die als richtungsunabhängig angenommene Phasenverschiebung δ

der Wirklichkeit entspricht. Es sollte lediglich gezeigt werden, daß mit der aus der Annahme 3 folgenden Intensitätsformel (4) Kurven erhalten werden können, welche die wesentlichsten Eigenschaften der beobachteten Intensitätsverteilung aufweisen.

Zum Schluß sei noch hervorgehoben, daß die von uns eingeführte „physikalische Randwelle" nicht identisch ist mit der in der Sommerfeldschen Beugungstheorie auftretenden „mathematischen Randwelle". Bekanntlich kann die Kirchhoffsche und auch die Sommerfeldsche Lösung aufgefaßt werden als Summe aus der einfallenden Welle und einer „mathematischen" Randwelle. Von diesem Standpunkt aus gesehen ist nach unserer Ansicht die Annahme einer weiteren „physikalischen" Randwelle erforderlich, um die beobachteten Erscheinungen zu verstehen.

Didaktisches zur Lichtbeugung

Von WALTHER KOSSEL

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 4a, 506—509 [1949]; eingegangen am 19. März 1949)

Didaktische Hinweise zu einer kürzlich hier beschriebenen Beugungsdemonstration.

Zum 80. Geburtstag Sommerfelds[1] wurde hier ein Versuch beschrieben, der erlaubt, Grundsätzliches zur Lichtbeugung zu diskutieren. Da die Erscheinungen außerdem hell genug sind, in einem ganzen Hörsaal gesehen zu werden, geben wir hier einige Hinweise auf Didaktisches[2].

Das beugende System ist eine Glasplatte, in die konzentrische Ringe geritzt sind, deren Radien sich statistisch verteilen. Sie wurde auf der Drehbank mit Schmirgelpapier hergestellt. Inzwischen hat sich gezeigt, daß man die Schärfe der Erscheinungen merklich bessert, wenn man statt des Schmirgelpapiers, dessen Körner leicht zur Seite gedrückt oder mit fortgerissen und herumgewälzt werden, so daß einige Ringspuren nicht sauber konzentrisch ausfallen, Schmirgelstein selbst verwendet.

1. Liegt die Quelle auf der Achse, d. h. steht die Platte senkrecht zur primären Einfallsrichtung, so zeigt sich hinter der Platte ein längs der Achse führendes Interferenzmaximum, das wir kurz die „Brennachse" nannten. Da es aussieht wie ein längs der Achse führender Strahl, wirkt überraschend, daß die helle Linie kurz hinter einer offenen Blende erlischt und hinter einem kleinen Hindernis bald wieder auftaucht. Wir zeigen diese Erscheinungen in Abb. 1* und 2*. Man erkennt an der Form des Schattenwurfs gut die Herkunft des Phänomens aus dem gesamten von Ringen erfüllten Bereich der Beugungsplatte. Eine quantitative Behandlung der Intensitätsverteilung auf und um die Brennachse gibt die hier folgende Arbeit von W. Braunbek.

2. Didaktisch sehr brauchbar ist das Phänomen zur Behandlung der Extremalprinzipien. Sie wollen den tatsächlichen Ablauf eines Geschehens als einen extremalen unter den möglichen auszeichnen. Das Unbehagliche an ihnen, das man insbesondere an den mechanischen Sätzen dieser Art verspürt, rührt daher, daß man von vornherein irgendeine Gesamtheit als „möglich" kennzeichnen muß. Darin liegt eine Willkür. Die Wahl dieser Gesamtheit ergibt aber die verschiedenen Formen der mechanischen Prinzipien dieser Art. Einmal werden Abläufe gleicher Zeitdauer, ein anderes Mal solche gleicher Energie usw. als möglich vorausgesetzt, und es wird gezeigt, daß unter ihnen der wirkliche Ablauf eine Extremaleigenschaft besitzt. Darin, was so als möglich erklärt wird, besteht Willkür.

Das Fermatsche Prinzip der kürzesten Lichtzeit zeichnet sich unter den Sätzen dieser Art als besonders durchsichtig aus. Wenn z. B. die geradlinige Ausbreitung von einer freistehenden Quelle zu einem freistehenden Aufpunkt als die Wahl des Weges kürzester Lichtzeit erklärt wird, richtet man die Aufmerksamkeit darauf, daß das Licht im freien Raum auch andere offene Wege von der Quelle zum Aufpunkt vorfindet. Alle diese Wege werden also zunächst als „möglich" vorausgesetzt. In der Tat leuchtet ja die Quelle nach allen Seiten,

[1] W. Kossel, Z. Naturforschg. 3a, 496 [1948].

[2] Die Bilder, die wir dabei zeigen, sind zum größeren Teil von Hrn. cand. phys. F. Saur hergestellt worden.

* S. Tafel, S. 504 b.

der Wirklichkeit entspricht. Es sollte lediglich gezeigt werden, daß mit der aus der Annahme 3 folgenden Intensitätsformel (4) Kurven erhalten werden können, welche die wesentlichsten Eigenschaften der beobachteten Intensitätsverteilung aufweisen.

Zum Schluß sei noch hervorgehoben, daß die von uns eingeführte „physikalische Randwelle" nicht identisch ist mit der in der Sommerfeldschen Beugungstheorie auftretenden „mathematischen Randwelle". Bekanntlich kann die Kirchhoffsche und auch die Sommerfeldsche Lösung aufgefaßt werden als Summe aus der einfallenden Welle und einer „mathematischen" Randwelle. Von diesem Standpunkt aus gesehen ist nach unserer Ansicht die Annahme einer weiteren „physikalischen" Randwelle erforderlich, um die beobachteten Erscheinungen zu verstehen.

Didaktisches zur Lichtbeugung

Von WALTHER KOSSEL

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 4a, 506—509 [1949]; eingegangen am 19. März 1949)

Didaktische Hinweise zu einer kürzlich hier beschriebenen Beugungsdemonstration.

Zum 80. Geburtstag Sommerfelds[1] wurde hier ein Versuch beschrieben, der erlaubt, Grundsätzliches zur Lichtbeugung zu diskutieren. Da die Erscheinungen außerdem hell genug sind, in einem ganzen Hörsaal gesehen zu werden, geben wir hier einige Hinweise auf Didaktisches[2].

Das beugende System ist eine Glasplatte, in die konzentrische Ringe geritzt sind, deren Radien sich statistisch verteilen. Sie wurde auf der Drehbank mit Schmirgelpapier hergestellt. Inzwischen hat sich gezeigt, daß man die Schärfe der Erscheinungen merklich bessert, wenn man statt des Schmirgelpapiers, dessen Körner leicht zur Seite gedrückt oder mit fortgerissen und herumgewälzt werden, so daß einige Ringspuren nicht sauber konzentrisch ausfallen, Schmirgelstein selbst verwendet.

1. Liegt die Quelle auf der Achse, d. h. steht die Platte senkrecht zur primären Einfallsrichtung, so zeigt sich hinter der Platte ein längs der Achse führendes Interferenzmaximum, das wir kurz die „Brennachse" nannten. Da es aussieht wie ein längs der Achse führender Strahl, wirkt überraschend, daß die helle Linie kurz hinter einer offenen Blende erlischt und hinter einem kleinen Hindernis bald wieder auftaucht. Wir zeigen diese Erscheinungen in Abb. 1* und 2*. Man erkennt an der Form des Schattenwurfs gut die Herkunft des Phänomens aus dem gesamten von Ringen erfüllten Bereich der Beugungsplatte. Eine quantitative Behandlung der Intensitätsverteilung auf und um die Brennachse gibt die hier folgende Arbeit von W. Braunbek.

2. Didaktisch sehr brauchbar ist das Phänomen zur Behandlung der Extremalprinzipien. Sie wollen den tatsächlichen Ablauf eines Geschehens als einen extremalen unter den möglichen auszeichnen. Das Unbehagliche an ihnen, das man insbesondere an den mechanischen Sätzen dieser Art verspürt, rührt daher, daß man von vornherein irgendeine Gesamtheit als „möglich" kennzeichnen muß. Darin liegt eine Willkür. Die Wahl dieser Gesamtheit ergibt aber die verschiedenen Formen der mechanischen Prinzipien dieser Art. Einmal werden Abläufe gleicher Zeitdauer, ein anderes Mal solche gleicher Energie usw. als möglich vorausgesetzt, und es wird gezeigt, daß unter ihnen der wirkliche Ablauf eine Extremaleigenschaft besitzt. Darin, was so als möglich erklärt wird, besteht Willkür.

Das Fermatsche Prinzip der kürzesten Lichtzeit zeichnet sich unter den Sätzen dieser Art als besonders durchsichtig aus. Wenn z. B. die geradlinige Ausbreitung von einer freistehenden Quelle zu einem freistehenden Aufpunkt als die Wahl des Weges kürzester Lichtzeit erklärt wird, richtet man die Aufmerksamkeit darauf, daß das Licht im freien Raum auch andere offene Wege von der Quelle zum Aufpunkt vorfindet. Alle diese Wege werden also zunächst als „möglich" vorausgesetzt. In der Tat leuchtet ja die Quelle nach allen Seiten,

[1] W. Kossel, Z. Naturforschg. 3a, 496 [1948].

[2] Die Bilder, die wir dabei zeigen, sind zum größeren Teil von Hrn. cand. phys. F. Saur hergestellt worden.

* S. Tafel, S. 504 b.

und der Aufpunkt kann von allen Seiten her erreicht werden. In dem aber, was wirklich von Quelle zu Ziel hinüberwirkt, wird der geometrisch extremale Weg benutzt.

Als zweites der gewohnten Beispiele pflegt der ebene Spiegel angeführt zu werden. Als „möglich"

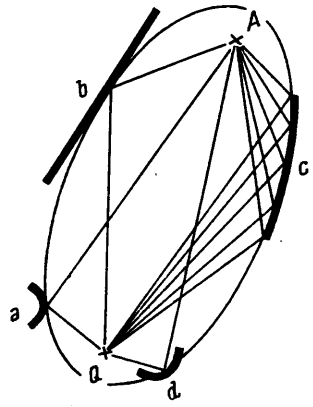


Abb. 3. Der Weg des Lichts von der Quelle Q zu einem Aufpunkt A über Spiegel verschiedener Form, erläutert an der Fläche konstanter Lichtzeit.

3. Wir bedienen uns weiterhin, wie in Abb. 1 der vorigen Mitteilung (I.)[1], der *Rotationsellipsoide konstanter Lichtzeit*, die konfokal um Quelle und Aufpunkt zu legen sind. Zunächst erinnert Abb. 3 mit diesem Hilfsmittel an das Verhalten spiegelnder Flächen: für den konvexen Spiegel (a) und ebenso für den ebenen (b) ist der Lichtweg, da sie das Ellipsoid tangieren, ein Minimum, für die dem Ellipsoid sich anschmiegende Fläche (c) ist er konstant (sie gibt mit endlicher Öffnung der A treffenden Strahlen eine echte Abbildung von Q auf A), während der Hohlspiegel stärkerer Krümmung (d), der die Fläche konstanter Lichtzeit von *innen* berührt, die längste über die Spiegelfläche führende Strecke als Lichtweg benutzt.

Während hier die ganze Fläche als Vermittler des „Möglichen" gilt, ist es bei Blenden und Schirmen, wie im vorigen Aufsatz erinnert, der Rand, über den die extremale Strecke zu ermitteln ist. Dies werde, wie dort angekündigt, nun an unserer Kreisringplatte betrachtet, die ja wegen der statistischen Verteilung der Radien nichts anderes er-

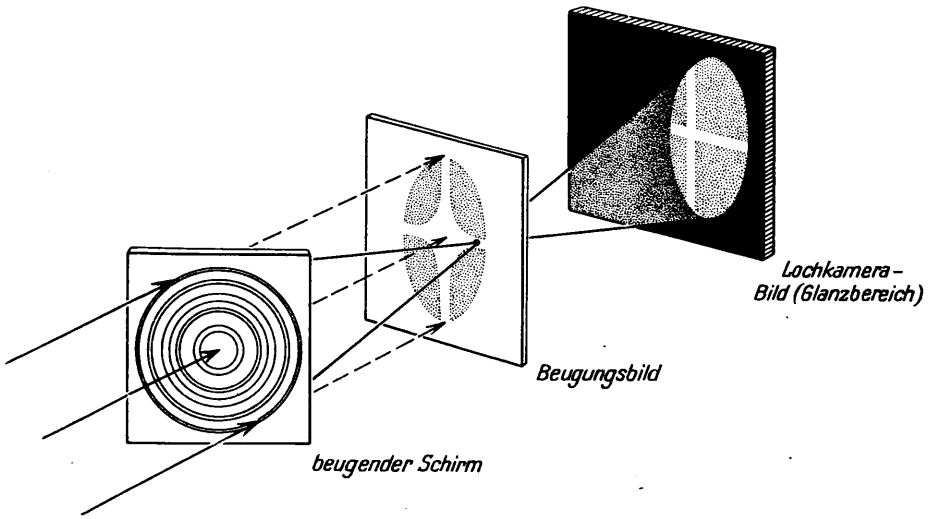


Abb. 4. Aufbau der Beobachtung des Beugungsbilds und der daran mitarbeitenden Bereiche des beugenden Schirms.

gelten hier alle Wege, die über irgendeinen Punkt des Spiegels führen. Als dritte Anwendung pflegt dann die einfache Brechung behandelt zu werden, und hier wird das bisher rein geometrisch anmutende Verfahren zur Aussage über die kürzeste *Zeit* vertieft, falls mit Wellen, zur Aussage über kleinste *Wirkung*, falls mit Teilchen operiert wird.

gibt als der Intensität nach summierte Beugungsbilder einzelner beugender Kreisringe.

Abb. 4 skizziert die Beobachtungs-Elemente: die homozentrisch (praktisch parallel) bestrahlte Kreisringplatte entwirft auf dem ersten Schirm das Beugungsbild. Wie die Beleuchtung am Einzelpunkt zustande kommt, erkennt man mittels eines von dort aus auf dem zweiten Schirm ent-

worfenen Lochkamerabildes. Es zeigt, in einer beim Studium von Kristalloberflächen praktisch befundenen Bezeichnungsweise[3] ausgedrückt, die „Glanzbereiche" der Platte, die Teile nämlich, die Licht auf den betrachteten Punkt der Beugungsbilder gesandt haben. Ein regelmäßiges Netz von solchen Löchern ergibt ein Netz von Lochkameraleuchtet, man beobachtet aus der „Brennachse", die ganze Scheibe liefert Licht.

b) Aufpunkt exzentrisch (Abb. 6a; I. Abb. 2[1]): die Orte minimaler und maximaler Lichtzeit liegen einander gegenüber. Die Scheibe zeigt die leuchtenden Speichen (gestrichelter Durchmesser, eine Hälfte minimale, die andere maximale Lichtzeit).

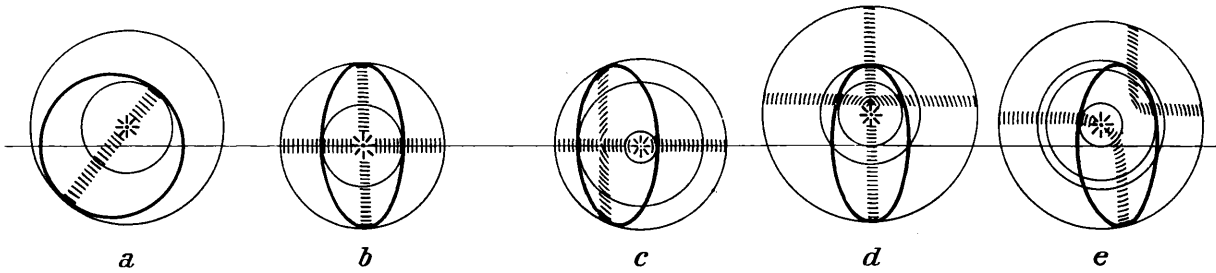


Abb. 6. Konstruktion der wirksamen Bereiche (der Lochkamera-Aufnahmen Abb. 5).

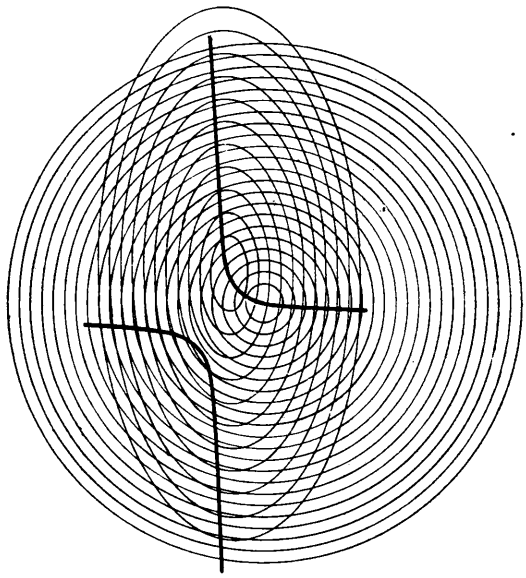


Abb. 7. Der allgemeinste Fall (Abb. 6e), für alle Ringe durchgeführt.

bildern (Abb. 5*) und damit Übersicht über das Geschehen auf dem gesamten Beugungsbild.

4. Zur Diskussion genügt die Betrachtung *eines* beugenden Rings. Unsere Schemata (Abb. 6) geben ihn als stark ausgezogene Linie, die Schnitte der maßgebenden Rotationsellipsoide als dünnere Kreise. Man blickt vom Aufpunkt zur Quelle, die als Sternchen erscheint.

A. Platte senkrecht zur Einfallsrichtung. Der Ring erscheint als Kreis.

a) Aufpunkt auf der Achse: der gesamte Kreis

B. Platte gegen die Einfallsrichtung geneigt. Der Kreisring erscheint als Ellipse. Die Drehachse sei weiterhin vertikal gestellt (Aufnahme Abb. 5).

a) Aufpunkt auf der Achse: die Kreise minimaler und maximaler Lichtzeit berühren (Abb. 6b) jeweils an *beiden* Enden der kleinen und großen Achse. Auf der Scheibe zeigt sich ein leuchtendes rechtwinkliges Kreuz (mittleres Bild von Abb. 5). Der *gesamte* horizontale Durchmesser bedeutet nun minimale, der vertikale maximale Lichtzeit.

b) Fortrücken senkrecht zur Drehachse (kleine Achse der Ellipsen, horizontale Reihe von Abb. 5, Abb. 6c): der vertikale Ast der Maxima verschiebt sich im entgegengesetzten Sinn. Der horizontale entspricht noch immer den Minimis, indes sind die beiden Minima jetzt verschieden hoch. Der den geraden Weg enthaltende (in der Abb. rechte) Ast enthält das tiefere.

c) Fortrücken in Richtung der Drehachse (der großen Achse der Ellipsen, vertikale Reihe von Abb. 5, Abb. 6d). Nunmehr verschiebt sich der horizontale Ast (Minima) aber gleichsinnig mit der Quelle, der vertikale der Maxima entspricht einander ungleichen Werten.

d) Fortrücken in schräger Richtung (übrige Felder von Abb. 5, Abb. 6e). Je ein horizontaler und ein vertikaler Ast verschmelzen zu einem Kurvenzug, in erster Näherung zu den Zweigen einer Hyperbel. Der eine von ihnen enthält jeweils Quellenbild und Figurenmittelpunkt, der andere rückt um so ferner, je weiter man im Beugungsbild nach außen wandert, um schließlich zu verschwinden (Ecken von Abb. 5).

[3] W. Kossel, Ann. Physik (5) **33**, 651 Nr. 4.

* S. Tafel, S. 504b.

Abb. 7 faßt diesen Verlauf nochmals an einer der ganzen Platte entsprechenden Gesamtheit von Ellipsen und Kreisen zusammen.

Es wird besonders an dem letzten allgemeinsten Beispiel, an dem jeder Ast stetig von Maximis zu Minimis führt, deutlich, wie sekundär diese Kennzeichnung durch Extrema überhaupt ist. Das stetig Verbindende einer dieser Kurven des Glanzbereichs ist die Tatsache des Berührens des beugenden Spaltes mit einer der Flächen konstanter Lichtzeit, die Gleichheit der benachbarten Lichtwege.

Zieht man in Abb. 5 die Grenze, außerhalb deren die Glanzbereiche nur noch *einen* Ast zeigen, so ergibt sich die in I¹, Abb. 4, gezeigte Kaustik. Die größere Helligkeit im inneren Feld rührt also daher, daß hier ein größerer Teil der beugenden Platte mitarbeitet.

5. Die Gewöhnung an Gitter führt, wie Gespräche mehrfach zeigten, auf die Versuchung, die statistische Platte als ein Gitter aufzufassen, dessen Konstante um einen Mittelwert schwankt. Das ist ebensowenig sachgemäß, wie wenn man die freien Flugzeiten von Gasmolekülen als Schwankungen um ihren Mittelwert auffassen und irgendwelche auf diese mittlere Flugzeit bezogenen Resonanzerscheinungen erwarten wollte. Der Vorgang an der statistischen Platte ist durchaus (I¹, 8) als Intensitätsüberlagerung der Beugungsbilder von Kreisrändern aufzufassen, die diese sonst lichtschwache Erscheinung intensiv zeigt und ihren Verlauf mit der Größe des beugenden Randes vorführt.

Andererseits ist es, sobald dies klar feststeht, instruktiv, zum Beugungsbild äquidistanter Kreisspalte, also eines Kreisgitters, weiterzugehen (I¹, 6). Bemerkenswerterweise erhält man die dafür bezeichnenden Erscheinungen auch, wenn nicht in zeitraubenden Einzeleinstellungen einzelne Kreise gezogen werden, sondern ebenso von einer einzigen Furche von gleichförmig ansteigendem Radius. Man hat hier den Vorteil, daß die Drehbank automatisch arbeitet, indem der Diamant mittels des Planschubes in einer Spirale konstanter Ganghöhe einwärts geschoben wird. Dies erfordert natürlich eine sorgfältige, in der Druckrichtung elastische Halterung des Diamanten, die es erlaubt, den für das Ritzen maßgebenden Druck willkürlich zu justieren. Hier war die Erfahrung von Hrn. Obermeister Speidel von entscheidender Bedeutung. Am besten befriedigten Ganghöhen um 11 μ; bei der engsten Ganghöhe, die sich einstellen ließ, 7 μ, beeinträchtigen augenscheinlich die unter dem Mikroskop sichtbaren Ganghöhenschwankungen um einige μ bereits die Reinheit der optischen Wirkung.

Hrn. Obermeister Speidel und Hrn. cand. phys. F. Saur danke ich für ihre Mitwirkung.

Zur Lichtbeugung an statistischen Ringplatten

Von Werner Braunbek[1]

(Z. Naturforschg. **4a**, 509—515 [1949]; eingegangen am 8. März 1949)

Das Beugungsfeld der von Kossel angegebenen Platte mit konzentrischen Ringen statistisch verteilter Radien wird untersucht. Für den „Brennstrahl" wird die axiale Intensitätsverteilung sowie der Abfall nach außen berechnet, wofür sich sehr einfache Näherungsausdrücke ergeben. Auch das Wiederauftreten des „Brennstrahls" hinter einem Hindernis sowie sein Erlöschen hinter einer Lochblende werden diskutiert.

1. Problem und Voraussetzungen

Die Beugung durch ein System konzentrischer Kreisringe ist vor allem durch die Soretsche Zonenplatte bekannt, bei welcher durch eine ganz bestimmte Folge der Kreisradien — diese verhalten sich wie die Wurzeln aus der Folge der ganzen Zahlen — erreicht wird, daß bei Beleuchtung von einer punktförmigen Lichtquelle auf der Achse aus im Beugungsfeld sich die ganze Intensität auf die engste Umgebung gewisser weniger Achspunkte konzentriert, während sich im übrigen Raum die Beiträge der verschiedenen Ringe weitgehendst wegheben. Aber auch andere Ringanordnungen liefern interessante Erscheinungen: insbesondere hat kürzlich Kossel[2] eine Ringplatte mit konzentrischen Ringen angegeben, deren Radien *statistisch* verteilt sind, und deren

[1] Universität Tübingen.

[2] W. Kossel, Z. Naturforschg. **3a**, 496 [1948].

Abb. 7 faßt diesen Verlauf nochmals an einer der ganzen Platte entsprechenden Gesamtheit von Ellipsen und Kreisen zusammen.

Es wird besonders an dem letzten allgemeinsten Beispiel, an dem jeder Ast stetig von Maximis zu Minimis führt, deutlich, wie sekundär diese Kennzeichnung durch Extrema überhaupt ist. Das stetig Verbindende einer dieser Kurven des Glanzbereichs ist die Tatsache des Berührens des beugenden Spaltes mit einer der Flächen konstanter Lichtzeit, die Gleichheit der benachbarten Lichtwege.

Zieht man in Abb. 5 die Grenze, außerhalb deren die Glanzbereiche nur noch *einen* Ast zeigen, so ergibt sich die in I¹, Abb. 4, gezeigte Kaustik. Die größere Helligkeit im inneren Feld rührt also daher, daß hier ein größerer Teil der beugenden Platte mitarbeitet.

5. Die Gewöhnung an Gitter führt, wie Gespräche mehrfach zeigten, auf die Versuchung, die statistische Platte als ein Gitter aufzufassen, dessen Konstante um einen Mittelwert schwankt. Das ist ebensowenig sachgemäß, wie wenn man die freien Flugzeiten von Gasmolekülen als Schwankungen um ihren Mittelwert auffassen und irgendwelche auf diese mittlere Flugzeit bezogenen Resonanzerscheinungen erwarten wollte. Der Vorgang an der statistischen Platte ist durchaus (I¹, 8) als Intensitätsüberlagerung der Beugungsbilder von Kreisrändern aufzufassen, die diese sonst lichtschwache Erscheinung intensiv zeigt und ihren Verlauf mit der Größe des beugenden Randes vorführt.

Andererseits ist es, sobald dies klar feststeht, instruktiv, zum Beugungsbild äquidistanter Kreisspalte, also eines Kreisgitters, weiterzugehen (I¹, 6). Bemerkenswerterweise erhält man die dafür bezeichnenden Erscheinungen auch, wenn nicht in zeitraubenden Einzeleinstellungen einzelne Kreise gezogen werden, sondern ebenso von einer einzigen Furche von gleichförmig ansteigendem Radius. Man hat hier den Vorteil, daß die Drehbank automatisch arbeitet, indem der Diamant mittels des Planschubes in einer Spirale konstanter Ganghöhe einwärts geschoben wird. Dies erfordert natürlich eine sorgfältige, in der Druckrichtung elastische Halterung des Diamanten, die es erlaubt, den für das Ritzen maßgebenden Druck willkürlich zu justieren. Hier war die Erfahrung von Hrn. Obermeister Speidel von entscheidender Bedeutung. Am besten befriedigten Ganghöhen um 11 μ; bei der engsten Ganghöhe, die sich einstellen ließ, 7 μ, beeinträchtigen augenscheinlich die unter dem Mikroskop sichtbaren Ganghöhenschwankungen um einige μ bereits die Reinheit der optischen Wirkung.

Hrn. Obermeister Speidel und Hrn. cand. phys. F. Saur danke ich für ihre Mitwirkung.

Zur Lichtbeugung an statistischen Ringplatten

Von Werner Braunbek[1]

(Z. Naturforschg. **4a**, 509—515 [1949]; eingegangen am 8. März 1949)

Das Beugungsfeld der von Kossel angegebenen Platte mit konzentrischen Ringen statistisch verteilter Radien wird untersucht. Für den „Brennstrahl" wird die axiale Intensitätsverteilung sowie der Abfall nach außen berechnet, wofür sich sehr einfache Näherungsausdrücke ergeben. Auch das Wiederauftreten des „Brennstrahls" hinter einem Hindernis sowie sein Erlöschen hinter einer Lochblende werden diskutiert.

1. Problem und Voraussetzungen

Die Beugung durch ein System konzentrischer Kreisringe ist vor allem durch die Soretsche Zonenplatte bekannt, bei welcher durch eine ganz bestimmte Folge der Kreisradien — diese verhalten sich wie die Wurzeln aus der Folge der ganzen Zahlen — erreicht wird, daß bei Beleuchtung von einer punktförmigen Lichtquelle auf der Achse aus im Beugungsfeld sich die ganze Intensität auf die engste Umgebung gewisser weniger Achspunkte konzentriert, während sich im übrigen Raum die Beiträge der verschiedenen Ringe weitgehendst wegheben. Aber auch andere Ringanordnungen liefern interessante Erscheinungen: insbesondere hat kürzlich Kossel[2] eine Ringplatte mit konzentrischen Ringen angegeben, deren Radien *statistisch* verteilt sind, und deren

[1] Universität Tübingen.

[2] W. Kossel, Z. Naturforschg. **3a**, 496 [1948].

Eigenschaften er auch in der hier unmittelbar voranstehenden Arbeit weiter bespricht.

Eine solche Platte ergibt, von einem Lichtpunkt auf der Achse beleuchtet, entlang der Achse einen sehr scharfen „Brennstrahl", der aber kein richtiger Strahl ist, sondern eine kontinuierliche Folge von Beugungsmaximis nullter Ordnung, der daher hinter einem kleinen Hindernis wieder erneut auftritt, hinter einer Lochblende dagegen erlischt.

Den Intensitätsverlauf hinter einer solchen Platte bei achsenparalleler Beleuchtung (bei einer Punktquelle auf der Achse in *endlicher* Entfernung sind die Erscheinungen nicht grundsätzlich verschieden) wollen wir hier unter folgenden idealisierenden Voraussetzungen berechnen:

(1) Die einzelnen Ringe nehmen wir als unendlich schmal an, jedoch unter sich gleich breit, und darüber hinaus als gleichphasig kohärent leuchtende Kreislinien, so daß der sonst in dem Kirchhoffschen Integral auftretende Faktor $(1+\cos\psi)$ durch eine Konstante ersetzt werden darf. Dadurch wird die Rechnung wesentlich einfacher und übersichtlicher, während andererseits z. B. wegen des Einflusses der Furchenform auf den Richtungsfaktor auch die Mitnahme des Faktors $(1+\cos\psi)$ keine ganz zuverlässigen Ergebnisse zeitigen würde, und die spezielle Form dieses Faktors sowieso wenig Einfluß auf den prinzipiellen Intensitätsverlauf hat.

(2) Die Radien einer großen Zahl N von Ringen sollen *gleich wahrscheinlich*, d. h. mit einer konstanten Verteilungsfunktion zwischen einer unteren Grenze R_1 und einer oberen Grenze R_2 verteilt sein. Es ist hierbei zweckmäßig, R_1 nicht gleich Null, sondern von derselben Größenordnung wie R_2, jedoch auch nicht *zu* nahe an R_2 anzunehmen. Auch bei der experimentellen Untersuchung solcher Scheiben wird ja meist die zentrale Zone bis zu einem Radius R_1 abgedeckt.

Der statistischen Natur des Problems entsprechend, errechnen wir den *Erwartungswert* $\overline{S^2}$ der Lichtintensität S^2 an irgendeinem Raumpunkt. Die wirkliche Intensität, welche eine individuelle Platte an diesem Punkt liefert, wird sich davon möglicherweise um eine Größenordnung unterscheiden, die als Schwankung um den Erwartungswert relativ zu diesem mit $1/\sqrt{N}$ geht, also bei großer Ringzahl vernachlässigbar ist.

Die in den Voraussetzungen (1) und (2) benutzte Art der Statistik entspricht natürlich nicht ganz den wirklichen Verhältnissen. Insbesondere sind ja sicher nicht nur die *Ringradien*, die sich vor allem auf die Phasen der Teilwellen auswirken, statistisch verteilt, sondern es streuen auch die Amplituden der von den einzelnen Ringen ausgehenden Teilwellen, welche wir hier einfach ohne Streuung als konstant (pro Längenelement jedes Ringes) angesehen haben. Diese Vereinfachung hat jedoch sicher keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis, da wir uns z. B. zunächst alle Ringe ungefähr gleicher Teilwellen-Amplitude herausgreifen könnten und für diese allein — die ja auch schon gleichwahrscheinlich zwischen R_1 und R_2 verteilt sind — bereits das ganze Beugungsfeld erhalten würden, so daß zum Schluß die Überlagerung der unter sich gleichen Beugungsfelder der verschiedenen herausgegriffenen Ringgruppen nichts Neues liefern könnte.

2. Das Beugungsfeld des einzelnen Rings

Mit der Annahme (1) wird in bekannter Weise die von einem einzelnen Ring herrührende komplexe Amplitude $\mathfrak{A}$ in irgendeinem Raumpunkt P (Abb. 1)

$$\mathfrak{A} \sim R \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{\varrho} \exp(-ik\varrho), \tag{3}$$

falls $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl der Strahlung und ϱ der Abstand des beugenden Elements Q vom Aufpunkt P ist, und wir von vornherein uns auf Entfernungen vom beugenden Ring $\gg \lambda$ beschränken, so daß im Kirchhoffschen Integral das $1/\varrho$ gegenüber k vernachlässigt werden darf.

Das Integral in (3) ist nur geschlossen auswertbar, falls die Entwicklung von $\varrho = \sqrt{s^2 - 2Ry\cos\vartheta}$ nach y mit dem in y linearen Glied abgebrochen werden darf, wenn also

$$Ry \ll s^2, \quad (s^2 = x^2 + y^2 + R^2) \tag{4}$$

ist.

Da die Beziehung $Ry = \alpha s^2$ ($\alpha \ll 1$) einen Kreis in der x-y-Ebene darstellt, welcher die y-Achse in $y_1 \ll R$ und $y_2 \gg R$ schneidet, bedeutet die Bedingung (4) den Ausschluß eines Torus, welcher durch Rotation des eben erwähnten Kreises um die x-Achse entsteht und den beugenden Kreis einschließt. Der gesamte Raum außerhalb dieses Torus wird durch die folgende, bekannte Näherung beherrscht, welche mit der Entwicklung von ϱ aus (3) liefert:

$$\mathfrak{A} \sim R \frac{\exp(-iks)}{s}\left[J_0\left(\frac{kRy}{s}\right) + i\frac{Ry}{s^2}J_1\left(\frac{kRy}{s}\right)\right],$$

mit den Bessel-Funktionen J_0 und J_1, bzw.

$$\mathfrak{A} \sim R \frac{\exp(-iks)}{s} J_0\left(\frac{kRy}{s}\right), \tag{5}$$

da wir wegen (4) das 2. Glied wegstreichen können.

Mit (5) ist die komplexe Amplitude im ganzen Beugungsfeld (s ist Funktion von x und y; das Beugungsfeld ist rotationssymmetrisch um die x-Achse) bekannt, und nun können wir die Felder der N Ringe überlagern.

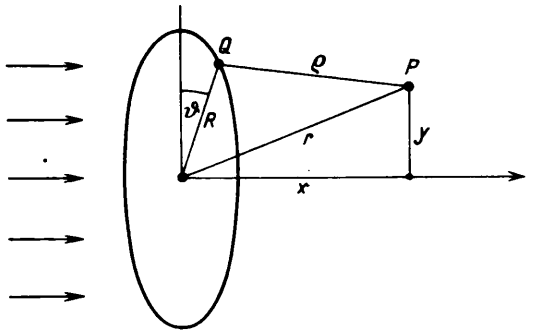


Abb. 1. Zur Beugung am einzelnen Kreisring. Bezeichnungen: Ringachse = x-Achse; y = Achsabstand des Aufpunktes P; R = Ringradius; $r^2 = x^2 + y^2$; $s^2 = x^2 + y^2 + R^2 = r^2 + R^2$; $\varrho^2 = s^2 - 2Ry\cos\vartheta$.

3. Die statistische Seite des Problems

Wenn wir für einen festen Raumpunkt (x, y) die komplexen Amplituden $\mathfrak{A}_k$ der N Ringe addieren, könnten wir zunächst vermuten, der Erwartungswert $\overline{S^2}$ des Betragsquadrats der Summe sei einfach die Summe der Betragsquadrate der einzelnen $\mathfrak{A}_k$, da ja wegen der statistischen Verteilung der Ringradien R_k die Phasen $k s_k$ (s hängt von R ab!) ebenfalls statistisch verteilt sind, und Lichterregungen, welche mit statistisch verteilten Phasen zusammentreffen, einfach nach Intensitäten, also Betragsquadraten der komplexen Amplituden, zu addieren sind.

Nun liegen jedoch die Dinge hier nicht ganz so einfach. Einmal entspricht nämlich der gleichwahrscheinlichen Verteilung der R_k wegen der nicht linearen Abhängigkeit des s von R keine gleichwahrscheinliche Verteilung der Phasen $k s_k$ und zum andern sind auch die Beträge $\frac{R}{s} J_0$ der $\mathfrak{A}_k$ komplizierte und wegen der Bessel-Funktion im allgemeinen sogar rasch veränderliche Funktionen von R, so daß auch sie einer statistischen Verteilung unterliegen, welche aber mit derjenigen der Phasen gekoppelt ist, da beide von *demselben* Parameter R abhängen.

Wir haben demnach folgende Frage zu beantworten: Welches ist der Erwartungswert $\overline{S^2}$ des Betragsquadrats einer Summe von N komplexen Amplituden $a_k \exp(i\varphi_k)$, deren Betrag a und deren Phase φ je eine eindeutige Funktion *desselben* Parameters R sind, wenn dieser Parameter R statistisch zwischen den Grenzen R_1 und R_2 mit Gleichwahrscheinlichkeit für jedes Intervallelement verteilt ist?

Die Lösung dieser Frage, welche man durch Ausrechnen der Summe und Bildung des Erwartungswertes jedes einzelnen Summengliedes nach dem üblichen Verfahren erhält, wobei zwei Gruppen unter sich gleicher Summenglieder entstehen, die sich zusammenfassen lassen, ist:

$$\overline{S^2} = \frac{N}{R_2 - R_1}\int_{R_1}^{R_2} a^2\,dR + \tag{6}$$

$$+ \frac{N(N-1)}{(R_2-R_1)^2}\left\{\left[\int_{R_1}^{R_2} a\cos\varphi\,dR\right]^2 + \left[\int_{R_1}^{R_2} a\sin\varphi\,dR\right]^2\right\}$$

Diese Formel hat eine sehr anschauliche Bedeutung. Sie enthält nämlich einen N proportionalen Anteil, zu welchem außer dem ersten Summanden auch noch ein Teil des zweiten gehört, und einen N^2 proportionalen Anteil, der bei großem N den größten Teil des zweiten Summanden ausmacht. Haben wir nun lauter $\mathfrak{A}_k$ mit gleichem Betrag und *gleicher Phase*, so bleibt in (6) streng nur der N^2 proportionale Anteil stehen, wie sich leicht nachrechnen läßt, da dann alle Integrale nur über Konstanten zu erstrecken sind, und die beiden N-Glieder sich wegheben. Dies ist der Fall der Überlagerung gleichphasiger Lichterregungen, wo sich die Amplituden addieren, und daher die Intensität das N^2-fache der Einzelintensität wird. Haben wir dagegen $\mathfrak{A}_k$ mit zwar gleichen Beträgen, aber *gleichwahrscheinlich* über alle Werte zwischen 0 und 2π *verteilten Phasen*, so verschwinden die beiden Integrale mit dem $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ exakt, und es bleibt in (6) nur der N proportionale Anteil übrig. Dies ist der Fall der Überlagerung der Lichterregung mit statistisch verteilten Phasen, wo sich direkt die Intensitäten zur N-fachen Einzelintensität addieren.

In jedem anderen Fall, wo eine Koppelung zwischen den Verteilungen der Beträge und der Phasen besteht, treten beide Glieder auf, so auch im Falle unseres Problems, den wir erhalten, wenn wir in (6) für a den Betrag $\frac{R}{s} J_0$ und für φ die Phase $(-ks)$ der komplexen Amplitude (5) einsetzen. Dann stellt (6) den gesuchten Erwartungswert der Lichtintensität in dem Raumpunkt (x, y) dar.

Solange wir uns nun auf Punkten der Achse befinden, ist $y = 0$ und $J_0 = 1$, so daß einfach $a = R/s$ wird, was eine im Vergleich zu $\cos(ks)$ langsam veränderliche Funktion von R ist, solange

$$x \ll k R^2 \tag{7}$$

bleibt.

Andererseits macht $\cos(ks)$ im Integrationsbereich $(R_2 - R_1)$ sehr viele Hin- und Hergänge, solange

$$x \ll k (R_2^2 - R_1^2) \tag{8}$$

ist.

Die Bedingungen (7) und (8) folgen einfach aus einer Entwicklung von $s = \sqrt{x^2 + R^2}$ $(y = 0)$ für $x \gg R$ und besagen beide ungefähr dasselbe, wenn unserer Voraussetzung gemäß R_1 von derselben Größenordnung wie $(R_2 - R_1)$ ist. Dies ist einer der Gründe, warum man für die Berechnung mit R_1 nicht gegen Null gehen kann.

Bei Gültigkeit von (7) bzw. (8) mittelt sich der rasch schwankende $\cos(ks)$ in dem Integral in (6) fast völlig heraus, und die beiden Integrale des zweiten Summanden werden $\ll \bar{a} (R_2 - R_1)$.

Etwas schwieriger ist die Sache bei Punkten außerhalb der Achse, wo zu a die Bessel-Funktion J_0 hinzutritt, die für großes Argument selbst eine rasch schwankende Funktion ist. Da ihre langsam mit R veränderliche Periode jedoch von derjenigen von $\cos(ks)$ im allgemeinen verschieden ist — nur in *einem* Punkt des Integrationsintervalls können beide unter Umständen einander gleich werden —, haben wir über das Produkt von zwei nahezu sinusförmigen Funktionen mit verschiedener Periode zu integrieren, wobei sich ebenfalls fast alles weghebt, falls nur wieder genügend viele Hin- und Hergänge im Integrationsintervall liegen.

Wir erhalten also innerhalb der Bedingung hier für

$$r \ll k R^2 \tag{7'}$$

überall den Faktoren von N^2 in (6) sehr klein gegen denjenigen von N und dürfen $\bar{S}^2$ nach der einfachen Integration über die Intensitäten:

$$\bar{S}^2 \approx \frac{N}{R_2 - R_1} \int_{R_1}^{R_2} a^2 \, dR \tag{9}$$

errechnen, *solange N nicht zu groß wird.*

Das Interessante an der ganzen Überlegung ist nämlich, daß auch bei noch so kleinen Integralen im zweiten Summanden von (6) dieser für genügend großes N überwiegt. Bei sehr großem N bleibt schließlich von der Statistik nichts mehr übrig; die Lichtintensität errechnet sich genau so, als ob über alle infinitesimalen Ringzonen mit strenger Berücksichtigung ihrer Phase integriert würde, was nach dem Huygensschen Prinzip die ungestörte Ausbreitung der einfallenden ebenen Welle liefert. Die Ringplatte nähert sich demnach für extrem großes N, trotz statistischer Verteilung der Ringe, immer mehr einer klar durchsichtigen Platte (praktisch wegen der Unvollkommenheiten der Ringe wohl eher einer Mattscheibe).

Für Licht haben wir $k \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$; die Ungleichungen (7) und (8) sind also für $x \approx 1$ m und für R_1 sowie $R_2 - R_1$ in der Größenordnung von Zentimetern noch sehr stark erfüllt. Eine Abschätzung der Integrale in (6) zeigt in diesem Fall, daß N mindestens bis 10000 gehen darf, ehe das N^2 proportionale Glied gegen das erste merklich wird.

4. Das Beugungsfeld der Ringplatte

Setzen wir $a = \frac{R}{s} J_0$ in (9) ein, so erhalten wir für den Erwartungswert der Lichtintensität:

$$\bar{S}^2 = C \int_{R_1}^{R_2} \frac{R^2}{R^2 + r^2} J_0^2 \left(\frac{k R y}{\sqrt{R^2 + r^2}} \right) dR. \tag{10}$$

Für kleines Argument von J_0 kann J_0 in eine Potenzreihe entwickelt werden, wobei der Integrand eine Summe von rationalen Ausdrücken in R wird und gliedweise integriert werden kann. Für großes Argument von J_0 ersetzen wir J_0 durch seine asymptotische Darstellung.

Von der Potenzreihen-Entwicklung möge hier nur das Absolutglied behandelt werden, welches streng die Lichtintensität auf der Achse selbst darstellt. Die weiteren Glieder sind zwar unschwer berechenbar, bieten aber nicht viel Interesse, da man den Gesamtverlauf der Intensität

aus dem Achs-Wert und der Näherung für großes Argument schon gut überblicken kann.

Für die Achse ist $J_0 = 1$ und daher

$$\overline{S^2} = C \int_{R_1}^{R_2} \frac{R^2 dR}{R^2 + r^2} \qquad (11)$$

$$= C \left\{ R_2 - R_1 - x \operatorname{arc\,tg} \frac{x(R_2 - R_1)}{R_1 R_2 + x^2} \right\}.$$

Für $x \ll R_1$ wird dies

$$\overline{S^2} \approx C (R_2 - R_1)(1 - x^2 / R_1 R_2), \qquad (11\,a)$$

für $x \gg R_2$

$$\overline{S^2} \approx C \frac{R_2^3 - R_1^3}{3x^2}. \qquad (11\,b)$$

Der Verlauf entlang der Achse beginnt also mit einem Maximum bei $x = 0$ unmittelbar hinter dem abgedeckten Zentrum der Ringscheibe und geht bei großem x mit $1/x^2$. Es ist in Abb. 2b und 2c als dünne Linie eingezeichnet.

Nachher wird sich zeigen, daß die Intensität von der Achse weg äußerst steil abfällt. Wir haben also hier den „Brennstrahl" der Ringscheibe vor uns. Stellen wir nun diesem im Abstand x_s von der Ringscheibe eine kreisrunde, undurchsichtige Scheibe vom Radius R_s ($R_s < R_1$) als „Hindernis" in den Weg (Abb. 2), so können wir zunächst zwei Punkte x_2 und x_1 auf der Achse konstruieren, indem wir Kegel durch den äußersten Ring R_2 bzw. den innersten Ring R_1 der Ringscheibe und den Umfang der Hindernisscheibe R_s legen. Wir haben dadurch die Achse in 4 Abschnitte I bis IV eingeteilt.

Sehen wir nun von der nochmaligen Beugung am Rande der Hindernisscheibe ab, welche keine nennenswerte Intensitätsverschiebung liefert, so haben wir offenbar im Abschnitt I die ungestörte Intensität und im Abschnitt II die Intensität Null, da die dort liegenden Achs-Punkte von keinem der beugenden Ringe Licht erhalten können. Im Abschnitt III jedoch ist dies teilweise wieder der Fall. Für jeden Punkt x dieses Abschnittes liefert ein entsprechender Kegel einen Radius R_x zwischen R_1 und R_2 auf der Ringscheibe, und wir erhalten die Intensität in x, indem wir das Integral in (11) statt von R_1 nur von R_x bis R_2 erstrecken.

Im Punkt x_1 ist ersichtlich die volle Intensität wieder erreicht, die von da ab im Abschnitt IV erhalten bleibt. Abb. 2b zeigt den Verlauf der Intensität entlang der Achse; der „Strahl" erscheint bei x_2 wieder und erreicht bei x_1 seine ungestörte Intensität.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn wir statt des Hindernisses eine Lochblende vom Radius R_s bei x_s anbringen (Abb. 2c). Jetzt geht der „Strahl" zwar ungestört bis x_2, nimmt aber von da an gegenüber seiner ungestörten Intensität ab und erlischt bei x_1 völlig. Die Übergangsfunktionen im Gebiet III sind mit Hilfe des Integrals (11) auszurechnen.

Ist $R_s > R_1$, so existiert der Punkt x_1 nicht. Der „Strahl" erreicht dann hinter dem Hindernis nirgends wieder seine ungestörte Stärke bzw. erlischt hinter der Lochblende nie völlig.

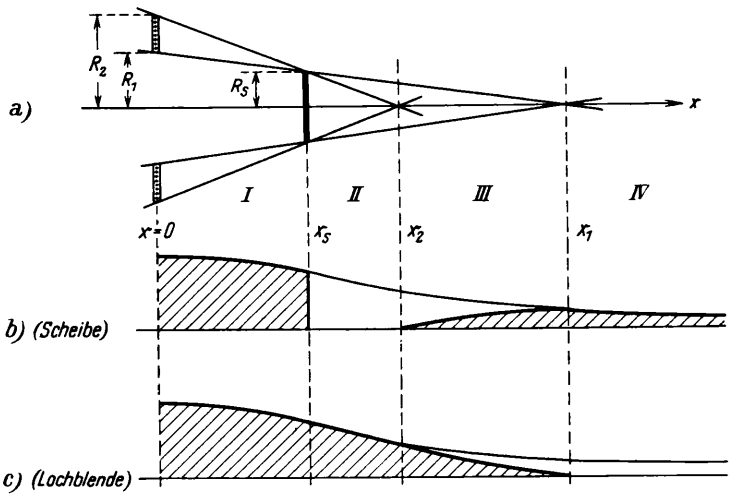


Abb. 2. Verhalten des „Brennstrahls" nach einem Hindernis und nach einer Lochblende.

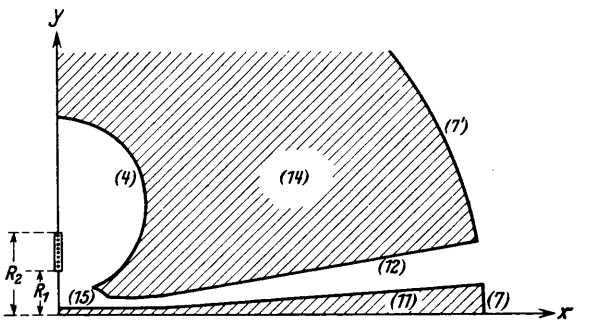


Abb. 3. Die von den Gln. (11) und (14) beherrschten Gebiete (nicht maßstäblich).

Außerhalb der Achse ersetzen wir nun, falls

$$\frac{kRy}{s} \gg 1 \tag{12}$$

ist (dies trifft wegen $kR \approx$ einige 10^5 schon für Winkel y/x von weniger als einer Bogenminute zu), die Bessel-Funktion durch ihre asymptotische Darstellung:

$$J_0\left(\frac{kRy}{s}\right) \approx \sqrt{\frac{2s}{\pi kRy}} \cos\left(\frac{kRy}{s} - \frac{\pi}{4}\right). \tag{13}$$

Damit wird (10):

$$\overline{S^2} = C \frac{2}{\pi ky} \int_{R_1}^{R_2} \frac{R}{s} \cos^2\left(\frac{kRy}{s} - \frac{\pi}{4}\right) dR.$$

Liegen im Integrationsintervall genügend viele Perioden des cos, so darf der $\cos^2$ durch seinen Mittelwert 1/2 ersetzt werden, und es wird wegen $R\,dR = s\,ds$

$$\overline{S^2} = \frac{C}{\pi ky} \int_{s_1}^{s_2} ds = \frac{C(s_2 - s_1)}{\pi ky}. \tag{14}$$

Die Bedingung dafür, daß sehr viele Perioden des cos im Integrationsintervall liegen, ist, da die Periodenlänge die Größenordnung

$$1 : \frac{d}{dR}\left(\frac{kRy}{s}\right) = \frac{s^3}{kr^2y} \text{ hat,}$$

$$\frac{s^3}{kr^2y} \ll R_2 - R_1. \tag{15}$$

Dies ist für großes r, wo $s \approx r$ ist, wegen (12) von selbst erfüllt, gibt jedoch bei kleinem r, wo $s \approx R$ wird, eine zusätzliche Einschränkung, wodurch ein kleines Gebiet um den Mittelpunkt der Ringscheibe herum von der Anwendbarkeit der Formel (14) ausgeschlossen wird.

Abb. 3 zeigt schematisch (die $\ll$ und $\gg$ sind hier der Deutlichkeit halber sehr großzügig ausgelegt) die Begrenzung des Anwendungsgebietes der Gl. (14), wobei an den einzelnen Grenzen jeweils die begrenzende Bedingung angeschrieben ist. Unmittelbar um die Achse herum liegt dann noch das Gebiet der Gl. (11) mit ihrer Erweiterung durch die Potenzreihenentwicklung von J_0. Das zwischen beiden verbleibende Gebiet enthält den Übergang zwischen (11) und (14).

Für konstantes x liefern nun (11) und (14) einen „Querschnitt" des Brennstrahls. (11) gibt das auf der Achse liegende Maximum, (14) den Abfall nach außen. Für großes r können die s in (14) entwickelt werden, und wir erhalten

$$\overline{S^2} \approx \frac{C(R_2^2 - R_1^2)}{2\pi ky\sqrt{x^2 + y^2}}. \tag{14b}$$

Die Intensität nimmt bei großem, konstantem x also zunächst wie $1/y$, sehr weit draußen wie $1/y^2$ ab.

Wir können eine „Breite" $2y_b$ des Brennstrahls definieren, wenn wir für festes x nach Abb. 4 den Schnittpunkt von (11) und (14) bestimmen. Für y_b kommt durch Gleichsetzen des S^2 nach (11) und (14) eine transzendente Gleichung, welche sich für $x \ll R_1$ und $x \gg R_2$ näherungsweise lösen läßt. Wir erhalten für die halbe Breite:

$$\text{für } x \ll R_1\text{: } y_b \approx \frac{1}{\pi k}\left(1 + \frac{x^2}{2R_1R_2}\right), \tag{16a}$$

$$\text{für } x \gg R_2\text{: } y_b \approx \frac{3(R_1 + R_2)x}{2\pi k(R_1^2 + R_1R_2 + R_2^2)} \approx \frac{x}{\pi kR}. \tag{16b}$$

Da $1/\pi k = \lambda/2\pi^2$ ist, beträgt die „Breite" des Strahls für $x = 0$ nur Bruchteile einer Lichtwellenlänge und wächst für große x proportional zu x an mit einem äußerst kleinen Öffnungswinkel von noch nicht einer Bogensekunde bei einem mittleren Ringradius R von einigen cm. Bei praktischen Versuchen wird daher die durch die Gln. (16a) und (16b) gegebene Schärfe des Brennstrahls nicht im entferntesten erreicht, einmal wegen der nicht exakten Punktförmigkeit der Lichtquelle, und zum andern, weil die einzelnen Ringe der Platte nicht exakt konzentrisch sind.

Man darf auch angesichts der Gl. (16) nicht vergessen, daß ein großer Teil des „Strahls" außerhalb der nach Abb. 4 definierten „Breite"

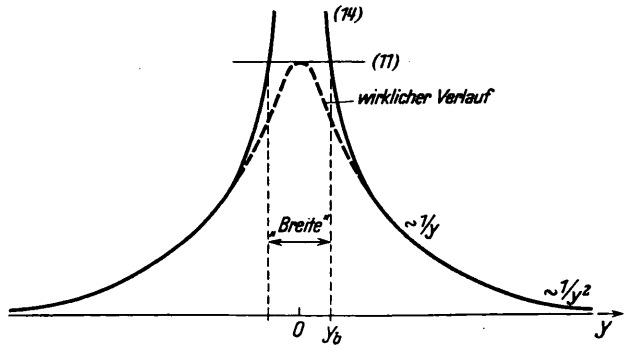


Abb. 4. „Querschnitt" des „Brennstrahls" (nicht maßstäblich).

läuft. Für kleines y ist zwar der Abfall mit $1/y$ recht steil, im ganzen bedeutet er aber doch einen schwachen Abfall nach außen, der erst für sehr große y in $1/y^2$ übergeht.

Rechnen wir den Energiefluß durch eine Kugelfläche um den Scheibenmittelpunkt aus — für großes r steht der Energiestrom überall näherungsweise senkrecht auf dieser Fläche, so daß einfach über die Intensität zu integrieren ist —, so erhalten wir mit (14b) *außerhalb* des durch die Breite definierten Kegels:

$$E_1 = \int_{y_b/x}^{\pi/2} S^2 2\pi \sin\varphi\, r^2\, d\varphi\,, \qquad (\varphi = \sphericalangle(r,x))$$

$$= \frac{C(R_2^2 - R_1^2)}{k}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{y_b}{x}\right) \approx \frac{\pi}{2}\,\frac{C(R_2^2 - R_1^2)}{k}\,.$$

Dies ist, wie es sein muß, unabhängig vom Radius r der Kugelfläche. *Innerhalb* des y_0-Kegels dagegen erhalten wir mit (11b), wenn wir wieder statt der wirklichen die eckige Intensitätsverteilung in Abb. 4 zugrundelegen,

$$E_2 \approx C\,\frac{R_2^3 - R_1^3}{3x^2}\int_0^{y_b/x} 2\pi x^2 \varphi\, d\varphi \approx \frac{\pi C(R_2^3 - R_1^3)}{3}\,\frac{y_b}{x^2}\,.$$

Es wird also (mit 16b):

$$E_1/E_2 \approx k\bar{R}(y_b/x)^2 \approx 1/\pi^2 k\bar{R}\,,$$

d. h. nur ein Bruchteil von weniger als 10^{-6} der ganzen Energie fließt durch den y_0-Kegel. Dies liegt natürlich daran, daß die Flächen der Ringzonen bei der Integration nach außen zunächst mit y zunehmen, während die Intensität nur mit $1/y$ abnimmt. Der „Brennstrahl" ist eben durchaus nicht so scharf nach außen begrenzt, wie es dem Auge, welches Kontraste übertrieben empfindet, erscheint.

Die Bildung reflexvermindernder Oberflächenschichten auf Glas durch Lösungen mit p_H-Werten nahe 7

Von Hubert Schröder

Aus dem Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne G.m.b.H. München

(Z. Naturforschg. **4a**, 515—521 [1949]; eingegangen am 6. April 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet.

Wäßrige Lösungen mit p_H-Werten nahe dem Neutralpunkt können auf polierten Oberflächen der meisten Glasarten reflexvermindernde Schichten erzeugen, deren Bildung durch partiellen, an Inhomogenitätsstellen ansetzenden Angriff auf die Kieselsäure begründet wird. Die Zahl der erzeugten Poren wird zu $5—10 \cdot 10^{11}/cm^2$ Glasoberfläche ermittelt. Die Untersuchung der Kinetik der Schichtbildung ergibt bei geeigneten Lösungen verminderte Aktivierungsenergien für den partiellen Angriff gegenüber dem totalen Glasabbau. Das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden nebeneinander herlaufenden Korrosionsvorgänge ändert sich mit zunehmender Dicke der gebildeten Schicht, was mit der Wirkung der auf diese Weise dickenmäßig bestimmbaren „Polierschicht" in Zusammenhang gebracht wird.

In früheren Mitteilungen[1,2] wurde über Eigenschaften von reflexvermindernden Oberflächenschichten berichtet, welche man durch chemische Einwirkung, insbesondere von Säuren oder sauren Salzen, auf optischen Gläsern erzeugen kann. Neben der Untersuchung der fertigen Schichten wurden dabei auch die Auslaugungsvorgänge selbst beobachtet, die sich bei der damals angewandten Behandlung in erster Linie auf säurelösliche Bestandteile der Gläser erstreckten, während das Kieselsäuregerüst wegen seiner viel geringeren Lösungsgeschwindigkeit, wenigstens primär, unverletzt blieb. Ein solches Verhalten zeigen die meisten blei-, barium- oder zinkhaltigen Gläser, wohingegen die einfachen Kalk-Natron-Silikatgläser bei der Säurebehandlung optisch nahezu unverändert bleiben. Die erreichte Porosität der Oberfläche wird in den betrachteten Fällen einfach durch den Gehalt an löslichen Komponen-

[1] H. Schröder, Glastechn. Ber. **20**, 161 [1942].
[2] H. Schröder, Z. techn. Physik **22**, 38 [1941] u. **23**, 196 [1942].

läuft. Für kleines y ist zwar der Abfall mit $1/y$ recht steil, im ganzen bedeutet er aber doch einen schwachen Abfall nach außen, der erst für sehr große y in $1/y^2$ übergeht.

Rechnen wir den Energiefluß durch eine Kugelfläche um den Scheibenmittelpunkt aus — für großes r steht der Energiestrom überall näherungsweise senkrecht auf dieser Fläche, so daß einfach über die Intensität zu integrieren ist —, so erhalten wir mit (14b) *außerhalb* des durch die Breite definierten Kegels:

$$E_1 = \int_{y_b/x}^{\pi/2} S^2 2\pi \sin\varphi\, r^2\, d\varphi\,, \qquad (\varphi = \sphericalangle(r,x))$$

$$= \frac{C(R_2^2 - R_1^2)}{k}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{y_b}{x}\right) \approx \frac{\pi}{2}\,\frac{C(R_2^2 - R_1^2)}{k}\,.$$

Dies ist, wie es sein muß, unabhängig vom Radius r der Kugelfläche. *Innerhalb* des y_0-Kegels dagegen erhalten wir mit (11b), wenn wir wieder statt der wirklichen die eckige Intensitätsverteilung in Abb. 4 zugrundelegen,

$$E_2 \approx C\,\frac{R_2^3 - R_1^3}{3x^2}\int_0^{y_b/x} 2\pi x^2 \varphi\, d\varphi \approx \frac{\pi C(R_2^3 - R_1^3)}{3}\,\frac{y_b}{x^2}\,.$$

Es wird also (mit 16b):

$$E_1/E_2 \approx k\bar{R}(y_b/x)^2 \approx 1/\pi^2 k\bar{R}\,,$$

d. h. nur ein Bruchteil von weniger als 10^{-6} der ganzen Energie fließt durch den y_0-Kegel. Dies liegt natürlich daran, daß die Flächen der Ringzonen bei der Integration nach außen zunächst mit y zunehmen, während die Intensität nur mit $1/y$ abnimmt. Der „Brennstrahl" ist eben durchaus nicht so scharf nach außen begrenzt, wie es dem Auge, welches Kontraste übertrieben empfindet, erscheint.

Die Bildung reflexvermindernder Oberflächenschichten auf Glas durch Lösungen mit p_H-Werten nahe 7

Von Hubert Schröder

Aus dem Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne G.m.b.H. München

(Z. Naturforschg. **4a**, 515—521 [1949]; eingegangen am 6. April 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet.

Wäßrige Lösungen mit p_H-Werten nahe dem Neutralpunkt können auf polierten Oberflächen der meisten Glasarten reflexvermindernde Schichten erzeugen, deren Bildung durch partiellen, an Inhomogenitätsstellen ansetzenden Angriff auf die Kieselsäure begründet wird. Die Zahl der erzeugten Poren wird zu $5—10 \cdot 10^{11}/cm^2$ Glasoberfläche ermittelt. Die Untersuchung der Kinetik der Schichtbildung ergibt bei geeigneten Lösungen verminderte Aktivierungsenergien für den partiellen Angriff gegenüber dem totalen Glasabbau. Das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden nebeneinander herlaufenden Korrosionsvorgänge ändert sich mit zunehmender Dicke der gebildeten Schicht, was mit der Wirkung der auf diese Weise dickenmäßig bestimmbaren „Polierschicht" in Zusammenhang gebracht wird.

In früheren Mitteilungen[1,2] wurde über Eigenschaften von reflexvermindernden Oberflächenschichten berichtet, welche man durch chemische Einwirkung, insbesondere von Säuren oder sauren Salzen, auf optischen Gläsern erzeugen kann. Neben der Untersuchung der fertigen Schichten wurden dabei auch die Auslaugungsvorgänge selbst beobachtet, die sich bei der damals angewandten Behandlung in erster Linie auf säurelösliche Bestandteile der Gläser erstreckten, während das Kieselsäuregerüst wegen seiner viel geringeren Lösungsgeschwindigkeit, wenigstens primär, unverletzt blieb. Ein solches Verhalten zeigen die meisten blei-, barium- oder zinkhaltigen Gläser, wohingegen die einfachen Kalk-Natron-Silikatgläser bei der Säurebehandlung optisch nahezu unverändert bleiben. Die erreichte Porosität der Oberfläche wird in den betrachteten Fällen einfach durch den Gehalt an löslichen Komponen-

[1] H. Schröder, Glastechn. Ber. **20**, 161 [1942].
[2] H. Schröder, Z. techn. Physik **22**, 38 [1941] u. **23**, 196 [1942].

ten bestimmt. Wenn dieser auch in vielen Fällen nicht hoch genug ist, um einen für das Problem der Reflexverminderung („Vergütung") befriedigenden Auslaugungsgrad und die entsprechende Brechzahlerniedrigung zu gewährleisten, so erwies sich das Studium der Bildung solcher Schichten dennoch als wertvolles Hilfsmittel einerseits zur Gewinnung quantitativer Aussagen über den Feinbau der Gläser, andererseits zur Aufklärung des chemischen Angriffs auf Glas und damit auch wieder zur Weiterentwicklung des Vergütungsverfahrens selbst. Die gewonnenen Ergebnisse veranlaßten eine zweite Gruppe von Untersuchungen, die in den Jahren 1942—1943 durchgeführt wurden und technisch die Möglichkeit des chemischen Vergütungsverfahrens mit hohem Wirkungsgrad für fast alle üblichen Glasarten aufzeigten. Im Gegensatz zur vorher besprochenen Art der Ätzung handelt es sich hier um die Einwirkung von wäßrigen Lösungen stark dissoziierter anorganischer oder organischer Salze mit p_H-Werten nahe dem Neutralpunkt. Ohne auf die an anderer Stelle zu besprechenden chemischen Zusammenhänge näher einzugehen, sei im folgenden über einige vom Standpunkt der Glasforschung bemerkenswerte Ergebnisse aus dieser Versuchsgruppe berichtet.

Eine zur Schichtbildung geeignete „Neutrallösung" ist prinzipiell bei fast allen Glasarten — mit einigen noch zu erwähnenden Ausnahmen — wirksam. Lediglich die Erzielung optimaler optischer Eigenschaften der Schichten erfordert für die einzelnen Glastypen Modifikationen, vor allem hinsichtlich Konzentration und Temperatur des Bades; sie gelingt außerdem nicht bei allen Gläsern in gleichem Maße, wobei jedoch keine einfache Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Glases, wie im Fall des Säureangriffs, festzustellen ist. Umgekehrt lassen sich vielfach, vor allem bei den einfachen Natron-Kalk-Gläsern, durch Variation der Eigenschaften der Lösungen auch diejenigen der gebildeten Schicht stark beeinflussen, so daß man z. B. ihre Brechzahl bei geringer oder auch stärkerer Inhomogenität in kontinuierlicher Reihe bis nahe an 1.1 herabdrücken kann. Für die vorliegenden quantitativen Messungen diente überwiegend ein einfaches grünstichiges Spiegelglas von der Dichte $\varrho_g = 2.510$ und der Brechzahl $n_D = 1.5215$ sowie das Schottglas BK 7 ($n_D = 1.5163$).

I. Experimentelle Grundlagen zur Deutung des Schichtbildungsvorganges

Zur Begründung der Schichtbildungsfähigkeit der verwendeten „Neutrallösungen" ist zunächst die Frage zu klären, welche Glasbestandteile bei ihrer Einwirkung herausgelöst werden und wie groß die Anzahl und der mittlere Durchmesser der pro cm² gebildeten Poren ist. Bei Schichten, deren Brechzahl n_s im adsorptionsfreien Zustand der Bedingung für optimale Reflexverminderung, $n_s = \sqrt{n_g}$, entsprach, konnte übereinstimmend aus der Lage des Kapillarkondensationspunkts und unmittelbar aus elektronenmikroskopisch untersuchten Abdrücken eine mittlere Porengröße von etwa 70 bis 100 Å (je nach der angewandten Badbehandlung) gemessen werden; die Schwankungsbreite dieser Zahlen war, wenigstens nach oben, sehr gering, weshalb die Schichten auch im allgemeinen keine merklichen Streuverluste zeigten. Dieses Ergebnis sowie die starke Brechzahlerniedrigung, welche bei Anwendung des in erster Näherung hier empirisch gut bewährten Lorentz-Lorenzschen Refraktionsgesetzes auf eine Abnahme der Dichte auf etwa die Hälfte der normalen Glasdichte schließen läßt, zwingen zu der Schlußfolgerung, daß hier, im Gegensatz zur Schichtbildung durch Säuren, auch das Silikatgerüst teilweise angegriffen und abgebaut wird, während es beim Säureangriff im wesentlichen höchstens an der Oberfläche der fertigen Schicht nachträglich zerstört wird[1]. Aus dem Porendurchmesser $2r$ und der Dichte ϱ_s der trockenen Oberflächenschicht kommt man unter der Annahme, daß die Poren mit kreisförmigem Querschnitt die Schicht senkrecht zu ihrer Oberfläche durchsetzen, zu einer Abschätzung ihrer Anzahl pro cm² Glasfläche: $N \approx \frac{1 - \varrho_s/\varrho_g}{r^2 \pi}$. Die Auswertung der Beobachtungen an einer großen Zahl verschiedenster Glasarten mit nicht zu geringem Alkaligehalt ergab für N durchweg Zahlen von 5 bis $10 \cdot 10^{11}$/cm² Glasoberfläche, weitgehend unabhängig von der Art und Konzentration der einwirkenden Lösung. Lediglich bei stark basischen, insbesondere bariumhaltigen Gläsern wurden merklich größere N-Zahlen (bis etwa $5 \cdot 10^{12}$) gefunden. Die chemische Analyse der untersuchten Gläser ließ indessen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen N und irgendwelchen Beimengungen, weder glasbildenden noch spuren-

weisen, erkennen; die Konzentration der Alkali- und Erdalkaliatome lag außerdem um 2—3 Größenordnungen höher. Daraus ist zu folgern, daß die Schichtbildung nicht auf ein Aufbrechen bestimmter stöchiometrischer Bindungen zwischen den SiO_2-Molekülen und Atomen einer anderen Glaskomponente zurückzuführen ist, sondern daß die Angriffsstellen für die Auflockerung eines Glasgefüges durch andere, offenbar nicht rein chemische Gegebenheiten festgelegt sind. Dennoch ist die chemische Zusammensetzung eines Glases für die Möglichkeit einer Bildung poröser Oberflächenschichten insofern maßgebend, als diese mit abnehmendem Alkaligehalt des Glases mehr und mehr erschwert und schließlich ganz unterbunden wird. So ist bei reinem Kieselglas keine Tendenz zur Schichtbildung zu beobachten, sondern es findet nur eine langsame Korrosion der Oberfläche statt, welche die Kennzeichen des Laugenangriffs trägt.

Man kann indessen auch bei an sich geeignetem normalem Glas die Oberfläche so beeinflussen, daß sie die partielle Angreifbarkeit vollständig verliert. Dies geschieht z. B. bei starker Erhitzung („Feuerpolitur") oder bei intensiver Bestrahlung in einer Glimmentladungsstrecke. Man hat hierin, wie es zunächst scheint, eine Parallele zu der bekannten Erscheinung der erhöhten Korrosionsfestigkeit, welche feuerpolierte Oberflächen allgemein gegenüber Bruch- oder mechanisch bearbeiteten Flächen zeigen; ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch insofern, als bei den vorbehandelten Oberflächen, die nicht mehr schichtbildungsfähig sind, trotzdem ein, wenn auch stark verzögerter Glasabbau durch Korrosion festzustellen ist. Man kann solche Oberflächen, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, wieder in den Ausgangszustand zurückführen, indem man durch Elektrolyse aus Salzschmelzen Alkaliatome in sie einwandern läßt, jedoch scheint sich bei der anschließenden chemischen Behandlung nur noch ein Bruchteil der normalen Porenzahl auszubilden, wohl als Folge der bekannten Tatsache, daß die Stromwanderung in festen Elektrolyten bevorzugt in diskreten „Strombahnen" vor sich geht.

Auf Grund dieser Ergebnisse kommt man zu der Anschauung, daß der partielle chemische Angriff durch Neutrallösungen an bestimmten, im Glasgefüge vorgegebenen „aktiven Zentren" ansetzt. Es ist naheliegend, diese mit den submikroskopischen Rissen und Kerbstellen in Zusammenhang zu bringen, deren Vorhandensein im Glasinneren zuerst von Griffith[3] aus den Festigkeitseigenschaften des spröden Glases abgeleitet und später durch die Arbeiten von Smekal[4] eingehend begründet wurde.

Mit dieser Annahme scheint zunächst die Tatsache in Widerspruch zu stehen, daß der mittlere Abstand der festigkeitsmindernden Inhomogenitätsstellen, wie Smekal und Mitarbb.[5] aus Untersuchungen an bruch- und splitterfreien Ritzspuren — allerdings bei poliertem Glas (vgl. Abschn. III) — ermitteln konnten, von der Größenordnung 10^{-5}—10^{-4} cm ist, während der mittlere Porenabstand $1/\sqrt{N} \approx 10^{-6}$ cm beträgt. Demgegenüber kann jedoch geltend gemacht werden, daß einerseits von vornherein auf Grund der statistischen Dichteschwankungen, welche bei der Erstarrung der Glasmasse eingefroren werden, eine wesentlich höhere Zahl von Inhomogenitätsstellen zu erwarten ist, und andererseits nicht mit ein- und demselben Schwellenwert der Kerbwirkungen für das Einsetzen der chemischen Porenbildung und der makroskopischen Festigkeitsminderung gerechnet werden darf. Die Wirkung solcher Kerbstellen wäre somit in chemischer Hinsicht etwa mit derjenigen in Vergleich zu setzen, welche nach Taylor[6] den als Trägern der katalytischen Wirksamkeit postulierten Fehlstellen, Korngrenzen u. dergl. bei kristallinen Stoffen zuzuschreiben ist. In gleicher Weise wie dort wären auch im Fall des Glases ausgezeichnete Stellen im SiO_2-Netzwerk — deren Auftreten offenbar an die Anwesenheit von Alkaliatomen geknüpft ist — durch eine gegenüber der Gesamtoberfläche vergrößerte Adsorptionswärme und verminderte Aktivierungsenergie gekennzeichnet. Die später zu beschreibenden quantitativen Messungen der Reaktionskinetik unterstützen diese Anschauung. Bei starker Oberflächenerhitzung, z. B. durch Feuerpolitur oder Elektronenbestrahlung, wird eine Homogenisierung der obersten

[3] A. A. Griffith, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **221**, 163 [1920]; Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft **1924**, 55.

[4] A. Smekal, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**, 106 [1936].

[5] W. Klemm u. A. Smekal, Naturwiss. **29**, 688 [1941]; A. Smekal, Nova Acta Leopoldina **11**, Sitzg. v. 15. Juli 1942.

[6] H. S. Taylor, J. physic. Chem. **30**, 145 [1926]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **108**, 105 [1925]; G. M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 385 [1928]; **2**, 262 [1929]; **13**, 13 [1931].

Glasschicht eintreten, indem sich ein durch Verdampfung des Alkalis an SiO_2 angereicherter und daher störstellenärmerer Überzug bildet. Das Glasinnere bleibt dabei unverändert, was durch die Feststellung bewiesen wird, daß Bruchflächen von in solcher Weise vorbehandelten Gläsern normal partiell auslaugbar sind.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen stehen ferner Beobachtungen, die wir an maschinengezogenen Gläsern (Fensterglas) machen konnten. Die beim Ziehen des Glases aus der Schmelze auftretenden Inhomogenitäten, die sich hier systematisch in eng aneinanderliegenden Linien parallel zur Eintauchkante ausbilden und für das unbewaffnete Auge nur durch Anätzen des Glases sichtbar werden, sprechen beim Prozeß der Schichtbildung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Intensität an, so daß durch die entstehenden Interferenzfarben der Schicht bunte Streifenmuster als Kennzeichen des Ziehprozesses „entwickelt" werden können. Die Dicke dieser Streifenschicht beträgt nur wenige Tausendstelmm; nach Abpolieren oder Abätzen derselben erzielt man eine normale, gleichmäßige Schichtbildung.

Die fertigen Schichten besitzen als glaseigene Substanz in der für die Vergütung optimalen Dicke ($1 \cdot 10^{-5}$ cm) selbst bei Brechzahlen bis 1.2 herunter eine wesentlich größere Festigkeit als additiv aufgebrachte Kieselsäureschichten ähnlicher Struktur; mit diesen haben sie eine ihrer Porosität entsprechende Oberflächenrauhigkeit gemeinsam, welche z. B. im Fall einer Verschmutzung eine Reinigung durch Auswaschen mit Lösungsmitteln erforderlich macht.

Die statistische Verteilung der Porengröße bewirkt, daß stets ein gewisser Bruchteil der Poren beim Altern an Luft infolge Kapillarkondensation aufgefüllt wird, was einen Anstieg der effektiven Brechzahl zur Folge hat. Zum Zweck der Reflexverminderung lockert man daher vorteilhaft die Schichten durch die Badbehandlung auf einen Brechzahlwert auf, der knapp unter $\sqrt{n_g}$ liegt, so daß durch die spätere Feuchtigkeitsaufnahme als Endzustand gerade etwa $\sqrt{n_g}$ erreicht wird.

II. Kinetik der Schichtbildung

Zur Untersuchung der Vorgänge bei der Schichtbildung selbst wurden neben den optischen Messungen auch stets die Gewichtsänderungen der Probeplatten infolge der chemischen Behandlung registriert. In fast allen Fällen ergab sich dabei, daß die Gewichtsabnahme größer war als der Gewichtsverlust, der nur der beim partiellen Angriff herausgelösten Glassubstanz entsprechen würde, d. h. von der gebildeten Schicht wird sofort wieder ein gewisser Bruchteil vollständig abgetragen. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Schichtbildung ist also gleich der Differenz der Geschwindigkeit des partiellen und des totalen Angriffs:

$$r_s = r_p - r_t . \tag{1}$$

Bezeichnet F die (makroskopische) Oberfläche der Glasplatte, d_s die Dicke der reflexvermindernden Schicht und $\Delta\varrho = \varrho_g - \varrho_s$ die Dichteänderung an der Oberfläche in der Zeit z, so ist der gemessene Gewichtsverlust:

$$\Delta G/F = \varrho_g r_t z + \Delta\varrho\, d_s . \tag{2}$$

Mit $r_s = d_s/z$ folgt

$$\left.\begin{aligned} r_p &= \frac{1}{z}\left[\frac{\Delta G}{F\varrho_g} + \left(1 - \frac{\Delta\varrho}{\varrho_g}\right) d_s\right], \\ r_t &= \frac{1}{z}\left(\frac{\Delta G}{F\varrho_g} - \frac{\Delta\varrho}{\varrho_g} d_s\right). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

d_s ist aus der spektralen Lage des Reflexionsminimums auf wenige % genau zu ermitteln; um diese Messung nicht in jedem Fall durchführen zu müssen, wurde meist ein bestimmtes, durch deutlichen Farbumschlag der Schicht gekennzeichnetes d_s gewählt. Da die Wasserdampfadsorption des Glases vor und nach der chemischen Behandlung sehr unterschiedlich sein kann, sollten an sich alle Wägungen in wasserfreiem Zustand, also bei höherer Temperatur des Glases erfolgen; es erwies sich jedoch als ausreichend, für den nicht wasserfreien Zustand $\Delta\varrho/\varrho_g$ mit einem leicht abschätzbaren Korrektionsfaktor zu multiplizieren, der im Grenzfall der vollständigen Ausfüllung der Poren mit Wasser den Wert $(\varrho_g - 1)/\varrho_g$ annimmt. Da die Fehlerbreite in der Messung von $\Delta G/F$ höchstens 5% betrug, lag die Genauigkeitsgrenze in der Einzelbestimmung von r_p und r_t somit zwischen 5 und 10%. Die aus den Beobachtungen nach Gl. (3) zu gewinnende Trennung des selektiven vom totalen Angriff wurde bei einigen Versuchen durch ein schon früher[1] angewandtes Interferenzverfahren[7] ergänzt, das eine unmittelbare Messung der durch den totalen Glasabbau

[7] O. Wiener, Ann. Physik **31**, 629 [1887].

gegenüber einem unbehandelt gebliebenen Flächenteil entstehenden Stufenhöhe $h = v_t z$ erlaubt. Die Richtigkeit der Annahmen, welche den hier angewandten Verfahren zugrunde liegen, konnte damit bestätigt werden.

Nach den oben entwickelten Vorstellungen über die Ursachen der Schichtbildung sollte man erwarten, daß der selektive chemische Angriff nicht nur bei Säuren, wo er primär an den ionenmäßig

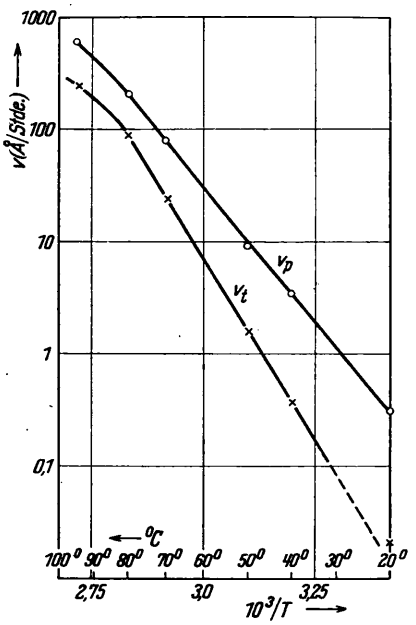


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von v_p und v_t in einer Na_2HAsO_4-Lösung mit starker Schichtbildungstendenz.

gebundenen basischen Glasbildnern einsetzt, sondern auch bei allen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen die Regel sein müßte, sofern nicht durch das Überwiegen der rein alkalischen Wirkung eine auswahllose Sprengung der Sauerstoffbrücken der SiO_2-Bindungen vorherrscht. Die Messungen von v_p und v_t ließen tatsächlich erkennen, daß die partielle Auslaugung in sehr vielen Fällen, ja sogar wahrscheinlich im ganzen neutralen und schwach alkalischen p_H-Bereich, die primär stattfindende Reaktion ist, die nur deshalb gewöhnlich nicht in Erscheinung tritt, weil sie vom totalen Abbau in der Geschwindigkeit erreicht bzw. übertroffen wird. Der Beweis dafür läßt sich folgendermaßen erbringen: Behandelt man ein bereits beschichtetes Glas in einer derartigen Lösung, die beim polierten Glas nicht schichtbildend wirkt, so ist der Gewichtsverlust meist beträchtlich größer, als dem Abbau der Schicht allein entsprechen würde; die Schicht wächst also gleichzeitig in das Glasinnere weiter, und es ist $v_t > v_p > 0$, wobei die Unterschiede von der Art der Lösung, ihrer Konzentration und Temperatur abhängig sein können; dabei lassen sich auch Systeme finden, bei denen die Schicht trotz dauernder Gewichtsabnahme erhalten bleibt: $v_t = v_p$.

Die Güte einer zur Bildung reflexvermindernder Schichten geeigneten Lösung ist also dadurch zu kennzeichnen, daß das Verhältnis v_t/v_p möglichst klein, auf alle Fälle < 1 sein muß. Die Bevorzugung des selektiven Angriffs gegenüber dem totalen äußert sich bei einer brauchbaren Lösung

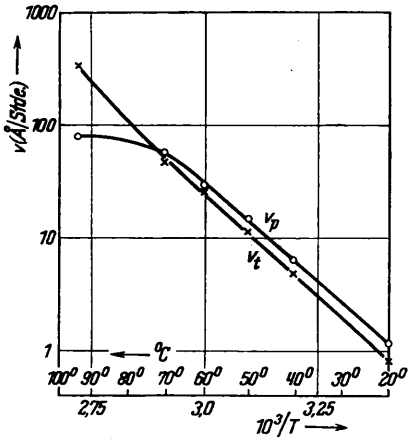


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von v_p und v_t bei geringer Schichtbildungstendenz.

auch in einem Unterschied der Aktivierungsenergien für v_p und v_t, die sich in bekannter Weise aus ihrer Temperaturabhängigkeit ableiten lassen. In Abb. 1 ist z. B. für eine Na_2HAsO_4-Lösung $\log v_p$ bzw. $\log v_t$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Neigung der Kurven im Temperaturbereich unterhalb 80 ° C ergaben sich Aktivierungswärmen $Q_t =$ 28 Kcal/Mol für den totalen, und $Q_p = 22{,}4$ Kcal/Mol für den partiellen Angriff. Diese Werte sind jedoch stark system- und konzentrationsabhängig und auch innerhalb eines Systems meist nur unterhalb 70—80 ° konstant. Abb. 2 zeigt dasselbe System in einem Konzentrationsbereich mit sehr geringer Schichtbildungstendenz ($Q_t \approx Q_p \approx$ 16 Kcal/Mol), die oberhalb etwa 73 °, wo $v_t = v_p$ ist, rückläufig wird. Die relativ große Schwankungsbreite der Aktivierungsenergien grenzt diesen Typ der chemischen Oberflächenkorrosion von

Glas deutlich einerseits gegen den Säureangriff ab, bei dem die Aktivierungswärme der Schichtbildung fast unabhängig von der Glasart und der Lösung 16.2 Kcal/Mol beträgt[8], andererseits aber auch gegen den rein alkalischen, dessen Aktivierungsenergie ebenfalls ziemlich einheitlich zu etwa 18 Kcal/Mol ermittelt wurde[9].

Die Frage, welcher Art die der selektiven Auslaugung zugrunde liegende chemische Reaktion ist, wird in einem späteren Bericht im Zusammenhang mit der Besprechung der chemischen Versuchsergebnisse erörtert werden. Hier sei nur schon vorweggenommen, daß es sich um Vorgänge sehr komplexer Natur handelt, die durch rein physikalische Einflüsse stark modifiziert und damit deutlich als Grenzflächenerscheinung charakterisiert werden. Dabei werden sowohl katalytische Vorgänge als Auswirkungen von Adsorptionsschichten in flüssiger Phase (ζ-Potential) zu diskutieren sein.

III. Einflüsse der Politur auf die Schichtbildung

Die Messungen der Abb. 1 und 2 beziehen sich auf die genau kontrollierbare Schichtdicke von $^1/_4$ Wellenlänge (für $\lambda = 5500$ Å) und Lösungen mit einem Auslaugungsgrad, der nahe der Bedingung $n_s = \sqrt{n_g}$ entspricht; diese Angabe ist insofern wichtig, als sich mit fortschreitendem

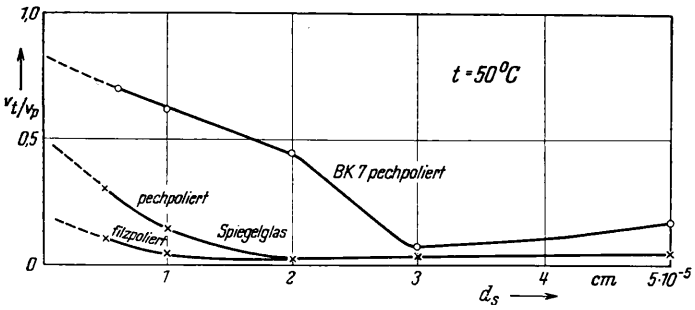


Abb. 3. Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses v_t/v_p von der Dicke der gebildeten Schicht.

Angriff gegen das Glasinnere zu das Verhältnis r_t/r_p in den meisten Fällen verändert, und zwar ist im allgemeinen eine um so stärkere Abnahme festzustellen, je größer der anfänglich gemessene Wert ist. Abb. 3 zeigt diese Änderung bei filz- bzw. pechpoliertem Spiegelglas und dem optischen Glas BK 7 mit Pechpolitur bei Behandlung in gleicher Lösung. Zunächst hatte ein Vergleich von Proben gleicher Glasart, aber verschiedener Politurgüte ergeben, daß die Höhe des Ausgangswertes $(r_t/r_p)_0$ mit der Häufigkeit und Stärke der Polierkratzer, die durch den Auslaugungsprozeß freigelegt werden, parallel geht. Man findet also hier wieder die auch sonst bei der Korrosion polierten Glases bekannte Erscheinung, daß die bei schlechter Politur vorhandenen Polierfurchen, die beim Poliervorgang offenbar mit einer mehr oder minder lockeren „Paste" aus Glas und Poliermittelteilchen ausgelegt wurden, zuerst ausgelaugt werden. Indessen zeigen die einzelnen Glasarten, wie Abb. 3 erkennen läßt, aber auch bei Anwendung gleicher Poliermethoden ein sehr unterschiedliches Verhalten im Verlauf von r_t/r_p, was entweder darauf hinweist, daß die Einleitung des Vorgangs auch durch den chemischen Aufbau des Glases mitbestimmt wird, oder auf eine Abhängigkeit der Polierschichtdicke von der Glasart schließen läßt. Im letzteren Fall würde man aus den Kurven von Abb. 3 für das filzpolierte Spiegelglas eine Polierschicht von etwa 10^{-6} cm Dicke, für das pechpolierte von rund $3 \cdot 10^{-6}$ cm, für BK 7, auf Pech poliert, dagegen eine solche von annähernd $3 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke abschätzen können. Diese Zahlen entsprechen in der Größenordnung sowohl denen, die schon

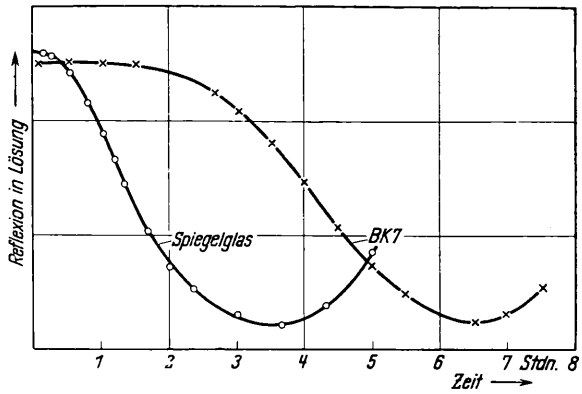


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf des Reflexionsvermögens bei der Schichtbildung.

[8] F. L. Jones u. H. J. Homer, J. opt. Soc. America **31**, 34 [1941].

[9] W. Geffken u. E. Berger, Glastechn. Ber. **16**, 296 [1938].

Beilby[10] für die Dicke der durch den Polierprozeß beeinflußten Oberflächenschicht abgeleitet hat, als auch den Ergebnissen, welche Smekal und Mitarbb.[5] für die Zone der bruch- und splitterfreien Ritzspuren auf bestpolierten Gläsern erhalten haben.

Überzüge dieser Art lassen sich bei genügender Dicke noch auf andere Art besonders deutlich nachweisen. Verfolgt man nämlich den zeitlichen Verlauf des Reflexionsvermögens von monochromatischem Licht bei der Vergütung in der Lösung selbst (Abb. 4), so müßte man bei sofortigem Einsetzen der Schichtbildung sehr angenähert eine cos-Kurve erhalten. Während diese beim filzpolierten Spiegelglas nach dem Eintauchen praktisch sofort, beim pechpolierten nur wenig verzögert ansetzt, vergeht bei BK 7 etwa 1/4 der Gesamtvergütungszeit, bis die Schicht merklich zu wachsen beginnt, weil erst die Polierschicht entfernt sein muß. Der weitere Verlauf der Kurve ist, namentlich beim Spiegelglas, gegenüber der cos-Funktion dadurch verzerrt, daß das Schichtwachstum nicht ganz linear mit der Zeit erfolgt, da bei dickeren Schichten offenbar die Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend werden.

Der Wiederanstieg von v_t/v_p nach dem Minimum der Kurve in Abb. 3 vollzieht sich so langsam, daß die Porenweite mit wachsender Schichtdicke nur eine kaum merkliche Zunahme erfährt, d. h. der Totalabbau der Schicht erfolgt praktisch nur an den äußersten Schichtbausteinen. Erst bei Abänderung der Lösungen bis nahe an die Grenze des Schichtbildungsvermögens (v_t/v_p nahe 1) findet eine Aufweitung der Poren von den Porenwänden aus statt, die schließlich zur Bildung stark inhomogener Schichten führen kann.

Für die Praxis bedeuten diese Ergebnisse, daß die Anwendung des chemischen Vergütungsverfahrens für optische Zwecke -- soweit man sich nicht mit Schichten geringeren Auslaugungsgrades, also höherer Brechzahl, begnügt -- nur bei Gewährleistung einer hochwertigen, polierschuttarmen Politur ratsam erscheint. Das Schwergewicht seiner Verwendbarkeit wird daher bei der Behandlung großflächiger Scheiben, z. B. für die Verglasung von Bildern oder Schaukästen, liegen, wo auch die Mannigfaltigkeit der Glassorten gering ist und Fremdschichtverfahren technisch nicht mehr durchführbar sind.

[10] G. T. Beilby, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **72**, 220 [1903].

Über die Rotgrenze der Augenempfindlichkeit

Von Marianus Czerny

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **4 a**, 521—523 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Nach neueren Messungen besitzt das Auge eine definierte Empfindlichkeit noch bis etwa 1,0 μ. Es wird hier eine Formel mitgeteilt, die die Messungsresultate befriedigend darstellt. Ihre Auslegung deutet darauf hin, daß der Abfall der Augenempfindlichkeit in diesem „ultraroten" Bereich gerade hinreichend rasch erfolgt, daß keine Dunkelreaktion im Auge den Sehakt stört.

Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges nimmt bekanntlich von Grün über Gelb nach Rot hin stetig ab. Gewöhnlich wird 0,76 μ als langwellige Grenze angegeben. Es ist daher interessant, daß in zwei unabhängig durchgeführten und kürzlich veröffentlichten Arbeiten[1,2] nachgewiesen wird, daß das Auge noch bis etwa 1,0 μ mit einer Rot-Empfindung anspricht, für die sich eine allerdings rasch abnehmende, aber definierte Empfindlichkeit experimentell bestimmen läßt. Die Messungen sind nicht leicht durchzuführen, weil gleichzeitig größte spektrale Reinheit und höchste Intensitäten der Strahlung verlangt werden. Zieht man diese Schwierigkeiten in Betracht, so muß man die Ergebnisse der beiden Publikationen als in befriedigender Übereinstimmung bezeichnen.

Die experimentellen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt, und zwar unter K_A die Werte.

[1] Griffin, Hubbard u. Wald, J. opt. Soc. America **1947**, Heft 7.

[2] E. Lau u. W. Leo, Ann. Physik **2**, 242—255 [1948].

Beilby[10] für die Dicke der durch den Polierprozeß beeinflußten Oberflächenschicht abgeleitet hat, als auch den Ergebnissen, welche Smekal und Mitarbb.[5] für die Zone der bruch- und splitterfreien Ritzspuren auf bestpolierten Gläsern erhalten haben.

Überzüge dieser Art lassen sich bei genügender Dicke noch auf andere Art besonders deutlich nachweisen. Verfolgt man nämlich den zeitlichen Verlauf des Reflexionsvermögens von monochromatischem Licht bei der Vergütung in der Lösung selbst (Abb. 4), so müßte man bei sofortigem Einsetzen der Schichtbildung sehr angenähert eine cos-Kurve erhalten. Während diese beim filzpolierten Spiegelglas nach dem Eintauchen praktisch sofort, beim pechpolierten nur wenig verzögert ansetzt, vergeht bei BK 7 etwa 1/4 der Gesamtvergütungszeit, bis die Schicht merklich zu wachsen beginnt, weil erst die Polierschicht entfernt sein muß. Der weitere Verlauf der Kurve ist, namentlich beim Spiegelglas, gegenüber der cos-Funktion dadurch verzerrt, daß das Schichtwachstum nicht ganz linear mit der Zeit erfolgt, da bei dickeren Schichten offenbar die Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend werden.

Der Wiederanstieg von v_t/v_p nach dem Minimum der Kurve in Abb. 3 vollzieht sich so langsam, daß die Porenweite mit wachsender Schichtdicke nur eine kaum merkliche Zunahme erfährt, d. h. der Totalabbau der Schicht erfolgt praktisch nur an den äußersten Schichtbausteinen. Erst bei Abänderung der Lösungen bis nahe an die Grenze des Schichtbildungsvermögens (v_t/v_p nahe 1) findet eine Aufweitung der Poren von den Porenwänden aus statt, die schließlich zur Bildung stark inhomogener Schichten führen kann.

Für die Praxis bedeuten diese Ergebnisse, daß die Anwendung des chemischen Vergütungsverfahrens für optische Zwecke -- soweit man sich nicht mit Schichten geringeren Auslaugungsgrades, also höherer Brechzahl, begnügt -- nur bei Gewährleistung einer hochwertigen, polierschuttarmen Politur ratsam erscheint. Das Schwergewicht seiner Verwendbarkeit wird daher bei der Behandlung großflächiger Scheiben, z. B. für die Verglasung von Bildern oder Schaukästen, liegen, wo auch die Mannigfaltigkeit der Glassorten gering ist und Fremdschichtverfahren technisch nicht mehr durchführbar sind.

[10] G. T. Beilby, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **72**, 220 [1903].

Über die Rotgrenze der Augenempfindlichkeit

Von Marianus Czerny

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **4 a**, 521—523 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Nach neueren Messungen besitzt das Auge eine definierte Empfindlichkeit noch bis etwa 1,0 μ. Es wird hier eine Formel mitgeteilt, die die Messungsresultate befriedigend darstellt. Ihre Auslegung deutet darauf hin, daß der Abfall der Augenempfindlichkeit in diesem „ultraroten" Bereich gerade hinreichend rasch erfolgt, daß keine Dunkelreaktion im Auge den Sehakt stört.

Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges nimmt bekanntlich von Grün über Gelb nach Rot hin stetig ab. Gewöhnlich wird 0,76 μ als langwellige Grenze angegeben. Es ist daher interessant, daß in zwei unabhängig durchgeführten und kürzlich veröffentlichten Arbeiten[1,2] nachgewiesen wird, daß das Auge noch bis etwa 1,0 μ mit einer Rot-Empfindung anspricht, für die sich eine allerdings rasch abnehmende, aber definierte Empfindlichkeit experimentell bestimmen läßt. Die Messungen sind nicht leicht durchzuführen, weil gleichzeitig größte spektrale Reinheit und höchste Intensitäten der Strahlung verlangt werden. Zieht man diese Schwierigkeiten in Betracht, so muß man die Ergebnisse der beiden Publikationen als in befriedigender Übereinstimmung bezeichnen.

Die experimentellen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt, und zwar unter K_A die Werte.

[1] Griffin, Hubbard u. Wald, J. opt. Soc. America **1947**, Heft 7.

[2] E. Lau u. W. Leo, Ann. Physik **2**, 242—255 [1948].

	K_A	K_D	$K_A \lambda^{-3} \exp(-0{,}00462/\lambda)$	$K_D \lambda^{-3} \exp(-0{,}00462/\lambda)$
0,70 μ	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-19}$	$2{,}6 \cdot 10^{-19}$
0,72	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-19}$	$3{,}9 \cdot 10^{-19}$
0,74	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-19}$	$4{,}8 \cdot 10^{-19}$
0,76	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{-19}$	$5{,}5 \cdot 10^{-19}$
0,78	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5{,}6 \cdot 10^{-19}$	$5{,}9 \cdot 10^{-19}$
0,80	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$6{,}3 \cdot 10^{-19}$	$6{,}5 \cdot 10^{-19}$
0,82	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$7{,}6 \cdot 10^{-19}$	$6{,}6 \cdot 10^{-19}$
0,84	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	$8{,}3 \cdot 10^{-19}$	$6{,}4 \cdot 10^{-19}$
0,86	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	$9{,}6 \cdot 10^{-19}$	$5{,}6 \cdot 10^{-19}$
0,88	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$10{,}5 \cdot 10^{-19}$	$5{,}4 \cdot 10^{-19}$
0,90	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	$7{,}7 \cdot 10^{-9}$	$12{,}0 \cdot 10^{-19}$	$5{,}5 \cdot 10^{-19}$
0,92	$6{,}6 \cdot 10^{-9}$	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$	$13{,}5 \cdot 10^{-19}$	$5{,}3 \cdot 10^{-19}$
0,94	$2{,}7 \cdot 10^{-9}$	$9{,}2 \cdot 10^{-10}$	$14{,}8 \cdot 10^{-19}$	$5{,}1 \cdot 10^{-19}$
0,96	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$	$15{,}6 \cdot 10^{-19}$	$4{,}9 \cdot 10^{-19}$
0,98	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$	$17{,}4 \cdot 10^{-19}$	$4{,}9 \cdot 10^{-19}$
1,00	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$		$19{,}1 \cdot 10^{-19}$	

Tab. 1. Empfindlichkeit des Auges in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. K_A Messungen amerikanischer, K_D Messungen deutscher Autoren.

die die amerikanischen Autoren für die Augenempfindlichkeit gefunden haben, unter K_D die entsprechenden Werte der deutschen Autoren. Dabei ist die Empfindlichkeit des Auges im Maximum = 1 gesetzt. Man erkennt, daß die beiden Meßreihen nach langen Wellen hin systematisch voneinander abweichen. Es wird wohl weiterer Messungen bedürfen, um zu entscheiden, ob diese Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, oder ob sie aus etwas verschiedenen Versuchsbedingungen resultieren.

Ich fand, daß die K_D-Werte nahezu umgekehrt proportional zu dem Ausdruck $\lambda^{-3} \exp(-0{,}00462/\lambda)$ verlaufen. Die Wellenlänge λ ist dabei in cm eingesetzt. Dies zeigen die beiden letzten Spalten der Tab. 1. Die K_A-Werte folgen dieser mathematischen Formulierung weniger genau, doch ist die Abweichung von der Konstanz für lange Wellen in umgekehrter Richtung wie bei den deutschen Messungen, so daß bei einer Wiederholung der Messung sich vielleicht eine noch bessere Übereinstimmung ergeben könnte.

Diese zunächst rein empirische Interpolations-Formel bekommt ein tieferes Interesse durch folgende Überlegung:

Die schwarze Hohlraum-Strahlung enthält bei Blut-Temperatur praktisch keine Quanten von 0,7 μ oder noch kurzwelligere Quanten, die den Empfangsapparat des Auges zum Ansprechen bringen könnten. Langwelligere Quanten treten aber in ihr auf, und zwar steigt die Anzahl sehr rasch an, wenn man zu längeren Wellen im Ultrarot übergeht. Prinzipiell darf man wohl auch mit der Möglichkeit rechnen, daß ein Molekül durch Energie-Übertragung bei einem Stoß den Empfangsapparat des Auges zum Ansprechen bringt, wenn sein Gehalt an kinetischer oder innerer Energie dem eines Quants der sichtbaren Strahlung entspricht. Solche Moleküle gibt es bei Bluttemperatur ebenfalls praktisch nicht. Dagegen gibt es wieder in sehr rasch ansteigender Anzahl Moleküle, deren Energie-Inhalt Quanten des ultraroten Spektralbereiches entspricht. Der Empfangs-Apparat des Auges wird daher nach dem Ultrarot hin mindestens so an Empfindlichkeit abnehmen müssen, wie die Anzahl der Quanten oder die Anzahl der entsprechend energiereichen Moleküle nach dem Ultrarot hin zunimmt. Andernfalls würde eine den Seh-Akt behindernde Dunkelreaktion sich bemerkbar machen.

Nach dem Planckschen Strahlungsgesetz ist die Zahl der Quanten, die bei einer Temperatur T von einer Seite auf eine Fläche von 1 cm² in 1 sec auffallen,

$$dZ = 2\pi c_1 \lambda^{-4} \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right) d\lambda .$$

Bei einem idealen Gas ist nach dem Maxwellschen Geschwindigkeits-Verteilungs-Gesetz die Anzahl der Moleküle, die von einer Seite auf 1 cm² in 1 sec auftreffen, gegeben durch den Ausdruck

$$dZ = \pi \left(\frac{\mu}{2\pi k T}\right)^{3/2} n v^3 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) dv .$$

Dabei ist n die Anzahl der Moleküle pro cm³.

μ die Masse des Einzel-Moleküls, v seine Geschwindigkeit.

Bringt man durch den Ansatz $1/2\,\mu v^2 = h\nu = h\,c/\lambda$ die kinetische Energie mit der Wellenlänge eines energiegleichen Quants in Beziehung und ersetzt so in obiger Formel das v durch λ, so erhält man

$$dZ = 2\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k T}\right)^{3/2} n \left(\frac{h\,c}{\mu}\right)^2 \lambda^{-3} \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right) d\lambda,$$

$$c_2 = \frac{h\,c}{k} = 1{,}432 \text{ cm}^{-1}\,\text{Grad}^{-1}.$$

Die Wellenlängen-Abhängigkeit der Anzahl ist also bei den Strahlungs-Quanten durch $\lambda^{-4} \exp(-c_2/\lambda T)$ gegeben, bei den Molekülen durch $\lambda^{-3} \exp(-c_2/\lambda T)$. Bei der Bluttemperatur $T = 273 + 37 = 310°\,\text{K}$ erfolgt daher der Anstieg der schwarzen Quanten proportional

$$\lambda^{-4} \exp\left(-\frac{1{,}432}{\lambda \cdot 310}\right) = \lambda^{-4} \exp\left(-\frac{0{,}00462}{\lambda}\right), \quad (\lambda \text{ in cm})$$

bei den Molekülen proportional zu

$$\lambda^{-3} \exp(-0{,}00462/\lambda).$$

Das ist aber gerade der Ausdruck der oben angeführten empirischen Interpolations-Formel.

Die Tab. 1 zeigt also, daß die Empfindlichkeit des Auges umgekehrt proportional der Anzahl von Molekülen ist, die eine Energie haben, die einem Quant der Wellenlänge λ gleich ist. Der Unterschied zwischen $\lambda^{-3}\exp()$ und $\lambda^{-4}\exp()$ ist in dem Intervall von 0,7 μ bis 1,0 μ nicht sehr groß. Das empirische Material spricht für λ^{-3}.

Die in der Tab. 1 zutage tretenden Abweichungen nach kürzeren Wellen hin hängen damit zusammen, daß die Augenempfindlichkeit bereits verlangsamt zunimmt, um nach Erreichung eines Maximums nach dem Ultraviolett hin abzufallen.

Für obige Betrachtung ist es bedeutungsvoll, auch nach der Absolutzahl der Quanten und Moleküle zu fragen. Wenn man nicht näher auf den Mechanismus der Energie-Aufnahme im einzelnen Empfangselement des Auges eingeht, so dürfte es wohl sinnvoll sein, die das Empfangselement umschließende Fläche in Betracht zu ziehen und daher — wie oben geschehen — nach der Zahl der Quanten oder Moleküle zu fragen, die pro sec auf 1 cm² einer Oberfläche auftreffen.

Aus obigen Gleichungen ergibt sich, daß pro sec auf 1 cm² auftreffen

$2 \cdot 10^{-7}$ Quanten im Bereich 0,695—0,705 μ
und 17 Quanten im Bereich 0,995—1,005 μ.

Diese Werte sind zu klein, um bedeutungsvoll zu sein.*

Für Luft von Atmosphärendruck berechnet sich nach der obigen Formel die Anzahl der Moleküle, die pro sec auf 1 cm² auftreffen, zu

$Z = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ mit einer Energie äquivalent dem Bereich 0,695—0,705 μ.
$Z = 0{,}5 \cdot 10^{5}$ mit einer Energie äquivalent dem Bereich 0,995—1,005 μ.

Wenn es gestattet ist, diese für ein ideales Gas abgeleiteten Zahlen in erster Näherung auch auf das Innere des Auges mit seiner tausendmal höheren Dichte zu übertragen, so müßte man die angegebenen Zahlen mit dem Faktor 10^{+3} multiplizieren und käme dann zu Werten, die zwar immer noch klein sind, aber doch wohl schon als Begründung für obige Schlüsse gelten dürfen.

Falls man obige Betrachtung als eine physikalische Begründung für das Auftreten der langwelligen Grenze des Auges gelten läßt, so wäre dies ein Beitrag zu den anderen bekannten Anpassungs-Erscheinungen, daß z. B. das Auge sein Empfindlichkeits-Maximum ungefähr dort hat, wo die Intensität des Sonnenlichtes einen Maximalwert aufweist, daß die Größe der Empfangselemente der Netzhaut etwa mit der Größe der Beugungsscheibchen übereinstimmt und daß das dunkel adaptierte Auge in der Nähe seiner Reizschwelle ein solches Helligkeits-Unterscheidungsvermögen besitzt, daß es gerade die spontanen Schwankungen eines aus Photonen zusammengesetzten Lichtstromes nicht mehr wahrnimmt.

* Auch durch eine andere Wahl der Breite des Wellenlängen-Intervalls ändert sich das Bild nicht wesentlich. Zum Beispiel ist die Gesamtzahl aller Quanten unterhalb von 1 μ bei Bluttemperatur 37.

Über die Korngrenzendiffusion von flüssigem Wismut in Kupfer

Von Erich Scheil und Karl Eugen Schiessl

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 524–526 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Hrn. Prof. W. Gerlach zu seinem 60. Geburtstag überreicht

Die Korngrenzendiffusion von flüssigem Wismut in Kupfer wurde mikroskopisch gemessen. Die Eindringtiefe ändert sich linear mit der Zeit. Der Logarithmus der Eindringgeschwindigkeit ist proportional der reziproken absoluten Temperatur. Bei ungeglühten Proben wurde im Bereich von 600 bis 900 ° eine Änderung der Aktionskonstanten beobachtet, die nicht mit der Kornvergröberung zusammenhängt.

Oberhalb 700 ° wird Kupferoxydul von Wismut reduziert, dadurch wird auch die bei tiefen Temperaturen auftretende Hemmung der Oberflächendiffusion beseitigt.

Bei tiefen Temperaturen wandert das Wismut vorwiegend längs Korngrenzkanten in das Kupfer hinein. Mit zunehmender Temperatur werden auch die Korngrenzflächen mit herangezogen, und dicht unter dem Schmelzpunkt werden alle Korngrenzflächen von der diffundierenden Schmelze bedeckt. Eine Ausnahme machen die Grenzen von Zwillingen.

Es sind drei Arten von Diffusionsvorgängen in einem kristallinen Körper zu unterscheiden:

1. Kristalldiffusion[1]: Ein B-Atom ersetzt ein A-Atom auf seinem Gitterplatz oder tritt in eine Lücke ein. Dieser Vorgang erfolgt in einer homogenen Mischphase und kann nur bis zur Sättigungskonzentration der Kristallart gehen.

2. Korngrenzendiffusion[2]: Es erfolgt ein Stofftransport längs der Grenzflächen zweier bzw. längs der Grenzkanten dreier Körner. Die Korngrenzensubstanz kann dabei der gleichen Kristallart wie die Muttersubstanz (homogene Korngrenzendiffusion) angehören, in der Regel wird sie jedoch einer anderen kristallinen oder flüssigen Phase angehören (heterogene Korngrenzendiffusion). Es sind noch weitere Fälle denkbar, nämlich daß die neue Phase sich längs einer Korngrenze zweier verschiedener Kristallarten ausbreitet, die man als heterogene Korngrenzendiffusion 2. Ordnung bezeichnen kann.

3. Oberflächendiffusion: Bei ihr breitet sich der diffundierende Stoff auf der Oberfläche der Probe aus. Als Beispiel sei die Diffusion von Quecksilber auf Zinn erwähnt[3].

Während die Kristall- und die Oberflächendiffusion mehrfach untersucht worden ist, ist den Verff. aus der Literatur nur ein Fall einer Korngrenzendiffusion bekannt, nämlich die Diffusion des Thoriums in Wolfram. Ob es sich um einen homogenen oder einen heterogenen Fall handelt, ist noch ungewiß.

Uns sind drei Fälle einer heterogenen Korngrenzendiffusion bekannt, und zwar die Diffusion des flüssigen Kupfers in Eisen, des flüssigen Nickelsulfids in Nickel und des flüssigen Wismuts in Kupfer. Alle drei Erscheinungen ergeben eine starke Schädigung des Grundwerkstoffes. Über die Untersuchungen der Diffusion des Wismuts in Kupfer wird im folgenden berichtet.

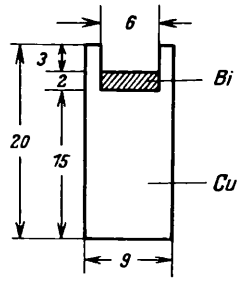


Abb. 1. Probekörper.

Für die Versuche wurde eine Stange geglühten Walzkupfers (der Firma Kreidler in Stuttgart) benutzt. Die Probe von 9 mm ∅ und einer je nach der Dauer des Versuchs verschiedenen Länge wurde an einer Stirnfläche um 5 mm ausgedreht (Abb. 1), sorgfältig entfettet und zur Füllung des ausgebohrten Teiles unter einer Wasserstoffatmosphäre kurze Zeit in flüssiges Wismut von etwa 400 ° eingetaucht. Nach dem Erstarren wurden Mantel- und Bodenfläche durch schwaches

[1] W. Seith, Diffusion in Metallen, J. Springer, Berlin 1939.

[2] J. Langmuir, Z. angew. Chem. **46**, 719 [1933], zit. nach Seith[1].

[3] W. Gerlach u. Schweitzer, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. **1930**, 223.

Abdrehen vom Wismut befreit. Dann wurde sie in einem geregelten Ofen unter gereinigtem Wasserstoff geglüht. Nach dem Glühen wurde die Probe abgeschreckt, geschliffen und poliert. Oberhalb 700° verdampfte das verwendete Wismut sehr rasch. Für das Glühen bei höherer Temperatur wurden deshalb die Proben in ein nachher zugeschweißtes Eisenrohr eingebracht.

Da es sich um eine heterogene Korngrenzendiffusion handelt, so kann die Eindringtiefe mikroskopisch gemessen werden. Die bläulichen Wismutadern sind im ungeätzten, sorgfältig polierten Schliff gut von der Kupfergrundmasse zu unterscheiden.

Abb. 2 zeigt die isotherme Abhängigkeit der Eindringtiefe E von der Glühzeit für einige Temperaturen. Die Eindringtiefe nimmt proportional mit der Zeit zu, d. h. das Eindringen wird durch die Dicke der bereits durchdrungenen Schicht nicht gehemmt. In Abb. 3 ist der Logarithmus der Proportionalitätskonstanten $a = dE/dt$ in Abhängigkeit von der reziproken abs. Temperatur aufgetragen. Die ausgezogene Kurve gibt die Messungen an Proben wieder, die vor dem Ausbohren ½ Stde. bei 1000° geglüht worden waren. Die Konstante a gehorcht der Gleichung

$$\ln a = \ln A - \frac{Q}{RT}. \qquad (1)$$

Für die Aktivierungsenergie Q erhält man den Betrag von 20000 cal/Grammatom. A bezeichnet man als die Aktionskonstante.

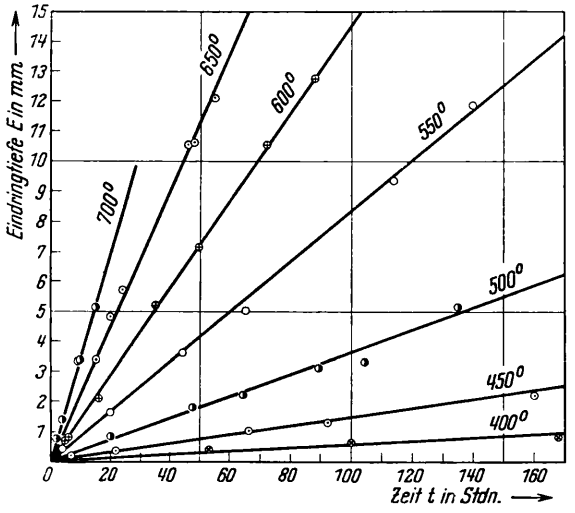


Abb. 2. Isothermen der Eindringtiefe des Wismuts in Kupfer.

Die Konstanz der Aktivierungsenergie ist sehr merkwürdig. Mit zunehmender Temperatur nimmt nämlich der Kupfergehalt der Schmelze zu, wie Tab. 1 zeigt. Diese Konzentrationsänderung ist ohne Einfluß auf die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante.

Im Anlieferungszustand war das Kupfer geglüht, wie aus dem Gefüge zu sehen war. Glühtemperatur und Glühdauer waren aber unbekannt.

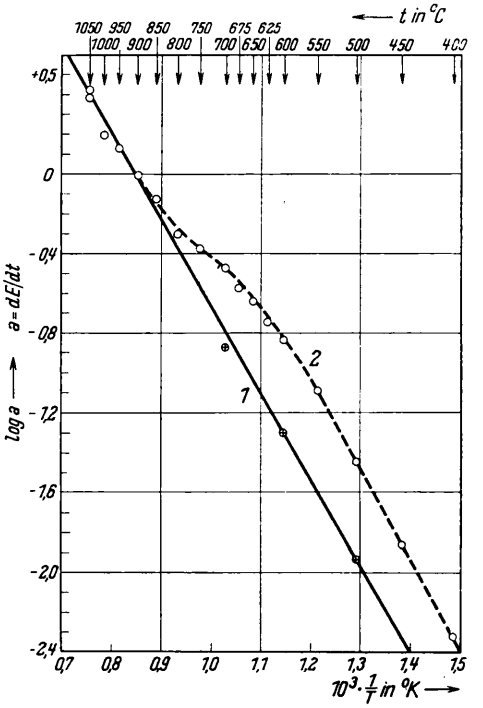


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe-Konstanten.

Bei diesen Proben war die Eindringgeschwindigkeit a wesentlich größer als bei den bei 1000° vorgeglühten Proben. Die gestrichelte Kurve in Abb. 3 gibt die Meßergebnisse an diesen Proben wieder. Sie verläuft bei tiefen Temperaturen

Temperatur °C	Cu-Gehalt in %
400	3,6
500	7
600	12
700	21,5
800	41
900	73
1000	91,5

Tab. 1. Kupfergehalt der gesättigten Wismutschmelze.

parallel der ausgezogenen. Von etwa 600° weicht sie von der Geraden ab und mündet bei etwa 900° in die ausgezogene Kurve ein. Die Aktionskonstante A in Gl. (1) ändert sich also zwischen 600 und 900° bei der im Anlieferungszustand vorliegenden Kupferprobe, während die Aktivierungsenergie Q unverändert bleibt.

Es lag nahe, die Kornvergrößerung als Ursache der Änderung anzunehmen. Zur Prüfung wurde die Korngröße der dem Eindringen des Wismut ausgesetzten Proben in den noch wismutfreien

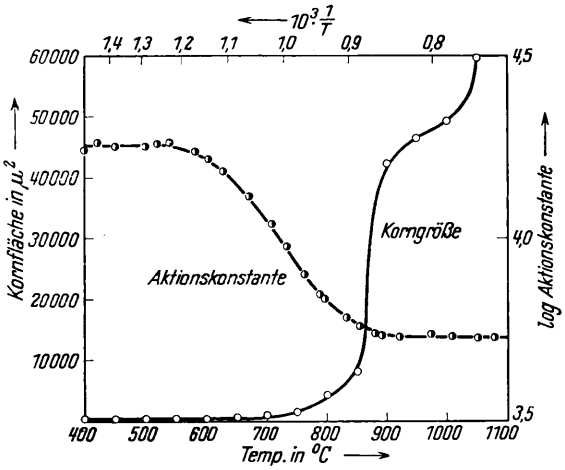


Abb. 4. Änderung der Korngrößen und der Aktionskonstanten mit der Glühtemperatur.

Gebieten gemessen. Abb. 4 zeigt die Änderung der Korngröße und der Aktionskonstanten A mit der Temperatur. Offenbar besteht zwischen den beiden Änderungen kein einfacher Zusammenhang.

Man sollte erwarten, daß Fälle mit Korngrenzendiffusion auch Oberflächendiffusion zeigen. Die Oberflächendiffusion sollte sogar wesentlich rascher erfolgen. Das trifft auch, abgesehen von der Diffusion des Thoriums in Wolfram, bei den beiden weiteren Beispielen flüssiges Kupfer in Eisen und flüssiges Nickelsulfid in Nickel zu, nicht aber bei dem hier untersuchten Beispiel, wenigstens nicht bis etwa 700°.

Die Ausnahme ist nur scheinbar. Ab 700° findet man auch beim Wismut Oberflächendiffusion, die bei tieferen Temperaturen durch eine Oxydhaut auf dem Kupfer gehemmt wird. Die Beseitigung der Hemmung erkennt man auch daran, daß oberhalb 700° das Wismut mit dem Kupferoxydul im Innern der Körner reagiert. Dabei verschwinden die im polarisierten Licht rubinroten Kupferoxyduleinschlüsse, und an ihre Stelle tritt eine neue Kristallart, wahrscheinlich Wismutoxyd oder ein ternäres Oxyd.

Mit steigender Temperatur ändert sich offenbar auch der Eindringweg des Wismuts in Kupfer.

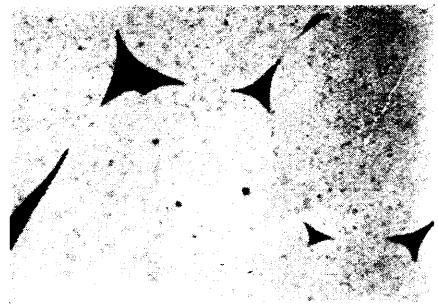


Abb. 5. Eindringen des Wismuts bei 600° längs der Korngrenzkanten.

Abb. 6. Eindringen des Wismuts bei 850° längs der Korngrenzflächen.

Bei tiefen Temperaturen wandert das Wismut vorwiegend längs der Korngrenzkanten in das Kupfer ein (Abb. 5). Korngrenzflächen werden selten belegt. Es ist nicht einmal sicher, ob die im Schliffbild als Korngrenzflächen angesprochenen Gebilde nicht auch in Wirklichkeit Ausläufer einer im Schliff nicht sichtbaren Korngrenzkante sind. Bei 850° (Abb. 6) sind die Korngrenzen schon so häufig belegt, daß es sich hier bereits vorwiegend um Korngrenzflächen handeln muß. Schließlich sind bei etwa 1000° praktisch alle Korngrenzen belegt. Eine Ausnahme machen lediglich die Zwillingsgrenzen, auf denen in keinem Fall Wismutfilme beobachtet worden sind.

Das Herzfeldsche Metallkriterium und die Frage nach der Existenz einer nichtleitenden, amorphen Modifikation aller Metalle

Von HERBERT MAYER*

(Z. Naturforschg. 4a, 527—533 [1949]; eingegangen am 15. März 1949)

Herzfeld hat aus der Dispersionstheorie als Bedingung dafür, daß beim Zusammentreten von Atomen eines Elementes zu einem flüssigen oder festen Körper ein Metall entsteht, abgeleitet, daß das molekulare Brechungsvermögen größer sein muß als der Quotient Molekulargewicht/Dichte. Es wird gezeigt, daß diese Bedingung neuere Ergebnisse über die elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten zu erklären vermag.

Kramer und Zahn[1] haben 1932 auf Grund der Ergebnisse eigener und fremder, allerdings unter nicht einwandfreien Bedingungen durchgeführter Widerstandsmessungen an dünnen Metallschichten die Hypothese aufgestellt, daß es grundsätzlich möglich sei, jedes Metall unterhalb einer bestimmten Temperatur in einem amorphen, nichtleitenden Zustand herzustellen, und zwar nicht nur in dünnsten Schichten[2], sondern auch in Schichten beliebiger Dicke. Seither ist diese Frage wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen und kritischer Erörterungen gewesen[3]. Erst vor kurzem hat Richter[4] sie in einer gründlichen und umfassenden Strukturuntersuchung mit Elektronenstrahlen endgültig zu beantworten versucht; er glaubt, trotz des an Metallen mit ausgesprochen metallischem Charakter negativen Ausfalls seiner Untersuchungen, behaupten zu können, daß „die amorphe Phase sicherlich eine besondere Zustandsform aller Elemente ist; die Bedingungen, unter denen sie erhalten werden kann, ändern sich mit dem allgemeinen Charakter des Elementes".

Wegen der engen Verbindung, in welcher in der Hypothese von Kramer und Zahn die beiden Begriffe amorph und nichtleitend in bezug auf einen aus Metallatomen zusammengesetzten Festkörper erscheinen, könnte diese, teilweise auf experimentellen Ergebnissen beruhende und alle Elemente umfassende Aussage Richters, auf die metallischen Elemente beschränkt, den Eindruck erwecken, als gäbe es unter bestimmten Bedingungen eine nichtleitende Zustandsform aller Metalle.

Die grundsätzliche Bedeutung einerseits, die diese Frage für jede Theorie der Struktur des Festkörpers schlechthin, der Metalle im besonderen, hat, und die Tatsache andererseits, daß sie immer wieder Anlaß zu ausgedehnten Experimentaluntersuchungen gibt, läßt es berechtigt erscheinen, in den folgenden kurzen Bemerkungen auf einen in allen experimentellen und theoretischen Untersuchungen dieser Frage bisher offenbar ganz übersehenen, aber grundsätzlich wichtigen Gesichtspunkt hinzuweisen.

Zuvor ist es nötig, die beiden Begriffe „amorph"[5] und „nichtleitend" scharf gegeneinander abzugrenzen. In der Hypothese von Kramer und Zahn treten, offenbar in Anlehnung an die beim Über-

* München 23, Leopoldstraße 97.

[1] J. Kramer u. H. Zahn, Naturwiss. **20**, 792 [1932]; s. dazu auch H. Zahn u. J. Kramer, Z. Physik **86**, 413 [1933], J. Kramer, Ann. Physik (5) **19**, 37 [1934], Z. Physik **106**, 675 u. **692** [1937], **111**, 409 u. 423 [1938].

[2] Daß Metalle mit hohem Schmelzpunkt, wie z. B. Wolfram, durch Aufdampfen auf gekühlte Träger in dünnen Schichten sich in einem amorphen, nichtleitenden Zustand befinden können, darauf ist schon vor Kramer und Zahn u. a. von Reinders u. Hamburger, Ann. Physik (5) **10**, 649 [1931], hingewiesen worden.

[3] Vollständiges Schrifttum und umfassende kritische Übersicht dazu in H. Mayer, Physik dünner Schichten, Bd. II, Stuttgart 1949. S. u. a. G. Tammann, Ann. Physik (5) **22**, 73 [1935]; R. Suhrmann u. G. Barth, Physik. Z. **35**, 971 [1934], **36**, 843 [1935], Z. Physik **103**, 133 [1936], oder Z. techn. Physik **16**, 449 [1935]; R. Suhrmann u. W. Bernd, Physik. Z. **37**, 146 [1936], Z. Physik **106**, 354 [1937], **115**, 17 [1940]; R. Suhrmann u. H. Schnackenberg, Z. Physik **119**, 287 [1942].

[4] H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 u. 456 [1943].

[5] Der Begriff „amorph" wird hier in weitergehendem Sinne als von Glocker u. Hendus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 327 [1924], gebraucht: er bedeutet danach den vollkommenen Gegensatz zu kristallin, also eine völlig regellose Anordnung der Metallatome nach Art eines einatomigen Gases. Glocker und Hendus erscheint es zweckmäßiger, unter amorph eine Atomverteilung im festen Stoff zu verstehen, die wohl noch einen gewissen Ordnungsgrad (Nahordnung) aufweist, wie etwa in einer Flüssigkeit, die aber nicht durch periodische Wiederholung einer Struktureinheit (Fernordnung) dargestellt werden kann.

gangsmetall Antimon vorliegenden und damals schon bekannten tatsächlichen Verhältnisse, die Begriffe „amorpher Zustand eines Metalles" und „nichtleitender Zustand eines Metalles" als gleichwertig auf, insofern das Fehlen einer bestimmten Gitterordnung der Metallatome die Ursache dafür sein soll, daß diese nicht „ionisiert", also keine freien Elektronen besitzen sollen. Es sei jedoch betont, daß bei Metallen die beiden Begriffe amorph und nichtleitend keineswegs gleichgesetzt werden dürfen. Wenn es auch für eine solche feste Zustandsform der Metalle noch jedes experimentellen, unmittelbaren Beweises ermangelt, so kann doch sowohl wegen der Tatsache der metallischen Leitfähigkeit flüssiger Metalle, die als amorph bezeichnet werden müssen, als auch wegen der Tatsache der metallischen, zweifellos durch freie Elektronen bewirkten Leitfähigkeit von konzentrierten Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak[6], in denen die Alkalimetallatome sicherlich keine einer Gitterordnung entsprechende Lagen einnehmen, gesagt werden, daß auch für eine feste Zustandsform der Metalle amorpher und nichtleitender Zustand nicht gleichgesetzt werden dürfen[7].

Die folgenden Ausführungen beziehen sich nur auf den *nichtleitenden* Zustand eines aus Metallatomen aufgebauten Festkörpers, wobei vorläufig dahingestellt bleibe, ob gleichzeitig eine vollkommene, teilweise oder gar keine Gitteranordnung der Metallatome besteht. Die eingangs erwähnte Frage ist also einzuschränken und lautet demgemäß: Gibt es für alle Metalle einen nichtleitenden, festen Zustand? Dieser Fragestellung wegen seien die Ausführungen auch auf absolut reine Metalle beschränkt. Der Einbau von Fremdatomen, vor allem von Gasatomen, zwischen die Metallatome, der sowohl in den Versuchen von Kramer und Zahn, als auch in denen von Richter und dessen Schlußfolgerungen eine wichtige, ja ausschlaggebende Rolle spielt, sei ausgeschlossen; aus diesem Grunde werden auch nur neueste Versuchsergebnisse betrachtet, die dieser an und für sich selbstverständlichen, aber in der überwiegenden Zahl älterer und auch neuerer Untersuchungen nicht beachteten Forderung nach dem reinen Versuch Rechnung tragen.

In einer 1927 erschienenen Arbeit stellt Herzfeld[8] die Frage, ob man nicht ein Kriterium angeben könne, das, als Beziehung zwischen gewissen, als physikalische Größen meßbaren charakteristischen Eigenschaften eines Elementes formuliert, eine Bedingung dafür darstellen sollte, ob beim Zusammentreten von Atomen dieses Elementes zu einem festen oder flüssigen Körper ein Metall oder ein Nichtmetall entsteht. Wir werden sehen, daß diese alle Elemente umfassende Frage auch die weniger umfassende enthält, ob sich eine Beziehung dieser Art formulieren läßt, die Bedingung dafür ist, daß beim Zusammentreten von Metallatomen ein metallisch leitender oder nichtleitender struktureller Zustand entsteht.

Herzfeld findet ein solches Kriterium in einer Beziehung zwischen dem molekularen Brechungsvermögen R einerseits und dem Quotienten Molekulargewicht/Dichte andererseits; und zwar muß, wenn ein Element eine metallische Leitfähigkeit haben soll, die Ungleichheit

$$R > M/s \qquad (1)$$

bestehen.

Wegen der für unsere Überlegungen grundsätzlichen Wichtigkeit seien die Überlegungen Herzfelds, die ihn zu dieser Ungleichheitsbeziehung (1) führten, kurz wiedergegeben. Jedoch sei von vornherein darauf hingewiesen, daß das Ergebnis nur als eine Näherung betrachtet werden kann, insofern Herzfeld seine Überlegungen auf die älteren elektronentheoretischen Anschauungen gründet und auch eine Reihe von Vernachlässigungen durchführt, um zu der in der Ungleichheit (1) ausgedrückten einfachen Beziehung zu kommen. Es ist bestimmt möglich, die Herzfeldsche Bedingung auch im Rahmen wellenmechanischer Überlegungen, etwa als Abhängigkeit von Austauschintegralen vom Atomabstand, erneut und exakt zu formulieren, doch liegen noch keine Versuche dieser Art vor.

Ausgangspunkt seiner Überlegungen ist die bekannte Beziehung

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{s} \quad (2\,\text{a}) \qquad \text{oder} \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = R\,\frac{s}{M}, \quad (2\,\text{b})$$

die das molekulare Brechungsvermögen R mit dem Brechungsindex n der Substanz verknüpft; M ist das Molekulargewicht derselben, s ihre Dichte. Aus der rechts niedergeschriebenen Form erkennt man sofort, daß die linke Seite der Beziehung nicht größer als 1 sein kann.

Nun wird in der Dispersionstheorie das Brechungsvermögen auf die Schwingungen von Dispersionselektronen zurückgeführt, die durch eine quasielastische Kraft $-kr$ an die positiven Atomreste gebunden sind. Die Schwingungen eines solchen Dispersionselek-

[6] S. u. a. E. Huster, Ann. Physik (5) **33**, 477 [1938]; hier auch älteres Schrifttum.

[7] S. hierzu auch R. Suhrmann u. W. Bernd, Physik. Z. **37**, 146 [1936].

[8] K. F. Herzfeld, Physic. Rev. **29**, 701 [1927].

trons unter dem Einfluß der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E} = \mathfrak{A} e^{i\omega t}$ einer einfallenden Lichtwelle werden durch die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 \mathfrak{r}}{dt^2} = -k \mathfrak{r} + e \mathfrak{E} \qquad (3)$$

beschrieben, wenn man die Dämpfung vernachlässigt. Auf dem Wege über die Integration dieser Bewegungsgleichung kommt man zur Lorenz-Lorentz-Beziehung, die den in (2b) auftretenden Quotienten $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ mit charakteristischen Größen der Dispersionstheorie verknüpft, nämlich

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{p}, \qquad (4)$$

worin N die Zahl der Dispersionselektronen in der Volumeinheit ist, von denen hier der Einfachheit wegen nur eine Art vorausgesetzt ist; e ist ihre Ladung, m ihre Masse und p eine Abkürzung für

$$p \equiv \omega_e^2 - \omega^2 + i \omega \omega',$$

worin ω_e die Eigenkreisfrequenz des Elektrons, ω die der einfallenden Strahlung ist; ω' ist eine die Dämpfung kennzeichnende Größe. Nimmt man sehr schwache Dämpfung an ($\omega' \sim 0$), ferner als einfallende Strahlung eine solche sehr großer Wellenlänge ($\omega \sim 0$), dann verschwinden die beiden letzten Summanden und p bedeutet nur mehr $p \equiv \omega_e^2 = 4\pi^2 \nu_0^2$, wenn mit ν_0 die Eigenfrequenz der Dispersionselektronen bezeichnet wird. Dies in (4) eingeführt, gibt, mit Rücksicht auf (2b),

$$\frac{4\pi}{3} \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{4\pi^2 \nu_0^2} = R \frac{s}{M}. \qquad (5)$$

In der Bewegungsgleichung (3) ist jedoch, wenn das Elektron sich in einem Medium befindet, das einer merklichen elektrischen Polarisation $\mathfrak{P}$ fähig ist, an Stelle des äußeren Feldes $\mathfrak{E}$ das resultierende Feld $\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}/3$ zu setzen, worin $\mathfrak{P} = N\mathfrak{p} = Ne\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{p} = e\mathfrak{r}$ das elektrische Dipolmoment des einzelnen Moleküls und $\mathfrak{r}$ die Entfernung der Dipolladungen ist. Dies in (3) eingesetzt, gibt, mit Rücksicht auf (5),

$$m \frac{d^2 \mathfrak{p}}{dt^2} + 4\pi^2 m \nu_0^2 \left(1 - R \frac{s}{M}\right) \mathfrak{p} = e^2 \mathfrak{E}.$$

Aus dieser Form der Bewegungsgleichung ersieht man sofort, daß die Eigenfrequenz ν_0 des Dispersionselektrons durch die Verdichtung des Gases oder des Dampfes bis zur Dichte s um den Faktor $\left(1 - R \frac{s}{M}\right)$ vermindert wird; sie wird Null, wenn $R \frac{s}{M} = 1$ wird. Dann schwingt das Elektron nicht mehr, bzw. die quasielastische Kraft bindet das Elektron nicht mehr an den positiven Atomrest, das Elektron ist frei geworden.

Man erkennt nun, welches die von Herzfeld gesuchte Bedingung dafür ist, daß beim immer näheren Zusammenrücken ursprünglich weit entfernter Atome zu einem flüssigen oder festen Körper freie Elektronen und damit metallische Leitfähigkeit auftreten. Es muß $R > M/s$, die Molekularrefraktion muß größer als der Quotient Molekulargewicht durch Dichte sein.

Um dieses Metallkriterium sinngemäß anwenden zu können, darf nicht übersehen werden, daß die Beziehungen (2) und (5) ihren Sinn verlieren, wenn die vorher gebundenen Dispersionselektronen frei geworden sind. Man kann aber, gewissermaßen als Grenzwert, den Wert von R für jene Dichte s (bzw. jenen Atomabstand) der einander genäherten Metallatome berechnen, bei der der Wert von RM/s nahezu gleich 1 wird, und nun zusehen, wie weit und in welchem Sinne die zugehörige Dichte s von der der normalen, festen Substanz entfernt ist. Als den eben bezeichneten Grenzwert von R kann man aber nach Herzfeld näherungsweise den an der gasförmigen Substanz gemessenen Wert nehmen, da die Änderung beim Übergang in den festen oder flüssigen Zustand nur gering ist.

In Tab. 1 sind einige der von Herzfeld zusammengestellten Werte eingetragen, wobei R in jenen Fällen, wo Meßwerte des Brechungsindex der gasförmigen Substanz (mit * versehen) vorliegen, mittels der Beziehung (2) berechnet ist; wo keine experimentell gemessenen Werte vorliegen, wurde R mittels der Beziehung (5) unter der Annahme berechnet, daß die Zahl der Dispersionselektronen für die Resonanzlinie (ν_0) gleich 1 ist.

Aus Tab. 1 ersieht man, daß die relative Größe von R gegenüber dem Quotienten M/s den ausgesprochen metallischen Charakter der in der ersten Kolonne eingetragenen Metalle gut wiedergibt, für die $R > M/s$ ist; ebenso erkennt man den weniger ausgesprochenen Charakter der Übergangsmetalle, für die $R \sim M/s$ ist, und schließlich den Charakter nichtmetallischer Elemente, für die $R < M/s$ ist.

Aus dem Wertebild der Tab. 1 kann jedoch noch eine andere Folgerung gezogen werden. Bei den in der ersten Kolonne eingetragenen Metallen, vor allem den Alkalimetallen, ist R um so vieles größer als M/s, daß, wenn wir vom massiven Metalle ausgehen, die Dichte s ziemlich stark, und zwar bis auf die Hälfte und noch mehr vermindert und entsprechend der Abstand der Metallatome vergrößert werden kann, ehe R gleich M/s wird und damit der metallische Charakter verloren geht. Man kann dies wohl auch so ausdrücken, daß der

Element	R	M/s	Element	R	M/s	Element	R	M/s
Li	81,5	13	Au	10,7	10,2	He	0,518*	27,4
Na	61*	23,6	Zn	14,6*	9,2	Ar	4,15*	27,8
K	107	44,7	Hg	14,74*	14,61 (fest) 14,22 (flüss.)			
Rb	110	55,8	Tl	13,8	17,2	Kr	6,25*	38,4
Cs	116	71	Pb	14,5	18,2	Xe	10,2*	37,3
Cu	18,95	7,1	Se_2	22,8	33 (Metall) 37 (amorph)			
Ag	19,4*	10,2	Te_2	35,4	40			
Cd	20,0*	13	As_2	23,1	26,2			

Tab. 1. Molekulares Brechungsvermögen R (für gasförmigen Zustand) und Quotient Molekulargewicht/Dichte M/s (für festen Zustand) für einige Elemente (nach Herzfeld).

ausgesprochen metallische Charakter dieser Metalle, gekennzeichnet durch eine hohe, durch freie Elektronen bewirkte metallische Leitfähigkeit, gegen eine Auflockerung ihres Gefüges keineswegs sehr empfindlich sein wird. Bei anderen Metallen dagegen, z. B. dem Quecksilber oder Thallium, ist schon beim Zustand normaler Dichte die Herzfeldsche Bedingung kaum erfüllt; der ausgesprochene Metallcharakter dieser Elemente wird also gegen geringste Auflockerung des Gefüges bzw. gegen geringste Abstandsvergrößerung der Atome sehr empfindlich sein, und die metallische Leitfähigkeit wird leicht verloren gehen.

Die einfachste Möglichkeit, diese Folgerungen experimentell zu prüfen, bestünde in der Kompression der betreffenden Metalldämpfe bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und in der Feststellung, bei welcher Dichte bzw. bei welchem mittleren Atomabstand jeweils die metallische Leitfähigkeit und damit das Auftreten freier Elektronen beginnt. Untersuchungen dieser Art liegen jedoch noch nicht vor. Eine zweite Möglichkeit, jedoch auf die Alkalimetalle beschränkt, sind Leitfähigkeitsmessungen an den Lösungen dieser Metalle in Ammoniak, in denen die Konzentration der Metallatome, von Null beginnend, bis zur höchstmöglichen Konzentration bei der Sättigung gesteigert wird. Solche Untersuchungen liegen in größerer Zahl vor[9]; sie bestätigen die aus den Herzfeldschen Überlegungen folgende Erwartung, daß durch freie Elektronen bewirkte hohe metallische Leitfähigkeit schon bei Atomabständen der Alkaliatome auftritt, die das zwei- bis dreifache der Gitterkonstanten des normalen, kompakten Metalles betragen.

Eine dritte Möglichkeit, die ganze Reihe der Zwischenzustände zwischen dem isolierten Metallatom im Metallgas und dem im Gitterverband des normalen Metallkristalls enggepackten Metallatom herzustellen und in ihren charakteristischen Eigenschaften zu untersuchen, bietet die experimentelle Methodik der dünnen und dünsten Schichten, die in den letzten Jahren eine bedeutende Entwicklung erfahren hat.

Man kann durch Aufdampfen mittels Atomstrahls im höchsten Vakuum Metallatom nach Metallatom auf die tiefgekühlte Oberfläche eines geeigneten, fremdschichtfreien Trägers setzen und erhält so, am Anfang allerdings nur zweidimensional, die ganze Reihe der oben genannten Zwischenzustände zwischen dem in weitem Abstand von anderen befindlichen Einzelmetallatom bis zur dichten Packung desselben im flüssigen oder festen Zustand. Darüber hinaus befinden sich wegen des statistischen Charakters des Aufdampfvorganges die kondensierten Atome vorerst nicht in den geordneten Lagen eines Gitters; man kann durch sehr tiefe Temperatur des Trägers erreichen, daß weder Einschwingvorgänge in die geordneten Lagen des Gitters, noch Platzwechselvorgänge, durch die die Atome über die Oberfläche hin zu solchen hinwandern können, stattfinden, d. h. der ursprünglich amorphe Niederschlag kann in diesem Zustand erhalten und mithin auch untersucht werden. Durch schrittweise Temperaturerhöhung kann man dann Einschwingvorgänge und damit auch die langsame oder schnelle Ausbildung des Gitters möglich machen und somit diese Zwischenzustände zwischen vollkommener Unordnung und kristalliner Ordnung der Schichtatome sehr schön verfolgen[10]. Man hat dabei auch den Vorteil höchster Reinheit des Niederschlages.

[9] Schrifttum u. a. bei Huster[6].

[10] Z. B. in den Untersuchungen von H. König, Optik **3**, 201 [1948].

Die an so hergestellten dünnen und dünnsten Metallschichten letzthin erzielten Ergebnisse zeigen nun eine bemerkenswerte Beziehung zum Herzfeldschen Metallkriterium. Diesem entsprechend verhalten sich nämlich die verschiedenen Metalle durchaus verschieden. Man kann trotz der relativ geringen Zahl bisher vorliegender, unter saubersten Bedingungen erhaltener Ergebnisse deutlich zwei extreme Gruppen unterscheiden, wobei wir uns vorerst auf die Metalle mit ausgesprochen metallischem Charakter beschränken wollen.

Zur ersten Gruppe gehören die Alkalimetalle. Die sorgfältigen, unter saubersten Bedingungen von Appleyard und Lovell[11] durchgeführten Widerstandsmessungen an dünnsten Schichten derselben, deren Ergebnisse bei Einhaltung dieser Bedingungen, aber auch nur dann, beliebig reproduzierbar waren, zeigen eindeutig, daß metallische, durch freie Elektronen bewirkte Leitfähigkeit bereits auftritt, lange bevor sich eine einzige vollständige Atomlage der Alkaliatome auf dem Träger, in diesem Falle Hartglas, ausgebildet hat. Werden Cs-Atome auf den auf 64° abs. gekühlten Träger aufgedampft, so tritt Leitfähigkeit schon bei einer Bedeckung von weniger als 0,1 auf, d. h. bei einer mittleren Entfernung der Cs-Atome in der monoatomaren Schicht, die etwa dem dreifachen der Entfernung der Cs-Atome im normalen Gitter des massiven Metalles entspricht. Das gleiche gilt für die anderen beiden untersuchten Alkalimetalle Rb und K. Nach Beginn der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Bedeckung, d. h. bei einem bestimmten mittleren Abstand der Alkaliatome, nimmt erstere mit weiter zunehmender Bedeckung bzw. mit der über eine monoatomare Schicht wachsenden Dicke zuerst sehr schnell zu, dann von einer Dicke von etwa 7 Atomlagen (~ 30 Å) ab langsamer und von etwa 23 Atomlagen (~ 100 Å) ab fast überhaupt nicht mehr; sie ist hier von der normalen Leitfähigkeit des massiven Cs-Metalles nur sehr wenig verschieden[12].

Dies Verhalten der Alkalimetalle entspricht aber vollkommen den Erwartungen, zu denen man sowohl auf Grund des Herzfeldschen Metallkriteriums als auch auf Grund der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak geführt wird. Denn für die Alkalimetalle ist, wie man aus den Werten der Tab. 1 ersieht, das molekulare Brechungsvermögen viel größer als der Quotient Molekulargewicht/Dichte (M/s); es erscheint daher eine weitgehende Auflockerung bzw. Abstandsvergrößerung der Metallatome möglich, ohne daß die freien Elektronen und mit ihnen die metallische Leitfähigkeit verschwinden.

Man darf daher aus diesen experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Erwartungen schließen, daß es unmöglich ist, die reinen Alkalimetalle in einem nichtleitenden, festen Zustand herzustellen, auch nicht in dünnsten Schichten, mag nun die Anordnung der Atome eine regellose oder eine gittermäßig geordnete sein. Daran würde auch eine weitere Verminderung der Temperatur des Trägers bis nahe an den absoluten Nullpunkt heran nichts ändern.

Die andere, in bezug auf dieses Verhalten extreme Gruppe ausgesprochener Metalle wird durch das Quecksilber repräsentiert. Die experimentellen Ergebnisse von Appleyard und Bristow[13], die mit gleicher Methode und unter gleich extrem sauberen Bedingungen bei tiefsten, bis 4,2° abs verminderten Trägertemperaturen erhalten wurden, zeigen, daß man die Hg-Atome bis zu einer Schichtdicke von 15 Atomlagen (~ 45 Å) übereinanderschichten kann, ehe metallische Leitfähigkeit beginnt. Bei diesen tiefen Temperaturen kann selbst im Falle von Hg-Atomen eine Oberflächenwanderung derselben und eine dadurch verursachte Bildung einzelner, durch Lücken getrennter Häufchen nicht angenommen werden, die bei Metallschichten mit höherer Temperatur oft die Ursache für das Auftreten unendlich hohen Widerstandes ist. Man kann daher mit Appleyard und Bristow annehmen, daß hier das Hg in einem zusammenhängenden, aber nichtleitenden Zustand vorhanden ist.

Auch dies entspricht durchaus den Erwartungen, die man an die Herzfeldsche Bedingung knüpfen kann. Denn für Hg ist schon im Zustand normaler Dichte, d. h. normaler Atomabstände, das molekulare Brechungsvermögen R dem Quotienten M/s gleich; eine nur geringe Auflockerung

[11] E. T. S. Appleyard u. A. C. B. Lovell, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **158**, 718 [1937]; A. C. B. Lovell, ebenda **157**, 311 [1936] und **166**, 270 [1938].

[12] $\varrho_{\text{Schicht}} / \varrho_{\text{komp.Met}} = 1{,}05$.

[13] E. T. S. Appleyard u. J. R. Bristow, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **172**, 530 u. 540 [1939].

macht den Quotienten M/s größer als R, die Herzfeldsche Bedingung ist nicht mehr erfüllt; eine solche Auflockerung ist aber bei Schichtherstellung durch Aufdampfen bei tiefsten Temperaturen, bei denen Einschwing- und Platzwechselvorgänge unmöglich sind, als bestimmt anzunehmen, besonders dann, wenn Kraftwirkungen vom Träger her, ferner durch diesen bedingte sterische Verhältnisse und schließlich der Einfluß der beiden sehr nahe gelegenen Eigengrenzschichten mitwirken.

Diese hier kurz erwähnten Ergebnisse an Alkalischichten einerseits, an Quecksilberschichten andererseits, als Vertretern der beiden in bezug auf die Herzfeldsche Bedingung extremen Gruppen ausgesprochener Metalle, werden nun durch neuere Beobachtungen an dünnen Schichten anderer Metalle gestützt und ergänzt, soweit sie unter gleich sauberen und definierten Bedingungen erhalten wurden, und eine genaue Bestimmung der Schichtdicke bzw. der Bedeckung erfolgte. So bleibt das dem Hg nahestehende Thallium nach Bristow[14] bis zu Schichtdicken von fünf Atomlagen nichtleitend. Auch Gold, das nach den in der Tab. 1 gegebenen Werten zu dieser Gruppe gehört, kann nach Was[15] bis zu einer beträchtlichen, allerdings nicht genau gemessenen Schichtdicke in einem nichtleitenden Zustand erzeugt werden, der darüber hinaus auch amorph ist. Blei allerdings, das nach dem von Herzfeld ausgerechneten Werte von R ebenfalls zu dieser Gruppe gehören sollte, ist nach Armi[16] schon bei einer Schichtdicke von etwa zwei Atomlagen leitend. Jedoch darf nicht vergessen werden, daß die Tabellenwerte mit der Dispersionselektronenzahl 1 ausgerechnet wurden und die Herzfeldschen Überlegungen streng nur für isotrope Substanzen bzw. Kristalle kubischer Symmetrie gelten, so daß der genannten Berechnung in manchen Fällen ein größerer Fehler anhaften mag.

Umgekehrt sind nach Reinders und Hamburger[17] die zur ersten Gruppe gehörigen Metalle Wolfram und Silber, und nach de Boer und Kraak[18] auch Molybdän schon in einer Schichtdicke von einer Atomlage leitend, jedoch reichte die Genauigkeit der Bestimmung der Schichtdicke in diesen Fällen nicht an die heran, die im Falle der Alkalimetalle erzielbar ist.

Entsprechend dem kleineren oder größeren Unterschied zwischen R und M/s bei den verschiedenen Metallen mit ausgesprochen metallischem Charakter wird man nun natürlich außer den beiden Gruppen mit sehr geringer und sehr hoher Empfindlichkeit gegen eine Auflockerung ihres Gefüges auch solche mit mittlerer Empfindlichkeit erwarten können, d. h. einen fast kontinuierlichen Übergang von der einen zur anderen Gruppe. Zur genauen Feststellung ist allerdings eine sehr genaue Bestimmung der Bedeckung bzw. der Schichtdicke notwendig, für die bisher nur im Falle der Alkalimetalle eine sehr einfache Methode höchster Genauigkeit entwickelt wurde[19].

Die Ausführungen waren bisher auf die Metalle mit ausgesprochen metallischem Charakter beschränkt. Nach den Ergebnissen dieser Überlegungen ist es nun aber eine Selbstverständlichkeit, daß die Metalle mit weniger ausgesprochen metallischem Charakter, wie Bi, Sb, Se, As, Te u. a., bei denen schon im normalen, massiven Zustand die Herzfeldsche Bedingung kaum erfüllt ist, eine noch größere Empfindlichkeit ihres metallischen Charakters gegenüber einer Auflockerung ihres Gefüges haben werden als etwa Hg und Tl. Unter den oben genannten Bedingungen in dünnen Schichten hergestellt, wird es noch viel leichter sein, sie in einem nichtleitenden Zustand zu erzeugen und zu erhalten. Es sei hier abschließend nur kurz darauf hingewiesen, daß eine Reihe von neueren experimentellen Beobachtungen diese Folgerung unmittelbar bestätigen[20]. Von Bi kann man durch Aufdampfen bei tiefen Temperaturen nichtleitende und amorphe Schichten bis nahezu 1 mm Schichtdicke erhalten[21], und ähnliches gilt von Sb[22].

Abschließend kann also gesagt werden: Die auf den ersten Blick überraschende, jedoch mit Hilfe der Methode dünner Schichten einwandfrei festgestellte Tatsache, daß von den Metallen mit ausgesprochen metallischem Charakter die einen, wie etwa die Alkalimetalle, unter keinen Bedingungen in einem nichtleitenden festen oder flüssigen Zu-

[14] I. R. Bristow, Proc. physic. Soc. **51**, 349 [1939].
[15] D. A. Was, Physica **6**, 382 [1938].
[16] E. Armi, Physic. Rev. **63**, 451 [1943].
[17] L. Hamburger u. W. Reinders, Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) **50**, 441 [1931].
[18] J. H. De Boer u. H. H. Kraak, Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) **55**, 941 [1936].
[19] Eine umfassende kritische Übersicht über alle diese Methoden findet man in H. Mayer, Physik dünner Schichten, Bd. I, Stuttgart 1949.
[20] R. Suhrmann u. W. Bernd, Z. Physik **115**, 17 [1940].
[21] P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **119**, 358, 387, 401 [1928].
[22] H. Murmann, Z. Physik **54**, 741 [1929].

stand hergestellt werden können, während bei anderen, wie etwa Hg, ein solcher Zustand unter bestimmten Bedingungen erzeugt und erhalten werden kann, ist auf Grund des Herzfeldschen Metallkriteriums nicht nur verständlich, sie ist vielmehr zu erwarten. Daher kann die Hypothese, daß es grundsätzlich möglich sei, *alle* Metalle in einem nichtleitenden festen Zustand herzustellen, in dieser umfassenden Weise nicht aufrechterhalten werden. Dagegen erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß ein amorpher Zustand aller Metalle, gekennzeichnet durch eine völlig regellose Anordnung der Metallatome, hergestellt werden kann. Der negative Ausfall der Versuche von Richter in bezug auf die Metalle mit ausgesprochen metallischem Charakter ist einerseits auf die relativ hohe Temperatur seines Schichtträgers zurückzuführen, andererseits auf den Umstand, auf den in diesem Zusammenhang schon wiederholt hingewiesen wurde, daß bei Strukturuntersuchungen mit Elektronenstrahlen durch diese selbst Energiezufuhr erfolgt, wodurch sofort Einschwing- und Platzwechselvorgänge und damit Kristallbildungen ermöglicht werden.

Schnelle Zustandsänderungen in Aluminium-Mischkristallen

Von Hermann Auer*

(Z. Naturforschg. **4a**, 533—540 [1949]; eingegangen am 25. April 1949)

Die technisch so bedeutungsvollen Aushärtungsvorgänge in übersättigten Aluminium-Mischkristallen sind auf besondere Atomanordnungen (sog. Nebenzustände) im Gitter zurückzuführen, die von den Fremdatomen vor bzw. neben der eigentlichen Ausscheidung durchlaufen werden. Ihre Untersuchung mit rein physikalischen, atomaren Eigenschaften (z. B. magnetischer Suszeptibilität), die eine besonders einfache Zuordnung zu örtlichen Atomanreicherungen ermöglichen, hat zur Annahme von zwei Vorzuständen neben der heterogenen Ausscheidung geführt, die durch eine bestimmte Temperaturbehandlung, das sog. Rückbildungsverfahren, getrennt und auf ihre thermische Stabilität hin untersucht werden können. Die z. Tl. sehr schnell ablaufenden Rückbildungsvorgänge erforderten die Entwicklung einer besonderen Anordnung zum kurzzeitigen Anlassen mit möglichst großer Aufheizgeschwindigkeit („Aufschrecken") sowie zur Erzielung definierter Überhitzungen (Wärmestöße).

Aus Suszeptibilitäts- und Härtemessungen ergibt sich, daß der Ablauf der Zustandsänderungen bezüglich des mengenmäßigen Anteils und der thermischen Stabilität der einzelnen Zustände weitgehend von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der die Zwischentemperaturen beim Anlassen durchlaufen werden. Wie die Rückbildungsanalyse an aufgeschreckten Proben zeigt, nimmt bei hoher Aufheizgeschwindigkeit der Warmaushärtungsanteil ab, gleichzeitig aber erhöht sich seine thermische Stabilität. Ausgeprägte Hystereseerscheinungen lassen auf Stabilitätsverschiebungen der atomaren Komplexe innerhalb des Warmaushärtungszustandes schließen im Einklang mit den Keimbildungsvorstellungen, wie sie im Sinne der Beckerschen Auffassung für die Entmischungsvorgänge im Kristallgitter maßgebend sind.

Vor nunmehr 15 Jahren haben Gerlach und Auer[1] darauf hingewiesen, daß die Untersuchung aushärtbarer Leichtmetall-Legierungen mittels rein physikalischer Eigenschaften, ohne Rücksicht auf ihr technisches Interesse, neue und fruchtbare Gesichtspunkte für die Deutung des Aushärtungsmechanismus erwarten lasse. Wie seither eindeutig klargestellt ist, sind die Aushärtungsvorgänge, die beim Anlassen, besonders aber auch bei Kaltaushärtung übersättigter Mischkristalle eine z. Tl. erhebliche Vergütung der mechanischen Eigenschaften ergeben, auf besondere Atomanordnungen bzw. Anreicherungen der Fremdatome im Grundgitter zurückzuführen, die *vor* der eigentlichen heterogenen Ausscheidung durchlaufen werden. Auf Grund dieser Vermutung wurde daher damals empfohlen, vor allem solche Eigenschaften zur Untersuchung dieser Ansammlungen im Mischkristall heranzuziehen, die — im Gegensatz zu den Mittelwertsgrößen der mechanischen Eigenschaften —

* München 2, Marsstr. 1a.

[1] H. Auer u. W. Gerlach, Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **13**, 871 [1934].

stand hergestellt werden können, während bei anderen, wie etwa Hg, ein solcher Zustand unter bestimmten Bedingungen erzeugt und erhalten werden kann, ist auf Grund des Herzfeldschen Metallkriteriums nicht nur verständlich, sie ist vielmehr zu erwarten. Daher kann die Hypothese, daß es grundsätzlich möglich sei, *alle* Metalle in einem nichtleitenden festen Zustand herzustellen, in dieser umfassenden Weise nicht aufrechterhalten werden. Dagegen erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß ein amorpher Zustand aller Metalle, gekennzeichnet durch eine völlig regellose Anordnung der Metallatome, hergestellt werden kann. Der negative Ausfall der Versuche von Richter in bezug auf die Metalle mit ausgesprochen metallischem Charakter ist einerseits auf die relativ hohe Temperatur seines Schichtträgers zurückzuführen, andererseits auf den Umstand, auf den in diesem Zusammenhang schon wiederholt hingewiesen wurde, daß bei Strukturuntersuchungen mit Elektronenstrahlen durch diese selbst Energiezufuhr erfolgt, wodurch sofort Einschwing- und Platzwechselvorgänge und damit Kristallbildungen ermöglicht werden.

Schnelle Zustandsänderungen in Aluminium-Mischkristallen

Von HERMANN AUER*

(Z. Naturforschg. **4 a**, 533—540 [1949]; eingegangen am 25. April 1949)

Die technisch so bedeutungsvollen Aushärtungsvorgänge in übersättigten Aluminium-Mischkristallen sind auf besondere Atomanordnungen (sog. Nebenzustände) im Gitter zurückzuführen, die von den Fremdatomen vor bzw. neben der eigentlichen Ausscheidung durchlaufen werden. Ihre Untersuchung mit rein physikalischen, atomaren Eigenschaften (z. B. magnetischer Suszeptibilität), die eine besonders einfache Zuordnung zu örtlichen Atomanreicherungen ermöglichen, hat zur Annahme von zwei Vorzuständen neben der heterogenen Ausscheidung geführt, die durch eine bestimmte Temperaturbehandlung, das sog. Rückbildungsverfahren, getrennt und auf ihre thermische Stabilität hin untersucht werden können. Die z. Tl. sehr schnell ablaufenden Rückbildungsvorgänge erforderten die Entwicklung einer besonderen Anordnung zum kurzzeitigen Anlassen mit möglichst großer Aufheizgeschwindigkeit („Aufschrecken") sowie zur Erzielung definierter Überhitzungen (Wärmestöße).

Aus Suszeptibilitäts- und Härtemessungen ergibt sich, daß der Ablauf der Zustandsänderungen bezüglich des mengenmäßigen Anteils und der thermischen Stabilität der einzelnen Zustände weitgehend von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der die Zwischentemperaturen beim Anlassen durchlaufen werden. Wie die Rückbildungsanalyse an aufgeschreckten Proben zeigt, nimmt bei hoher Aufheizgeschwindigkeit der Warmaushärtungsanteil ab, gleichzeitig aber erhöht sich seine thermische Stabilität. Ausgeprägte Hystereseerscheinungen lassen auf Stabilitätsverschiebungen der atomaren Komplexe innerhalb des Warmaushärtungszustandes schließen im Einklang mit den Keimbildungsvorstellungen, wie sie im Sinne der Beckerschen Auffassung für die Entmischungsvorgänge im Kristallgitter maßgebend sind.

Vor nunmehr 15 Jahren haben Gerlach und Auer[1] darauf hingewiesen, daß die Untersuchung aushärtbarer Leichtmetall-Legierungen mittels rein physikalischer Eigenschaften, ohne Rücksicht auf ihr technisches Interesse, neue und fruchtbare Gesichtspunkte für die Deutung des Aushärtungsmechanismus erwarten lasse. Wie seither eindeutig klargestellt ist, sind die Aushärtungsvorgänge, die beim Anlassen, besonders aber auch bei Kaltaushärtung übersättigter Mischkristalle eine z. Tl. erhebliche Vergütung der mechanischen Eigenschaften ergeben, auf besondere Atomanordnungen bzw. Anreicherungen der Fremdatome im Grundgitter zurückzuführen, die *vor* der eigentlichen heterogenen Ausscheidung durchlaufen werden. Auf Grund dieser Vermutung wurde daher damals empfohlen, vor allem solche Eigenschaften zur Untersuchung dieser Ansammlungen im Mischkristall heranzuziehen, die — im Gegensatz zu den Mittelwertsgrößen der mechanischen Eigenschaften —

* München 2, Marsstr. 1 a.

[1] H. Auer u. W. Gerlach, Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **13**, 871 [1934].

Schlüsse auf atomare Veränderungen in Atombereichen zulassen.

Mehrere hieran anschließende Arbeiten[2–7] haben sodann erwiesen, daß vor allem die magnetische Suszeptibilität als ausgesprochen atomare Eigenschaft in besonders einfachem und übersichtlichem Zusammenhang mit den Atomumordnungen während der Aushärtung steht. Unter bewußter Beschränkung auf einfache Legierungssysteme (vorwiegend das binäre System Al-Cu) wurden die verschiedenen Zustandsänderungen beim Übergang vom übersättigten Mischkristall in die heterogene Phase magnetisch wie auch mit anderen physikalischen Eigenschaften[8–10] eingehend untersucht.

Die zu solchen Messungen herangezogenen Eigenschaften sollten natürlich in möglichst einfacher Beziehung zur Menge des untersuchten Zustandes stehen. Für die magnetische Suszeptibilität legt der logarithmisch lineare Verlauf während der Kaltaushärtung sowie ihre völlige Unempfindlichkeit gegenüber Gefügestörungen und inneren Spannungen diesen einfachen Zusammenhang nahe, während die anderen bisher untersuchten Eigenschaften kompliziertere Beziehungen, häufig mit Extremwerten, ergeben. Es wäre eine wichtige Aufgabe, für die verschiedenen Eigenschaften die Anreicherungsfunktionen, d. h. ihren Zusammenhang mit den Atomansammlungen im Mischkristall, quantitativ zu ermitteln. Hiermit könnte dann auch die Frage des „Kohärenzbereiches" einer Klärung nähergebracht werden, d. h. die Frage nach der Mindestgröße eines angereicherten Gebietes, damit es seiner Größe bzw. Atomzahl entsprechend von der betreffenden Eigenschaft registriert wird. Auch die für die verschiedenen Eigenschaften so wechselnden Inkubationszeiten müßten hier ihren Ausdruck finden. Anhaltspunkte für die Deutung solcher Anreicherungsfunktionen, also für den Mechanismus der Einwirkung der Atomumordnung auf bestimmte Eigenschaften, sind u. a. für die Suszeptibilität[11] und für den elektrischen Widerstand[12] gegeben worden.

1. Die verschiedenen Aushärtungszustände in Al-Cu-Mischkristallen

Die Aufnahme der Kinetik bei verschiedenen Temperaturen ergibt, daß die bei der Aushärtung ablaufenden Vorgänge, je nach der Anlaßtemperatur, zu mehreren Zuständen verschiedener thermischer Stabilität führen können.

Im unteren Temperaturbereich weist die experimentell bestätigte Linearität der Beziehung $\ln r = f(1/T)$ (r = Geschwindigkeit der Zustandsänderung) auf die Existenz eines einheitlichen Zustandes mit konstanter Aktivierungsenergie hin, der für die sog. Kaltaushärtung maßgebend ist (Zustand a, einphasige Entmischung).

Beim Anlassen auf höheren Temperaturen ließ die Abweichung von der Arrhenius-Geraden auf eine gleichzeitige Überlagerung mehrerer Zustände schließen. Eine Analysierung wurde jedoch erst möglich, nachdem es gelang, durch die Entwicklung einer neuen Versuchsmethode, des sog. „Rückbildungsverfahrens"[5,6,7], die einzelnen Vorzustände zu trennen und ihre Menge und thermische Stabilität aus der Größe und Geschwindigkeit ihrer Zerstörung (Rückbildung) bei noch höheren Temperaturen zu bestimmen.

2. Das Rückbildungsverfahren

Der schon seit längerem, zuerst als „Zusammenbruch der Kaltaushärtung", bekannte aufschlußreiche Vorgang der Rückbildung bei Temperatursteigerung ist erfreulicherweise in den letzten Jahren immer häufiger zur Untersuchung von Zustandsänderungen herangezogen worden[13], allerdings meist mit der lediglich qualitativen Feststellung der Rückbildbarkeit eines Zustandes bei *einer* Temperatur und mit konstanter Rückbil-

[2] H. Auer, Z. techn. Physik **16**, 486 [1935]; Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **14**, 815 [1935].
[3] H. Auer, Z. Metallkunde **28**, 164 [1936].
[4] H. Auer u. K. E. Mann, Z. Metallkunde **28**, 323 [1936].
[5] H. Auer, Z. Metallkunde **30**, 48 [1938], H. V. (Vortragsheft der Hauptversammlung München 1938).
[6] H. Auer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 608 [1939].
[7] H. Auer u. H. Schroeder, Ann. Physik **37**, 137 [1940].
[8] W. Hartnagel, Z. Metallkunde **30**, 81 [1938].
[9] H. Auer u. K. Siemens, Z. Metallkunde **30**, 86 [1938].
[10] H. Auer u. W. Gerlach, Naturwiss. **27**, 299 [1939].
[11] H. Auer[3], S. 174.
[12] W. Hartnagel[8], S. 85.
[13] W. Geller u. H. Kuntze, Z. Metallkunde **40**, 16 [1949]; F. C. Althof, Metallforschg. **2**, 365 [1947]; Z. Metallkunde **40**, 54 [1949]. Bezügl. früherer Arbeiten über Rückbildung und Kaltaushärtung siehe das zusammenfassende Referat von H. Borchers, Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **20**, 1161 [1941], sowie den Bericht in Fiat Review of German science, Non-ferrous Metallurgy I, S. 80 [1948].

dungszeit. Messungen der magnetischen Suszeptibilität führten, dank ihrer übersichtlichen Zuordnungsmöglichkeit zur Zustandsänderung, in systematischer Weiterentwicklung zu dem eigentlichen Rückbildungsverfahren, das durch quantitative Aufnahme und Auswertung der Rückbildungskinetik bis zur Berechnung von Aktivierungsenergien der einzelnen Zustände durchgeführt werden konnte.*

Das Rückbildungsverfahren kann vor allem auch dann angewandt werden, wenn eine Legierung aus mehreren Zuständen mit verschiedener thermischer Stabilität besteht. Die Existenzkurven dieser Zustände verlaufen ja gewöhnlich bei tieferen Temperaturen konstant (soweit die verminderte Diffusionsgeschwindigkeit überhaupt noch die völlige Ausbildung des Zustandes erwarten läßt) und fallen dann in einem für jeden Zustand charakteristischen Temperaturbereich auf Null ab. Sind die Temperaturen beginnender Instabilität, also der Abfall der Existenzkurven, genügend getrennt, so kann durch Temperatursteigerung jeder Zustand für sich rückgebildet und quantitativ erfaßt werden. Wenn jedoch die Abbaugebiete mehrerer Zustände sich teilweise überdecken, stellt die Analyse der Rückbildungskurven erhöhte Anforderungen an die Genauigkeit und Schnelligkeit nicht nur der Messung, sondern ebenso auch der *Temperaturbehandlung* der Proben. Im Verlauf von Untersuchungen mit schnellen Temperaturwechseln, die zunächst vor allem eine Erhöhung der Meßgenauigkeit und exaktere Versuchsbedingungen zum Ziele hatten, ergab sich ein neuer Gesichtspunkt durch die Feststellung, daß der innere Mechanismus der Zustandsänderung wesentlich beeinflußt wird durch die Geschwindigkeit, mit der die Proben auf die Anlaßtemperatur gebracht werden.

Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, können während der Temperung beim Aufheizen, je nach der Geschwindigkeit des Durchlaufens bestimmter Temperaturgebiete, Atomanordnungen entstehen, die selbst zwar kaum eine unmittelbar meßbare Rückwirkung auf die untersuchte Eigenschaft haben, die aber von wesentlichem Einfluß auf die Vorgänge bei höheren Temperaturen, bei denen sie selbst längst nicht mehr existenzfähig sind, sein können.

Normales oder extrem schnelles Aufheizen („Aufschrecken") kann somit u. U. ebenso Verschiedenheiten für den weiteren Verlauf der Zustandsänderung zur Folge haben, wie der längst bekannte und beachtete Unterschied zwischen Abkühlen und Abschrecken, wenn auch der innere Mechanismus dieses Einflusses natürlich ein anderer ist.

3. Das Aufschreckverfahren

Wir berichten im folgenden über magnetische und Härtemessungen an Proben, die durch eine besondere Anordnung sehr schnell und kurzzeitig in ihrer Temperatur geändert, also sowohl schnellem Aufheizen (Aufschrecken), wie auch kurzzeitigen Überhitzungen (Wärmestößen) unterworfen werden konnten. Die Entwicklung der Aufschreckapparatur mit Hochfrequenzheizung sowie die Durchführung eines Teiles der Härtemessungen ist der Mitarbeit von Hrn. G. W. Healy zu danken.

Bei den normalen Erwärmungsmethoden (Einbringen der Proben in einen vorgeheizten Gasraum oder ein Ölbad) ist die Aufheizgeschwindigkeit durch den äußeren Wärmeübergang festgelegt und sinkt mit Annäherung an die gewünschte Anlaßtemperatur asymptotisch auf Null, so daß gerade die höheren Zwischentemperaturen, bei denen infolge der gesteigerten Atombeweglichkeit am meisten passieren kann, besonders langsam durchlaufen werden. Zum schnellen Aufheizen muß demnach eine starke Energiezufuhr, die bei dauernder Einwirkung die Probe in kurzem zum Schmelzen brächte, kurzzeitig einwirken, aber im Augenblick der erreichten Anlaßtemperatur unterbrochen werden. Gleichzeitig ist die Probe ohne Wärmeverlust in den vorgeheizten Anlaßofen zu verbringen.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten einer schnellen Energiezufuhr haben sich zwei Anordnungen bewährt: 1. Die induktive Energiezufuhr durch Hochfrequenzströme, 2. die unmittelbare Wärmezufuhr zur Probe bei kurzzeitigem Durchlaufen eines stark überheizten Röhrenofens vor dem Einbringen in den vorgeheizten Anlaßofen[14].

* Wir würden es bedauern, wenn die erfreuliche Klärung der Vorgänge, wie sie das Rückbildungsverfahren gebracht hat, durch die verschiedentlich angewandte Ausweitung des Begriffes „Rückbildung" auf die Wiederverfestigung, also die Bildung neuer Zustände, beeinträchtigt würde, und wir möchten, in Übereinstimmung mit W. Köster, entschieden empfehlen, die Bezeichnung „Rückbildung" ausschließlich den rückläufigen Vorgängen zum ungeordneten Mischkristall hin vorzubehalten.

[14] Vgl. hierzu auch H. Borchers u. O. Castellani, Z. Metallkunde **35**, 128 [1943].

Unter Verzicht auf die Wiedergabe technischer Einzelheiten der Apparaturen seien lediglich einige erwähnenswerte Besonderheiten angeführt: Die Proben sind einheitlich 12 cm lang bei 3 mm ∅. Die ölgekühlte Hochfrequenzspule (200 bis 800 kHz), bzw. der Überhitzungsofen, der vorgeheizte Anlaßofen und das Abschreckgefäß hängen senkrecht untereinander, so daß durch schnelles, schrittweises Senken der aufgehängten Probe halbautomatisch Aufheiz- und Temperungszeiten von einigen Sekunden genau reproduzierbar eingestellt werden können. Zur Temperaturverfolgung ist je ein Thermoelementdraht in zwei getrennte achsenparallele Bohrungen der Probe eingeführt, so daß die Probenwand dazwischen einen Teil des Thermokreises bildet. Variable Übergangswiderstände werden durch Kompensationsmessung eliminiert. Die Temperaturdifferenz zwischen Staboberfläche und Achse (auch bei Hochfrequenzheizung infolge Skin-Effekts) bleibt auf Grund von Messungen unter 2°.

4. Vergleich verschiedener Aufheizverfahren

Nach Abb. 1 erreicht eine Probe beim Einbringen in einen auf 250° vorgeheizten Röhrenofen nach der gewünschten Anlaßzeit von z. B. 60 sec nur 230° (1), im Ölbad erreicht sie 25 sec nach dem Eintauchen die Endtemperatur (2), beim Auf-

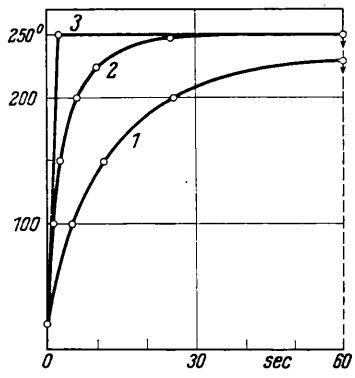


Abb. 1. Aufheizgeschwindigkeit im Röhrenofen (1), im Ölbad (2) und beim Aufschrecken (3) mit Hochfrequenz.

schrecken (mit Hochfrequenz) schon nach 2,5 sec (3). Gleichzeitig ist den Aufheizkurven zu entnehmen, wie lange sich die Proben auf höheren Zwischentemperaturen befinden, bei denen u. U. ungewollte Zustandsänderungen vor sich gehen können. So wird z. B. der Temperaturbereich von 100 bis 250°, in welchem im System Al-Cu erhebliche Zustandsänderungen ablaufen (Bildung und Rückbildung von Kalt- und Warmaushärtung), im Röhrenofen erst in mehr als 3 min, im Ölbad in 24 sec durchlaufen, während beim „Aufschrecken" die Probe sich weniger als 2 sec in diesem unerwünschten Temperaturintervall befindet. Die Meßbeispiele des Abschn. 6 zeigen, wie durch diesen Unterschied eine Zustandsänderung in sehr verschiedener Weise ablaufen kann.

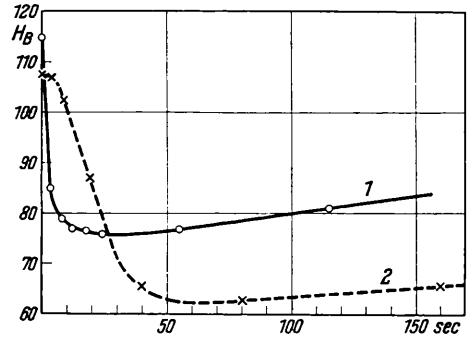


Abb. 2. Rückbildung der Kaltaushärtung einer abgeschreckten (1) bzw. abgekühlten (2) Probe (Mischkristall Al + 5% Cu) durch Aufschrecken auf 200°.

5. Kinetik schneller Zustandsänderungen

Im übersättigten Mischkristall Al + 5% Cu (abgeschreckt von 550°) entsteht beim Anlassen auf Temperaturen zwischen Zimmertemperatur (ZT) und 150° durch negative Diffusion eine Atomanordnung, die eine starke Vergütung der mechanischen Eigenschaften bewirkt, die bei Temperaturen über 200° aber wieder vollständig und sehr schnell zerstört (rückgebildet) wird. Dieser Zusammenbruch der Kaltaushärtung bei 200° innerhalb weniger Sekunden ist in Abb. 2, Kurve 1, an Hand von Härtemessungen in Anlaßstufen von je 4 sec wiedergegeben. Ausgangspunkt der Kurve ist die Kaltaushärtung nach 30 min Temperns auf 100°; der Wiederanstieg der Härte nach Durchlaufen des Minimums ist auf die Bildung eines bei 200° stabilen Zustandes b zurückzuführen. Zwischen den einzelnen Meßpunkten bei ZT wird die Probe für die kurze Anlaßzeit auf 200° aufgeschreckt.

Kurve 2 der Abb. 2 gibt die Rückbildung der Kaltaushärtung (20 h auf 100°) an einer von 550° nicht abgeschreckten, sondern an Luft abgekühlten Probe. Infolge des Fehlens der Abschreckspannungen ist die Aushärtung trotz längeren Anlassens niedriger als bei der abgeschreckten Probe, aber auch die Rückbildung verläuft nunmehr mit Andeutung einer Inkubationszeit langsamer und zu tieferem Minimum.

Die Warmaushärtung infolge des bei 215° entstehenden Zustandes b kann bei Temperaturen über 270° vollständig rückgebildet werden (Abb. 3). Die Ausgangswerte der Kurven 1 und 2 sind nach 15 min bzw. 2 h Anlassens der abgeschreckten Proben auf 215° gemessen. Entsprechend der

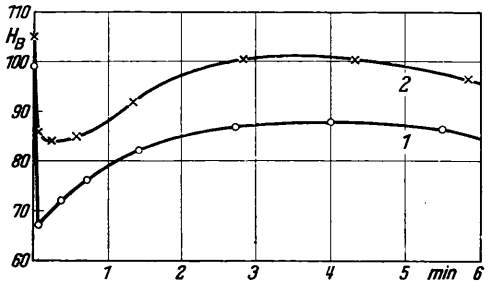


Abb. 3. Rückbildung der Warmaushärtung einer 15 Min. (1) bzw. 2 Stdn. (2) bei 215° ausgehärteten Probe (Mischkristall Al + 5% Cu) durch Aufschrecken auf 300°.

höheren Temperatur läuft die Rückbildung bei 300° noch schneller als nach der Kaltaushärtung ab, die Temperungsintervalle von 2,5 sec reichen bei der 2 h angelassenen Probe gerade noch zur Erfassung des Abfalles aus. Die verschiedene Höhe des Kurvenverlaufs weist darauf hin, daß während des längeren Anlassens (2 h auf 215°) vor der Rückbildung der Kurve 2 schon der Ausscheidungszustand c entsteht, der bei 300° nicht mehr rückbildbar ist, sondern einen erneuten Härteanstieg veranlaßt, schließlich aber durch Koagulation ein Absinken der Härte verursacht.

Die genaue Aufnahme der Kinetik bis zu möglichst hohen Temperaturen ist für die Festlegung der logarithmischen Temperaturabhängigkeit, und damit für die Genauigkeit der Bestimmung von Aktivierungsenergien von Bedeutung.

Aus den Meßreihen der Abb. 2 und 3 können die thermischen Bedingungen zur Trennung der drei Zustände a, b und c entnommen werden, die aus dem übersättigten Mischkristall Al-Cu durch Kaltaushärtung, Warmaushärtung und Ausscheidung entstehen können.

6. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf den Verlauf der Zustandsänderung

Neben der Möglichkeit kurzzeitiger Temperung zur punktweisen Aufnahme schneller Zustandsänderungen gestattet die hohe Anheizgeschwindigkeit der Aufschreckanordnung die Untersuchung und gegebenenfalls Ausschaltung von Atomzuständen, die während des langsameren Aufheizens bei den Zwischentemperaturen entstehen und die weitere Zustandsänderung wesentlich beeinflussen können[15]. Der verschiedene Ablauf des Vorgangs, je nach der Aufheizgeschwindigkeit, geht aus den Abb. 4 und 5 hervor. In beiden Fällen sind die Proben vorher 16 h auf 550° homogenisiert und abgeschreckt. Das Aufheizen auf die Anlaßtemperatur 215° erfolgt aber in den Meßreihen der Abb. 4 verhältnismäßig langsam durch Einführen der Probe in einen Röhrenofen (vgl. Abb. 1), während in den

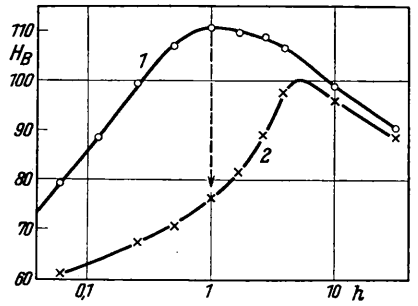


Abb. 4. Bildung (1) und Rückbildung (2) der Warmaushärtung einer nach langsamem Aufheizen auf 215° ausgehärteten Legierung (Al + 5% Cu).

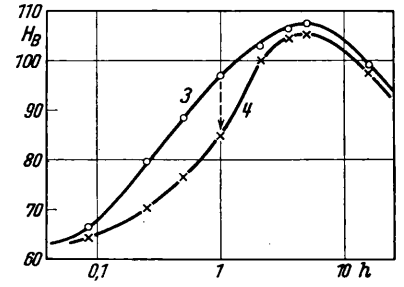


Abb. 5. Bildung (3) und Rückbildung (4) der Warmaushärtung einer auf 215° aufgeschreckten Legierung (Al + 5% Cu).

Kurven der Abb. 5 der Bereich von Zimmertemperatur bis 215° in 2,5 sec durchlaufen wird. Obwohl die Anheizzeit bei der Anlaßdauer miteingerechnet ist, die langsam aufgeheizte Probe sich

[15] Vgl. hierzu auch die Mitt. von W. Bungardt u. V. Hauk, Metallforschg. **2** bzw. Z. Metallkunde **38**, 161 [1947], wonach gegensätzliche Versuchsergebnisse in der Aushärtbarkeit von Al-Zn-Mg-Legierungen (W. Feldmann, Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **20**, 501 [1941]) durch den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit gedeutet werden können.

also im ganzen kürzere Zeit auf der Anlaßtemperatur befand, ist hier die Warmaushärtung gegenüber der aufgeschreckten Probe fast um das Fünffache beschleunigt, so daß z. B. das Maximum nach 1 h gegenüber 5 h erreicht wird. Daß die bei

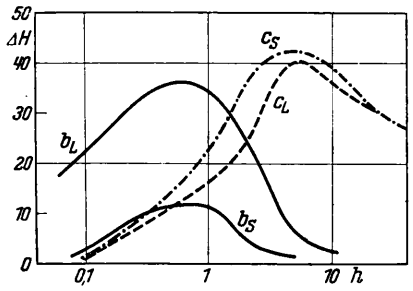


Abb. 6. Rückbildungsanalyse der Zustände b und c nach langsamem Aufheizen (b_L, c_L) und nach Aufschrecken (b_S, c_S).

verschiedener Anheizgeschwindigkeit entstehenden Zustände aber auch bezüglich ihrer thermischen Stabilität verschieden aufgebaut sind, wird deutlich, wenn man von den einzelnen Meßpunkten der Kurven 1 und 3 aus Rückbildungen, z. B. durch Aufschrecken auf 300°, durchführt. Der übrigbleibende Betrag der Härtesteigerung (2 bzw. 4) gibt ein Maß für den jeweiligen Anteil des bei 300° noch stabilen Zustandes c (heterogene Ausscheidung, nicht weiter rückbildbar).

In der Abb. 6 ist die Differenz der Kurven 1—2 bzw. 3—4 als Maß für die Menge des bei 215° entstandenen und bei 300° rückbildbaren Zustandes b den Ausscheidungskurven c gegenübergestellt. Es wird deutlich, wie die Beschleunigung der Warmaushärtung bei langsamem Aufheizen ausschließlich auf die vermehrte b-Bildung (Kurve b_L) zurückzuführen ist, während die Ausscheidung von c (Kurve c_L) sogar etwas verzögert wird. Der wesentlich größere Anteil von b nach langsamem Aufheizen kann jedoch nicht damit erklärt werden, daß sich dieser Zustand während des Durchlaufens der Zwischentemperaturen bildet; seine Entstehungsgeschwindigkeit ist ja in diesem Bereich viel kleiner, als wenn die Probe sofort auf 215° gebracht wird. Aber es liegt nahe, zu vermuten, daß beim langsamen Durchlaufen der Zwischentemperaturen Übergangszustände der Atomanordnung b entstehen, die selbst noch keine starke Rückwirkung auf die untersuchte Eigenschaft haben (Kohärenzbereich!), aber als vorbereitende oder auslösende Keime die folgende b-Bildung unterstützen, ja u. U. erst ermöglichen. Vielleicht würde bei noch schrofferem Aufschrekken der b-Zustand überhaupt nicht auftreten und die c-Ausscheidung noch früher einsetzen. Die mit starker b-Bildung gekoppelte Verzögerung der Ausscheidung bei langsamem Aufheizen zeigt, daß der b-Zustand nicht als vorbereitender Zwischenzustand die Ausscheidung beschleunigt. Unsere schon vor langem ausgesprochene Vermutung[5], daß es sich bei der Kalt- und Warmaushärtung um Nebenzustände, gewissermaßen Sackgassen der Atomanordnung handelt, aus denen der Weg zur heterogenen Ausscheidung u. U. sogar wieder zurück über den ungeordneten Mischkristall führt, scheint in diesen Ergebnissen eine neue Bestätigung zu finden.

Die beiden Nebenzustände unterscheiden sich jedoch sehr bezüglich ihrer thermischen Stabilität. Der Zustand a der Kaltaushärtung hat eine einheitliche Bindungsfestigkeit mit konstanten Aktivierungsenergien für Bildung und Rückbildung, unabhängig von der Temperatur, bei der er entstanden ist. Seine Existenzkurve kann reversibel durchlaufen werden. Seine Eigenschaftsänderung z. B. bei der Suszeptibilität, läuft in Richtung einer örtlichen Anreicherung der Fremdatome im Mischkristall (negative Diffusion) in

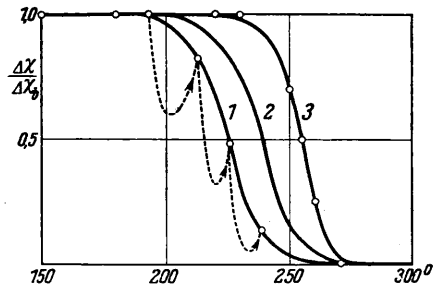


Abb. 7. Relative Suszeptibilitätsänderung bei Rückbildung einer langsam aufgeheizten (1), einer aufgeschreckten (2) und mit darauffolgendem Wärmestoß (3) ausgehärteten Legierung (Al + 5% Cu).

Übereinstimmung mit neueren röntgenographischen Befunden, die eine plattenförmige Anordnung der Fremdatome im Grundgitter wahrscheinlich machen[16].

[16] G. D. Preston, Proc. physik. Soc. **52**, 77 [1940]; J. Cálvet, P. Jaquet u. A. Guinier, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1972 [1938], J. Instn. Met. **65**, 121 [1940], ref. in Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **21**, 433 [1942]; ferner G. Wassermann, Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. **23**, 387 [1944].

Demgegenüber ist der Nebenzustand b weitgehend uneinheitlich. Die Logarithmen der Bildungs- und Rückbildungsgeschwindigkeiten liegen im Diagramm gegen $1/T$ nicht auf Geraden; die Berechnung einer einheitlichen Aktivierungsenergie wird damit illusorisch. Statt der Reversibilität tritt bei schnellen Temperaturänderungen im Wechselspiel von Bildung und Rückbildung eine ausgesprochene Hysterese zwischen den verschieden stabilen Anteilen auf. Für die Deutung dieser komplizierteren Zustandsänderungen sind die Ergebnisse von Suszeptibilitätsmessungen auf Grund ihrer einfachen, monotonen Zuordnungsmöglichkeit zur Zustandsmenge besonders geeignet[17]. An Hand von Abb. 7, in der als Ordinate die relative Suszeptibilitätsänderung, bezogen auf die jeweils durch b bewirkte Gesamtänderung $\Delta\chi_b$ aufgetragen ist, lassen sich die charakteristischen Merkmale des Zustandes b in drei Punkten zusammenfassen.

1. Die Existenzkurve kann nur in Richtung steigender Temperatur abgebaut werden. Beim schnellen Übergang auf eine höhere Temperatur sinkt die Suszeptibilität zunächst sehr schnell auf ein Minimum, um dann etwas langsamer wieder zur Abbaukurve anzusteigen[18]. Nach erfolgter Rückbildung kann die Existenzkurve nicht rückwärts durchlaufen werden, vielmehr setzt erst nach erheblicher „Unterkühlung" eine Neubildung von b in geringem Maße ein.

2. Der Verlauf der Abbaukurve ist abhängig von den Entstehungsbedingungen der Zustände. Die Kurve verschiebt sich um so weiter nach rechts (2), d. h. die Zustände sind um so stabiler, je höher ihre Bildungstemperatur und je schneller die Aufheizgeschwindigkeit war (letzteres unter Verminderung der Gesamtmenge von b).

3. Die stärkste Verschiebung der Existenzkurven zu höheren Temperaturen (3) wird durch sehr kurzzeitiges Überhitzen über den Stabilitätsbereich der Zustände hinaus (Wärmestoß über 270°) bewirkt.

[17] Obwohl die Härte unter den mechanischen Eigenschaften die übersichtlichste Zuordnung zu den Zustandsmengen aufweist, zeigt doch ihre Wiederabnahme nach längerem Tempern, die ja natürlich nicht auf eine Ausscheidungsverminderung, sondern auf Koagulation zurückzuführen ist, daß in diesen Gebieten eine Mengenanalyse nur durch Vergleich mit einer vom Gefüge unbeeinflußten Eigenschaft, z. B. der Suszeptibilität, möglich ist.

Diese Ergebnisse sind zwanglos vereinbar mit der Auffassung, daß der Zustand b sich aus einer mehr oder weniger kontinuierlichen Reihe von Atomgruppierungen mit steigender thermischer Stabilität zusammensetzt. In Übereinstimmung mit der von R. Becker entwickelten Keimbildungstheorie in Mischkristallen bilden sich bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt kleinere oder schwächer gebundene Komplexe, die aber bei Temperatursteigerung schnell wieder zerschlagen (rückgebildet) werden, sobald sie kleiner als die mit der Temperatur stark anwachsende „kritische Keimgröße" sind. Da diese Rückbildung schneller verläuft als sich die der neuen Temperatur entsprechenden stabileren Komplexe mit höherer Aktivierungsenergie bilden können, ergibt sich der in den gestrichelten Pfeilen der Abb. 7 angedeutete Verlauf.

Abschließend noch eine kurze Bemerkung im Hinblick auf neuere röntgenographische Untersuchungen der Aushärtung. Wir haben im Vorstehenden die für Rückbildungsergebnisse eingeführte Bezeichnung der Aushärtungszustände a, b und c angewandt, während in röntgenographischen Arbeiten gewöhnlich von der Aushärtungsphase Θ' und der Ausscheidung Θ gesprochen wird. In diesem formalen Unterschied kommt letztlich eine noch ungelöste, grundsätzliche Verschiedenheit der Auffassungen zum Ausdruck. Nach den Röntgenergebnissen, die über die geometrische Anordnung der Atome, nicht aber bisher über Menge und Stabilität der Phasen quantitativen Aufschluß geben, erscheinen die einzelnen Aushärtungszustände als kontinuierlicher Übergang vom Mischkristall über die einphasige Entmischung zur Aushärtungsphase Θ' und schließlich zur Ausscheidung Θ — jeder Zustand als vorbereitende Vorstufe des folgenden[19]. Demgegenüber sprechen die Rückbildungsmessungen an mengenmäßig auswertbaren Eigenschaftsänderungen immer wieder für eine mehr oder weniger selbständige Existenz der einzelnen Aushärtungszustände, die nebeneinander herlaufen können, ohne durch ihr Vorhandensein das Auftreten eines anderen Zustandes wesentlich zu erleichtern oder

[18] Die gestrichelten Pfeile in Abb. 7 sollen den *zeitlichen* Verlauf der Suszeptibilität beim schnellen Übergang auf eine höhere Temperatur andeuten, sie sind nicht den Abszissen der Zwischentemperaturen zuzuordnen.

[19] Vgl. z. B. G. Wassermann, Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **23**, 391 [1944].

örtlich vorzubereiten[20]. Eine Koordinierung dieser verschiedenen Auffassungen könnte wohl, wenigstens von der experimentellen Seite, am ehesten erreicht werden, wenn parallel laufende Untersuchungen mit den verschiedenen Methoden, aber mit gleichen Wärme- und Rückbildungsbehandlungen durchgeführt und die verschiedenen Gesichtspunkte vergleichbar gegeneinander abgewogen werden könnten.

[20] S. Anm. 5—7, ferner H. Borchers[13] sowie u. a. A. Durer u. W. Köster, Z. Metallkunde **30**, 311 [1938].

Die Atomanordnung des amorphen Germanium

Von Otto Fürst, Richard Glocker und Hans Richter

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 540—542 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Die Atomverteilung in amorphem, durch Aufdampfen hergestelltem Germanium wird durch eine Röntgen-Fourier-Analyse bestimmt und als verschieden von der des flüssigen Germanium (Hendus) gefunden. Für die beiden ersten Koordinationsgruppen stimmen die Zahl der Nachbaratome und ihre radialen Abstände vom betrachteten Atom mit denen des Gitters überein. Es wird ein Modell angegeben, das den Zusammenhang zwischen der Atomanordnung des Gitters und der des amorphen Zustandes erklärt.

Die Kenntnisse von der Atomanordnung in flüssigen und amorphen Stoffen[1] haben durch die Röntgen-Fourier-Analyse[2] eine starke Erweiterung erfahren. Beobachtungen an der amorphen und an der flüssigen Phase desselben Stoffes liegen bisher nicht[3] vor; sie könnten Anhaltspunkte für die Ermittlung der gesetzmäßigen Verknüpfung der Atomverteilungen in den verschiedenen Phasen liefern. Von den verschiedenen, im flüssigen Zustand von Hendus[4] nach der Fourier-Methode untersuchten Elementen erscheint Germanium für einen solchen Vergleich besonders geeignet. Die Atomanordnung des flüssigen Germanium ist verschieden von der des kristallinen; jedes Atom ist in erster Koordination von 8 Nachbarn umgeben, statt von 4 im Gitter. Wie gleichzeitig aufgenommene Elektroneninterferenzbilder von H. Richter[5] zeigen, existiert auch eine amorphe Phase, deren Streubild von dem der flüssigen Phase sich deutlich unterscheidet. Die durch Aufdampfen im Hochvakuum gewonnenen Schichten haben günstigstenfalls Dicken von $1 \cdot 10^{-4}$ cm, die zu Röntgenaufnahmen bei weitem nicht ausreichen.

Nach verschiedenen Versuchen ist es neuerdings gelungen, dünne, auf Steinsalz aufgedampfte Germaniumhäutchen abzulösen und so auf einem geeigneten Träger aufeinanderzupacken, daß sich eine zur Entstehung von Röntgeninterferenzen ausreichende Schichtdicke ergab. An solchen Präparaten wurde mit kristallmonochromatisierter Strahlung der Wellenlänge 1,54 Å die Winkelabhängigkeit der Streuintensität photographisch aufgenommen und in bekannter Weise mittels Fourier-Analyse ausgewertet.

Die Winkelabhängigkeit der in bezug auf Absorption, Polarisation und inkohärente Strahlung korrigierten Streuintensität zeigt beim amorphen Germanium (Abb. 1) einen ganz anderen Verlauf als beim flüssigen (Abb. 3).

Demgemäß liefert auch die Fourier-Analyse in beiden Fällen wesentlich verschiedene Atomanordnungen. Die Größe W in den Abb. 2 und Abb. 4 ist die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Abstand r bis $r + dr$ vom betrachteten Ausgangsatom anzutreffen. Die regellose Atomverteilung.

[1] Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. Glocker, Ergebn. exakt. Wiss. **22**, 186 [1949].

[2] F. Zernike u. J. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927]; P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. **31**, 797 [1930]; B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. **46**, 368 [1934].

[3] Bei Selen scheinen die Röntgenstreubilder für den flüssigen Zustand (Prins) und für den amorphen (K. Lark-Horovitz u. Miller) übereinzustimmen. Eine Bestimmung der Atomverteilung liegt nur im letzteren Falle vor (K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, Physic. Rev. **51**, 380 [1937] bzw. H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942].

[4] H. Hendus, Z. Naturforschg. **2a**, 505 [1947].

[5] H. Richter, nach unveröffentlichten Versuchen aus dem Jahre 1943; ferner H. König, Optik **3**, 201 [1948].

örtlich vorzubereiten[20]. Eine Koordinierung dieser verschiedenen Auffassungen könnte wohl, wenigstens von der experimentellen Seite, am ehesten erreicht werden, wenn parallel laufende Untersuchungen mit den verschiedenen Methoden, aber mit gleichen Wärme- und Rückbildungsbehandlungen durchgeführt und die verschiedenen Gesichtspunkte vergleichbar gegeneinander abgewogen werden könnten.

[20] S. Anm. 5—7, ferner H. Borchers[13] sowie u. a. A. Durer u. W. Köster, Z. Metallkunde **30**, 311 [1938].

Die Atomanordnung des amorphen Germanium

Von Otto Fürst, Richard Glocker und Hans Richter

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **4a**, 540—542 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Die Atomverteilung in amorphem, durch Aufdampfen hergestelltem Germanium wird durch eine Röntgen-Fourier-Analyse bestimmt und als verschieden von der des flüssigen Germanium (Hendus) gefunden. Für die beiden ersten Koordinationsgruppen stimmen die Zahl der Nachbaratome und ihre radialen Abstände vom betrachteten Atom mit denen des Gitters überein. Es wird ein Modell angegeben, das den Zusammenhang zwischen der Atomanordnung des Gitters und der des amorphen Zustandes erklärt.

Die Kenntnisse von der Atomanordnung in flüssigen und amorphen Stoffen[1] haben durch die Röntgen-Fourier-Analyse[2] eine starke Erweiterung erfahren. Beobachtungen an der amorphen und an der flüssigen Phase desselben Stoffes liegen bisher nicht[3] vor; sie könnten Anhaltspunkte für die Ermittlung der gesetzmäßigen Verknüpfung der Atomverteilungen in den verschiedenen Phasen liefern. Von den verschiedenen, im flüssigen Zustand von Hendus[4] nach der Fourier-Methode untersuchten Elementen erscheint Germanium für einen solchen Vergleich besonders geeignet. Die Atomanordnung des flüssigen Germanium ist verschieden von der des kristallinen; jedes Atom ist in erster Koordination von 8 Nachbarn umgeben, statt von 4 im Gitter. Wie gleichzeitig aufgenommene Elektroneninterferenzbilder von H. Richter[5] zeigen, existiert auch eine amorphe Phase, deren Streubild von dem der flüssigen Phase sich deutlich unterscheidet. Die durch Aufdampfen im Hochvakuum gewonnenen Schichten haben günstigstenfalls Dicken von $1 \cdot 10^{-4}$ cm, die zu Röntgenaufnahmen bei weitem nicht ausreichen.

Nach verschiedenen Versuchen ist es neuerdings gelungen, dünne, auf Steinsalz aufgedampfte Germaniumhäutchen abzulösen und so auf einem geeigneten Träger aufeinanderzupacken, daß sich eine zur Entstehung von Röntgeninterferenzen ausreichende Schichtdicke ergab. An solchen Präparaten wurde mit kristallmonochromatisierter Strahlung der Wellenlänge 1,54 Å die Winkelabhängigkeit der Streuintensität photographisch aufgenommen und in bekannter Weise mittels Fourier-Analyse ausgewertet.

Die Winkelabhängigkeit der in bezug auf Absorption, Polarisation und inkohärente Strahlung korrigierten Streuintensität zeigt beim amorphen Germanium (Abb. 1) einen ganz anderen Verlauf als beim flüssigen (Abb. 3).

Demgemäß liefert auch die Fourier-Analyse in beiden Fällen wesentlich verschiedene Atomanordnungen. Die Größe W in den Abb. 2 und Abb. 4 ist die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Abstand r bis $r + dr$ vom betrachteten Ausgangsatom anzutreffen. Die regellose Atomverteilung.

[1] Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. Glocker, Ergebn. exakt. Wiss. **22**, 186 [1949].

[2] F. Zernike u. J. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927]; P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. **31**, 797 [1930]; B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. **46**, 368 [1934].

[3] Bei Selen scheinen die Röntgenstreubilder für den flüssigen Zustand (Prins) und für den amorphen (K. Lark-Horovitz u. Miller) übereinzustimmen. Eine Bestimmung der Atomverteilung liegt nur im letzteren Falle vor (K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, Physic. Rev. **51**, 380 [1937] bzw. H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942].

[4] H. Hendus, Z. Naturforschg. **2a**, 505 [1947].

[5] H. Richter, nach unveröffentlichten Versuchen aus dem Jahre 1943; ferner H. König, Optik **3**, 201 [1948].

dargestellt durch den konstanten Wert $W = 1$, tritt in der flüssigen Phase mit zunehmender Entfernung vom Ausgangsatom sehr viel rascher auf als in der amorphen; der Bereich der Nahordnung ist in der Flüssigkeit auf die erste Koordination beschränkt. Beim amorphen Germanium ist dagegen auch noch die zweite Koordination in bedeutender Stärke ausgeprägt. Im einzelnen ergeben sich folgende Zahlenwerte: Jedes Atom hat im amorphen Germanium 4 Atome im Abstand 2,40 Å und dann 12 Atome im Abstand 3,95 Å, im flüssigen, geschmolzenen Germanium aber 8 Atome in einer Entfernung von 2,70 Å. Die beiden ersten Koordinationszahlen und die zugehörigen Atomabstände der amorphen Phase stimmen weitgehend mit denen des Raumgitters überein. Die amorphe Phase ist somit hinsichtlich der Atomanordnung dem Gitter näher verwandt als der Flüssigkeit.

Mit der Frage der Existenz von Gitterbausteinen in amorphen Phasen befaßt sich eine Arbeit von König[6], in der auch die Atomanordnung in aufgedampften, amorphen Germaniumschichten behandelt ist. Aus der Übereinstimmung der Lage der Interferenzmaxima des Elektronenbeugungsbildes mit den nach der Methode der Gasinterferenzen[7] für eine regellose Anordnung von Tetraedern berechneten Lagen wird geschlossen, daß tetraedrische Gruppen von je 5 Atomen, die wie ein „Molekülpulver" regellos durcheinander liegen, die Bausteine des amorphen Zustandes bilden, wobei die von den einzelnen Tetraedern

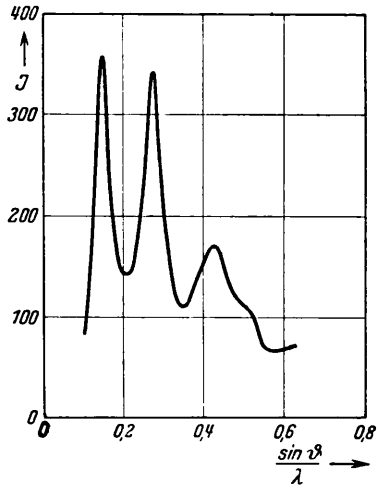


Abb. 1. Winkelabhängigkeit der Streuintensität von amorphem Germanium.

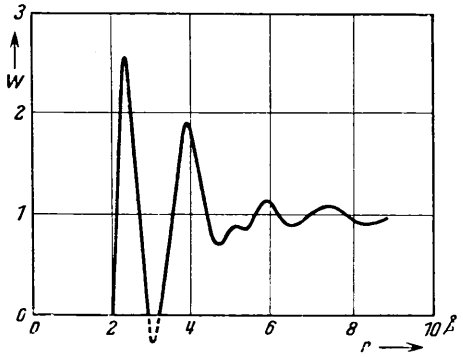


Abb. 2. Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung in amorphem Germanium.

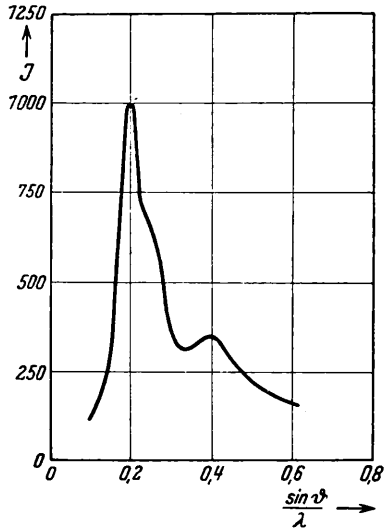


Abb. 3. Winkelabhängigkeit der Streuintensität von flüssigem Germanium nach Hendus.

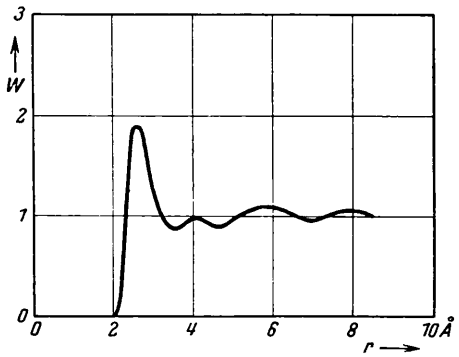


Abb. 4. Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung in flüssigem Germanium nach Hendus.

[6] H. König[5].

[7] H. Boersch, Z. Physik **119**, 154 [1942].

gebeugten Wellen keine merklichen Phasenbeziehungen miteinander haben. Bei einer solchen diskontinuierlichen Raumerfüllung hat man ein Ansteigen der Streuintensität bei Annäherung an den Streuwinkel 0 zu erwarten[8]; beobachtet wird aber ein starker Abfall (Abb. 1), wie er für glasartige und flüssige Stoffe kennzeichnend ist. Eine direkte Widerlegung der Anschauung des „Tetraederpulvers" ist das Auftreten einer ausgeprägten zweiten Koordinationsgruppe in der erhaltenen Atomverteilung (Abb. 2). Die Ordnungsbezirke in der amorphen Phase müssen also größer sein als ein einzelnes Tetraeder.

Wenn man an dem Gedanken des Tetraeders als Baueinheit der Atomanordnung des amorphen Germanium festhalten will, so hat man die Forderung einer gegenseitigen Verkettung der Tetraeder hinzuzufügen. Als Vorbild kann die Verknüpfung der SiO_2-Tetraeder im Glas dienen (Warren und Mitarbb.[9]). Die Form der Verkettung muß aber beim Germanium wegen der Gleichheit der beteiligten Atome eine andere sein. Das in Abb. 5 wiedergegebene Modell genügt den beiden Bedingungen einer Nahordnung gemäß den Ergebnissen der Fourier-Analyse und einer regellosen Verteilung für größere Abstände. Die beiden Tetraeder 2,3,4,5 und 1,6,7,8 sind so gezeichnet, wie sie im Gitter zueinander orientiert sind. Der Schwerpunkt 1 des einen Tetraeders ist die gemeinsame Ecke der 4 Nachbartetraeder, von denen in Abb. 5 nur eines eingetragen ist. Denkt man sich nun die beiden Tetraeder um die Achse 1—2 beliebig gegeneinander verdreht, so werden die Abstände und die Zahl der Nachbarn des Atomes 1 in erster und zweiter Koordination nicht geändert; darüber hinaus tritt aber rasch eine regellose Orientierung und damit eine ungeordnete Atomverteilung auf.

Bei der Umwandlung der amorphen Phase in die kristalline durch Wärmezufuhr erfolgt ein Ordnungsvorgang, bei dem die einzelnen Tetraeder in die durch die Symmetriegesetze des Gitters vorgeschriebenen Lagen sich einstellen. Die im Gitter vorhandene Atomanordnung bleibt als Nahordnung im amorphen Zustand erhalten, geht aber beim Aufschmelzen völlig verloren, wie die beobachtete Änderung der Koordinationszahl und der Abstände zweifelsfrei ergibt.

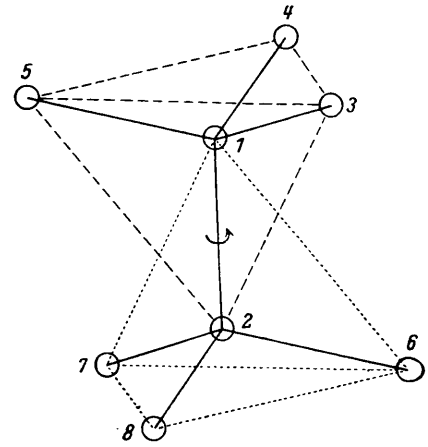


Abb. 5. Orientierung der Tetraeder in amorphem Germanium.

[8] Vgl. z. B. B. E. Warren, J. chem. Physics **2**, 551 [1934], u. J. Biscoe u. B. E. Warren, J. appl. Physics **13**, 364 [1942].

[9] B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. Soc. **19**, 202 [1936], u. B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **24**, 256 [1941].

Zur Rückdiffusion schneller Elektronen

Von Walther Bothe

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Institut für Physik im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4 a**, 542—545 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Für Elektronen von 370 und 680 keV wurde die Rückdiffusion an C, Al, Cu, Sn und Pb untersucht. Die relativen Intensitäten und die Energiespektren der rückdiffundierten Elektronen wurden ausgemessen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 bis 4 dargestellt und kurz diskutiert.

1. Ziel und Anordnung der Versuche

Über die Rückdiffusion schneller Elektronen aus dicken Wänden liegt eine Reihe älterer Untersuchungen vor[1]. Die wichtigen Punkte sind der „Rückdiffusionskoeffizient", d. h. der Bruchteil der auffallenden Elektronen, der wieder aus der Wand austritt, und die Energieverteilung der

[1] Vgl. Hb. Physik XII, 2, S. 25 [1933].

gebeugten Wellen keine merklichen Phasenbeziehungen miteinander haben. Bei einer solchen diskontinuierlichen Raumerfüllung hat man ein Ansteigen der Streuintensität bei Annäherung an den Streuwinkel 0 zu erwarten[8]; beobachtet wird aber ein starker Abfall (Abb. 1), wie er für glasartige und flüssige Stoffe kennzeichnend ist. Eine direkte Widerlegung der Anschauung des „Tetraederpulvers" ist das Auftreten einer ausgeprägten zweiten Koordinationsgruppe in der erhaltenen Atomverteilung (Abb. 2). Die Ordnungsbezirke in der amorphen Phase müssen also größer sein als ein einzelnes Tetraeder.

Wenn man an dem Gedanken des Tetraeders als Baueinheit der Atomanordnung des amorphen Germanium festhalten will, so hat man die Forderung einer gegenseitigen Verkettung der Tetraeder hinzuzufügen. Als Vorbild kann die Verknüpfung der SiO_2-Tetraeder im Glas dienen (Warren und Mitarbb.[9]). Die Form der Verkettung muß aber beim Germanium wegen der Gleichheit der beteiligten Atome eine andere sein. Das in Abb. 5 wiedergegebene Modell genügt den beiden Bedingungen einer Nahordnung gemäß den Ergebnissen der Fourier-Analyse und einer regellosen Verteilung für größere Abstände. Die beiden Tetraeder 2,3,4,5 und 1,6,7,8 sind so gezeichnet, wie sie im Gitter zueinander orientiert sind. Der Schwerpunkt 1 des einen Tetraeders ist die gemeinsame Ecke der 4 Nachbartetraeder, von denen in Abb. 5 nur eines eingetragen ist. Denkt man sich nun die beiden Tetraeder um die Achse 1—2 beliebig gegeneinander verdreht, so werden die Abstände und die Zahl der Nachbarn des Atomes 1 in erster und zweiter Koordination nicht geändert; darüber hinaus tritt aber rasch eine regellose Orientierung und damit eine ungeordnete Atomverteilung auf.

Bei der Umwandlung der amorphen Phase in die kristalline durch Wärmezufuhr erfolgt ein

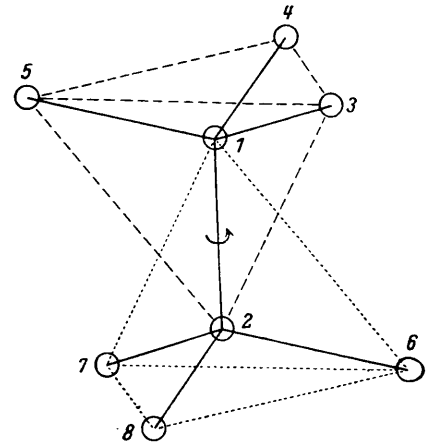


Abb. 5. Orientierung der Tetraeder in amorphem Germanium.

Ordnungsvorgang, bei dem die einzelnen Tetraeder in die durch die Symmetriegesetze des Gitters vorgeschriebenen Lagen sich einstellen. Die im Gitter vorhandene Atomanordnung bleibt als Nahordnung im amorphen Zustand erhalten, geht aber beim Aufschmelzen völlig verloren, wie die beobachtete Änderung der Koordinationszahl und der Abstände zweifelsfrei ergibt.

[8] Vgl. z. B. B. E. Warren, J. chem. Physics **2**, 551 [1934], u. J. Biscoe u. B. E. Warren, J. appl. Physics **13**, 364 [1942].

[9] B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. Soc. **19**, 202 [1936], u. B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **24**, 256 [1941].

Zur Rückdiffusion schneller Elektronen

Von Walther Bothe

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Institut für Physik im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **4 a**, 542—545 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Für Elektronen von 370 und 680 keV wurde die Rückdiffusion an C, Al, Cu, Sn und Pb untersucht. Die relativen Intensitäten und die Energiespektren der rückdiffundierten Elektronen wurden ausgemessen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 bis 4 dargestellt und kurz diskutiert.

1. Ziel und Anordnung der Versuche

Über die Rückdiffusion schneller Elektronen aus dicken Wänden liegt eine Reihe älterer Untersuchungen vor[1]. Die wichtigen Punkte sind der „Rückdiffusionskoeffizient", d. h. der Bruchteil der auffallenden Elektronen, der wieder aus der Wand austritt, und die Energieverteilung der

[1] Vgl. Hb. Physik XII, 2, S. 25 [1933].

rückdiffundierten Elektronen. Letztere ist mit homogenen Primärstrahlen bisher nur in dem Energiebereich von 40 keV abwärts und meist nur qualitativ untersucht worden. Wenn auch grundsätzlich Neues von der näheren Untersuchung der Rückdiffusion kaum zu erwarten ist, so sind diese Fragen doch mindestens in mancherlei praktischer Hinsicht nicht unwichtig (Konstruktion von Ionisationskammern, Stielstrahlung bei Röntgenröhren, Dosisverteilung bei der Strahlentherapie u. ä.).

Kürzlich haben wir zu Versuchen über Einzelstreuung von Elektronen in dünnen Folien[2] eine Apparatur gebaut, die auch geeignet ist, die von dicken Schichten rückdiffundierten Elektronen im Energiebereich einiger 100 keV auf ihre Energieverteilung zu untersuchen. Von dieser Möglichkeit wurde Gebrauch gemacht.

Die wesentlichen Bestandteile der Anordnung sind folgende. Als Strahlenquelle dient ein starkes RaD+E-Präparat. Ein magnetischer Monochromator sondert aus der kontinuierlichen β-Strahlung des RaE ein kanalisiertes Bündel von leidlich definierter Energie aus. Dieses trifft unter einem Einfallswinkel von 20 bis 35° auf eine praktisch unendlich dicke Platte des zu untersuchenden Stoffes, die am Rande eines magnetischen Halbkreisspektrometers angebracht ist. Die Elektronen, die unter einem Winkel von rd. $50 \pm 15°$ gegen die Normale zurückdiffundieren, werden durch das Spektrometer zerlegt und mit einem Zählrohr gezählt. Das totale Auflösungsvermögen der Apparatur ist so, daß Elektronen, wie sie der Monochromator liefert, falls sie ohne Energieverlust von der Schicht zurückgestreut werden, eine Linie von der relativen Halbwertbreite 9% ergeben. Bei zu großer Intensität werden, nach Bedecken der Quelle mit Silberfiltern geeigneter Dicke, Anschlußmessungen gemacht.

2. Ergebnisse

Es wurden die Energieverteilungen der rückdiffundierten Elektronen an Graphit, Aluminium, Kupfer, Zinn und Blei bei den Primärenergien $E_0 = 370$ und 680 keV aufgenommen. Abb. 1 zeigt Beispiele der unmittelbaren Meßergebnisse für die Primärenergie 370 keV. Die eingetragenen Meßpunkte zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie er bei wesentlich langsameren Elektronen schon qualitativ bekannt war: von der Primärenergie abwärts einen Anstieg zu einem Maximum und monotonen Abfall bei kleineren Energien. Bei den schwereren Elementen erwies sich das Maximum als so schmal, daß das Auflösungsvermögen der Apparatur nicht mehr ausreichte, um unmittelbar seine wirkliche Form zu liefern. Hierfür konnte jedoch korrigiert werden, da die Auflösekurve bekannt war aus den Messungen über Einzelstreuung an dünnen Folien, wo die gestreuten Elektronen sicher genau die Primärenergie hatten[2]. Diese Auflösekurve umfaßt sowohl die Inhomogenität des Primärbündels als auch die Verschmierung durch das endliche Auflösungsvermögen des Spektrometers. Die wahre Verteilungskurve der Energien wurde durch Probieren gefunden, indem aus der vermuteten Kurve und der normierten Auflösekurve die Faltungs-

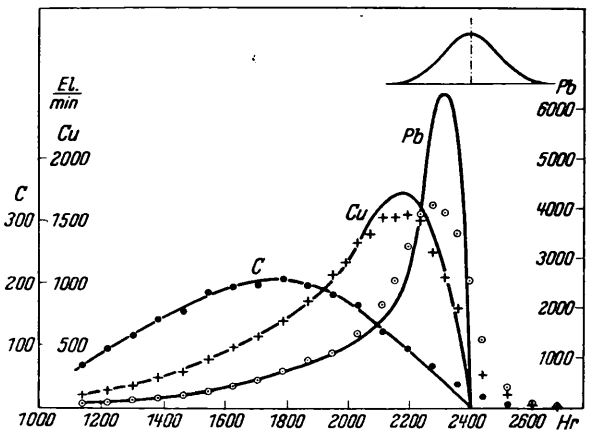


Abb. 1. Meßbeispiele. Die Kurven sind mit der oben eingezeichneten Auflösekurve korrigiert.

integrale für einzelne Kurvenpunkte graphisch ermittelt wurden, die dann die gemessene Kurve ergeben mußten. Das Verfahren ist etwas mühsam, dürfte aber hinreichend genau sein. Die so korrigierten Kurven sind in Abb. 1 eingezeichnet.

Die auf diese Weise erhaltenen Intensitäten stellen erst die Verteilung $N_{\log(Hr)}\, d\log(Hr)$ dar, weil die Auflösebreite proportional Hr ist. Um die Verteilung $N_{Hr}\, d(Hr)$ zu erhalten, hätte man noch die Intensitäten durch Hr zu dividieren. Um die *Energieverteilung* $N_E\, dE$ zu gewinnen, muß man die gemessenen Intensitäten multiplizieren mit $1/Hr \cdot d(Hr)/dE$. Die so erhaltenen Kurven sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

Um den Vergleich zu erleichtern, sind als Abszissen Bruchteile der Primärenergie E_0 aufgetragen. Der Ordinatenmaßstab ist so gewählt, daß das Maximum beim Blei die Höhe 1 hat. Die Kurven wurden nur bis zu 100 keV herab verfolgt, weil bei kleineren Energien die Korrektion für die Ab-

[2] W. Bothe, Z. Naturforschg. **4a**, 88 [1949].

sorption im Zählerfenster zu unsicher geworden wäre.

Durch Ausplanimetrieren der $N_{H,r}$-Kurven wurden die Gesamtzahlen der innerhalb des Öffnungswinkels des Spektrometers ausgesandten Elektronen gefunden. Diese kann man als „relative ge-

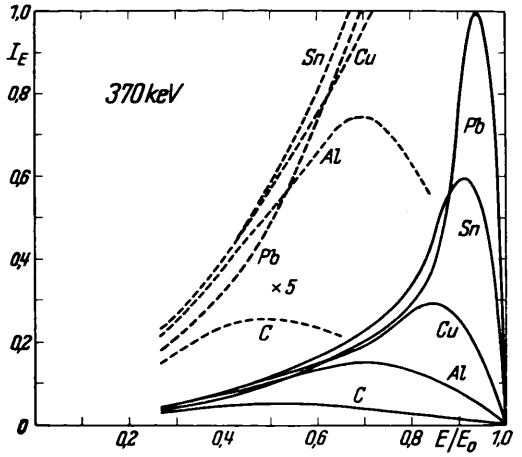


Abb. 2. Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen bei 370 keV Primärenergie.

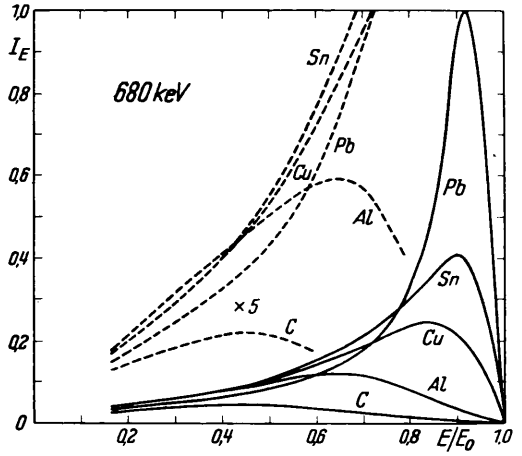


Abb. 3. Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen bei 680 keV Primärenergie.

richtete Rückdiffusionskoeffizienten" auffassen. Sie sind in Abb. 4 aufgetragen, und zwar in solchen Maßstäben, daß die Meßpunkte für die beiden Energien möglichst nahe beieinander liegen.

3. Diskussion

Die gerichteten Rückdiffusionskoeffizienten für die beiden Energien (Abb. 4) stimmen in ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Der Verlauf ist auch im wesentlichen derselbe, wie er früher für den über alle Austrittsrichtungen gemessenen „diffusen" Rückdiffusionskoeffizienten gefunden worden ist. Hieraus ist zu schließen, daß die Richtungsverteilung der rückdiffundierten Elektronen nicht sehr vom Material abhängt. In Abb. 4 sind zum Vergleich noch die Ergebnisse eingetragen, die Kovarik[3] mit den *unzerlegten* β-Strahlen des RaE, *ohne* Zerlegung der rückdiffundierten Elektronen, bei *diffusem* Einfall und *diffusem* Austritt, mit einer halbkugelförmigen *Ionisationskammer* erhalten hat. Die zugehörigen absoluten Rückdiffusionskoeffizienten sind angeschrieben.

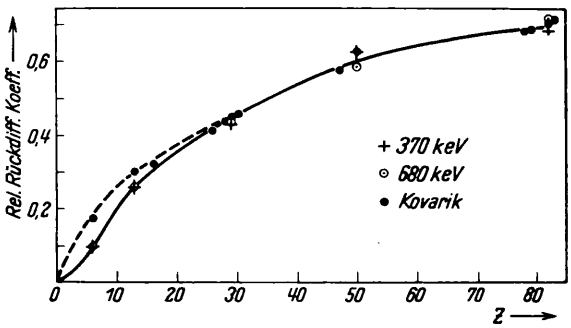


Abb. 4. ——— Relative „gerichtete" Rückdiffusionskoeffizienten für 370 und 680 keV Primärenergie. – – – – Absolute „diffuse" Rückdiffusionskoeffizienten für inhomogene RaE-Elektronen nach Kovarik.

Deutliche Abweichungen gegenüber dem von uns gemessenen Verlauf scheinen nur im Gebiet der leichtesten Elemente aufzutreten; unser Meßpunkt für Kohlenstoff liegt wesentlich tiefer. Man könnte zunächst vermuten, daß dies an der verschiedenen Einfalls- und Austrittsgeometrie liegt, oder auch an der Verschiedenheit der Meßmethoden (die Ionisationskammer bevorzugt die energieärmeren Anteile, die beim Kohlenstoff besonders stark vertreten sind; s. w. u.). Aber beides reicht zur Erklärung des Unterschiedes nicht aus, denn Kovarik und McKeehan[4] haben mit einer der unsrigen ganz ähnlichen Geometrie und ebenfalls mit dem Zähler, nur ohne Zerlegung der Primärstrahlen, denselben Verlauf mit der Ordnungszahl gefunden wie vorher Kovarik. Der Hauptgrund für den Unterschied dürfte darin liegen, daß Kovarik mit inhomogenen Primärstrahlen gearbeitet hat, die einen erheblichen Anteil an

[3] A. F. Kovarik, Philos. Mag. J. Sci. **20**, 849 [1910].

[4] A. F. Kovarik u. L. W. McKeehan, Physik. Z. **15**, 434 [1914].

verhältnismäßig energiearmen Elektronen enthielten. Offenbar verschwindet die Durchbiegung, welche unsere Kurven bei den leichtesten Elementen zeigen, wenn man zu kleinen Primärenergien übergeht. Hierauf deuten auch einige Messungen mit 50—100-keV-Elektronen hin, die gelegentlich in unserem Institut ausgeführt wurden.

Der Vergleich der Energieverteilungskurven von Abb. 2 und 3 zeigt, daß die relative Lage der Maxima nur wenig von der Primärenergie abhängt. Mit abnehmender Primärenergie rücken die Maxima langsam näher an die Primärenergie heran. Dies paßt gut zu Messungen, die P. B. Wagner[5] im Bereich von 10 bis 40 keV nach einer photographischen Methode ausgeführt hat; die Verschiebung setzt sich hier z. B. für Aluminium in der Weise fort, daß das Maximum für 40 keV bei 0,85 E_0, für 16 keV bei etwa 0,9 E_0 liegt.

Am auffälligsten ist aber die verschiedene Form der Energieverteilungskurven bei verschiedenen Elementen, Die Intensität der stark gebremsten Elektronen ($E <$ etwa 0,3 E_0) ist bei allen Elementen nicht sehr verschieden. Die Lage des Maximums aber versehiebt sich mit zunehmender Ordnungszahl stark nach der Seite größerer Energien. Die Intensität der wenig gebremsten Elektronen ($E >$ etwa 0,9 E_0) nimmt daher sehr stark mit der Ordnungszahl zu. Dieser Punkt dürfte für manche praktischen Fragen wichtig sein.

Zu einem qualitativen Verständnis der Hauptzüge dieser Erscheinungen kommt man durch folgende einfache Überlegung. Der Vorgang besteht in der Hauptsache in einer Vielfachstreuung mit gleichzeitiger Bremsung. Die Streuung ist im wesentlichen eine Wirkung der *Atomkerne* und daher proportional Z^2, während die Bremsung durch die *Elektronenhülle* verursacht wird und daher nur mit Z geht. Der Wettstreit zwischen diesen beiden Vorgängen entscheidet darüber, wie viele Elektronen wieder zum Austritt kommen und welchen Energieverlust sie inzwischen erlitten haben. Die Vielfachstreuung muß, allgemein gesprochen, bis zu einem großen mittleren Ablenkungswinkel fortgeschritten sein, damit Rückdiffusion eintreten kann. Die Bahnstrecke, die hierzu nötig ist (gerechnet in Atomen/cm²), ist in grober Näherung proportional E_0^2/Z^2. Der relative Energieverlust pro Atom/cm² ist, ebenfalls in erster Näherung, proportional Z/E_0^2 (Whiddingtonsche Regel). Der mittlere relative Energieverlust der wieder austretenden Elektronen wird etwa durch das Produkt dieser beiden Ausdrücke, also $1/Z$, bestimmt. Der mittlere Energieverlust sollte daher mit steigender Ordnungszahl abnehmen und nahezu unabhängig von der Primärenergie sein, wie es das Experiment tatsächlich zeigt. Aus derselben Überlegung heraus wird es in leichten Elementen öfter als in schweren vorkommen, daß ein Elektron vollständig abgebremst wird, bevor es den zum Wiederaustritt nötigen Streuwinkel erreicht und wieder zur Oberfläche durchdringt. Damit erklärt sich die Zunahme des Rückdiffusionskoeffizienten mit der Ordnungszahl.

Eingehendere Überlegungen hierzu sollen einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben[6].

[5] P. B. Wagner, Physic. Rev. **35**, 98 [1930].

[6] W. Bothe, Ann. Physik, im Druck.

Analyse durch Kernumwandlung[1]

Von Wolfgang Riezler

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 4 a, 545—549 [1949]; eingegangen am 16. April 1949)

Es werden Untersuchungen mitgeteilt über den Nachweis kleiner Beimengungen in einem Trägermetall durch Bestrahlung der Proben mit Deuteronen. Für den Nachweis von Kohlenstoff in Eisen ist eine Deuteronenenergie von etwa 4 MeV am günstigsten, die Nachweisgrenze hängt wesentlich von den übrigen Verunreinigungen ab. Sehr empfindlich ist der Nachweis von Silicium oder Natrium in Aluminium. Im letzteren Fall liegt die Nachweisgrenze etwa bei 0,001%.

Läßt man Strahlungen, welche geeignet sind, Kernprozesse hervorzurufen, insbesondere Neutronen oder schnelle Deuteronen, auf Materialproben einwirken, so wird in diesen künstliche Radioaktivität erzeugt. Aus den Halbwertszeiten der entstandenen Aktivitäten kann man in vielen Fällen auf die Elemente schließen, die in den be-

[1] Die vorliegende Arbeit war bereits Anfang 1945 für die Reichsberichte für Physik gesetzt, ist jedoch aus zeitbedingten Gründen nicht mehr erschienen.

verhältnismäßig energiearmen Elektronen enthielten. Offenbar verschwindet die Durchbiegung, welche unsere Kurven bei den leichtesten Elementen zeigen, wenn man zu kleinen Primärenergien übergeht. Hierauf deuten auch einige Messungen mit 50—100-keV-Elektronen hin, die gelegentlich in unserem Institut ausgeführt wurden.

Der Vergleich der Energieverteilungskurven von Abb. 2 und 3 zeigt, daß die relative Lage der Maxima nur wenig von der Primärenergie abhängt. Mit abnehmender Primärenergie rücken die Maxima langsam näher an die Primärenergie heran. Dies paßt gut zu Messungen, die P. B. Wagner[5] im Bereich von 10 bis 40 keV nach einer photographischen Methode ausgeführt hat; die Verschiebung setzt sich hier z. B. für Aluminium in der Weise fort, daß das Maximum für 40 keV bei 0,85 E_0, für 16 keV bei etwa 0,9 E_0 liegt.

Am auffälligsten ist aber die verschiedene Form der Energieverteilungskurven bei verschiedenen Elementen, Die Intensität der stark gebremsten Elektronen ($E <$ etwa 0,3 E_0) ist bei allen Elementen nicht sehr verschieden. Die Lage des Maximums aber versehiebt sich mit zunehmender Ordnungszahl stark nach der Seite größerer Energien. Die Intensität der wenig gebremsten Elektronen ($E >$ etwa 0,9 E_0) nimmt daher sehr stark mit der Ordnungszahl zu. Dieser Punkt dürfte für manche praktischen Fragen wichtig sein.

Zu einem qualitativen Verständnis der Hauptzüge dieser Erscheinungen kommt man durch folgende einfache Überlegung. Der Vorgang besteht in der Hauptsache in einer Vielfachstreuung mit gleichzeitiger Bremsung. Die Streuung ist im wesentlichen eine Wirkung der *Atomkerne* und daher proportional Z^2, während die Bremsung durch die *Elektronenhülle* verursacht wird und daher nur mit Z geht. Der Wettstreit zwischen diesen beiden Vorgängen entscheidet darüber, wie viele Elektronen wieder zum Austritt kommen und welchen Energieverlust sie inzwischen erlitten haben. Die Vielfachstreuung muß, allgemein gesprochen, bis zu einem großen mittleren Ablenkungswinkel fortgeschritten sein, damit Rückdiffusion eintreten kann. Die Bahnstrecke, die hierzu nötig ist (gerechnet in Atomen/cm²), ist in grober Näherung proportional E_0^2/Z^2. Der relative Energieverlust pro Atom/cm² ist, ebenfalls in erster Näherung, proportional Z/E_0^2 (Whiddingtonsche Regel). Der mittlere relative Energieverlust der wieder austretenden Elektronen wird etwa durch das Produkt dieser beiden Ausdrücke, also $1/Z$, bestimmt. Der mittlere Energieverlust sollte daher mit steigender Ordnungszahl abnehmen und nahezu unabhängig von der Primärenergie sein, wie es das Experiment tatsächlich zeigt. Aus derselben Überlegung heraus wird es in leichten Elementen öfter als in schweren vorkommen, daß ein Elektron vollständig abgebremst wird, bevor es den zum Wiederaustritt nötigen Streuwinkel erreicht und wieder zur Oberfläche durchdringt. Damit erklärt sich die Zunahme des Rückdiffusionskoeffizienten mit der Ordnungszahl.

Eingehendere Überlegungen hierzu sollen einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben[6].

[5] P. B. Wagner, Physic. Rev. **35**, 98 [1930].

[6] W. Bothe, Ann. Physik, im Druck.

Analyse durch Kernumwandlung[1]

Von Wolfgang Riezler

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 4 a, 545—549 [1949]; eingegangen am 16. April 1949)

Es werden Untersuchungen mitgeteilt über den Nachweis kleiner Beimengungen in einem Trägermetall durch Bestrahlung der Proben mit Deuteronen. Für den Nachweis von Kohlenstoff in Eisen ist eine Deuteronenenergie von etwa 4 MeV am günstigsten, die Nachweisgrenze hängt wesentlich von den übrigen Verunreinigungen ab. Sehr empfindlich ist der Nachweis von Silicium oder Natrium in Aluminium. Im letzteren Fall liegt die Nachweisgrenze etwa bei 0,001%.

Läßt man Strahlungen, welche geeignet sind, Kernprozesse hervorzurufen, insbesondere Neutronen oder schnelle Deuteronen, auf Materialproben einwirken, so wird in diesen künstliche Radioaktivität erzeugt. Aus den Halbwertszeiten der entstandenen Aktivitäten kann man in vielen Fällen auf die Elemente schließen, die in den be-

[1] Die vorliegende Arbeit war bereits Anfang 1945 für die Reichsberichte für Physik gesetzt, ist jedoch aus zeitbedingten Gründen nicht mehr erschienen.

treffenden Proben vorhanden sind. Damit ist im Prinzip die Möglichkeit einer zerstörungsfreien Analyse gegeben, und zwar einer quantitativen, da die erzeugten Aktivitäten der Menge der bestrahlten Ausgangselemente proportional sind.

Es ist im allgemeinen unter folgenden Bedingungen erreichbar, die Aktivität aus einer Verunreinigung zur Zeit der Messung stärker zu erhalten als die Aktivität der Hauptsubstanz: erstens, wenn der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Aktivität aus der Verunreinigung sehr viel größer ist als der für die Erzeugung der Aktivität aus dem Hauptelement; zweitens, wenn die Halbwertszeit der aus der Verunreinigung entstandenen Aktivität von der aus dem Hauptelement erzeugten stark verschieden ist, oder drittens, wenn die Strahlung aus der Verunreinigungsaktivität wesentlich durchdringender ist als die aus der Hauptaktivität, so daß diese durch ein geeignetes Filter abgeschirmt werden kann.

Die Analyse durch Ausnutzung verschieden großer Wirkungsquerschnitte der einzelnen Elemente für die Aktivierung ist vor allem bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen ausnutzbar, da hier die Wirkungsquerschnitte für die (n,γ)-Prozesse für verschiedene Kerne um acht Zehnerpotenzen differieren können. Ein Beispiel ist die von Döpel entwickelte Methode zum Nachweis von Iridium in Platin[2].

Bei anderen Kernprozessen ist im allgemeinen für Elemente ähnlicher Kernladung der Unterschied in den Wirkungsquerschnitten für eine Aktivierung lange nicht so groß wie bei den Einfangreaktionen für langsame Neutronen. Bei Bestrahlung mit geladenen Teilchen, also insbesondere mit Deuteronen, findet man im allgemeinen folgende Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Teilchenenergie[3]:

Zunächst kommt ein im Anfang stark beschleunigter Anstieg, dann ein Maximum und bei sehr hoher Energie wieder ein allmählicher Abfall. Mit zunehmender Kernladung des beschossenen Elements verschieben sich diese Kurven stark gegen höhere Energien hin, so daß man in der Mitte und in der zweiten Hälfte des periodischen Systems vielfach nur noch den Anstieg beobachten kann. Daher ist es im allgemeinen verhältnismäßig leicht, durch eine derartige Bestrahlung Verunreinigungen mit niedriger Kernladung in einem schweren Element nachzuweisen.

Ein Beispiel für den Nachweis eines Leichtelements in einem schwereren ist die Untersuchung des Kohlenstoffgehalts in Eisen, die mit Protonen und Deuteronen verhältnismäßig geringer Energie von Bernhardt und Ardenne durchgeführt worden ist[4]. Die wirksamen Kernprozesse sind $C^{12}(p,\gamma)N^{13}$ beziehungsweise $C^{12}(d,n)N^{13}$. Der Nachweis geschieht also über die Aktivität des aus dem Kohlenstoff gebildeten Stickstoffisotops N^{13} mit 10 Min. Halbwertszeit. Bei den sehr geringen in der genannten Arbeit zur Anwendung gelangten Teilchenenergien ist die Eindringtiefe der

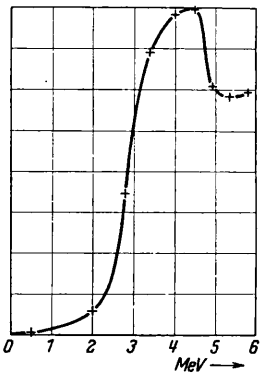


Abb. 1. Verlauf des Wirkungsquerschnitts für $C^{12}(d,n)N^{13}$ (Ordinatenmaßstab willkürlich).

Deuteronenstrahlung nur 2—3 μ. Man analysiert also nur diese dünne Schicht, deren oberflächliche Verunreinigung, die nie ganz zu vermeiden ist, deswegen eine unverhältnismäßig große Rolle spielt und zu erheblichen Fehlern Anlaß gibt.

Wir haben daher Versuche mit schnelleren Deuteronen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei 6 MeV Deuteronenenergie, die aus dem Eisen selbst entstehende Kobaltaktivität mit 18 Stdn. Halbwertszeit schon so stark ist, daß bei geringem Kohlenstoffgehalt die Stickstoffaktivität durch sie völlig überdeckt wird. Da die Betastrahlung aus dem Kobalt durchdringender ist als die aus dem Stickstoff, ist ein Wegfiltern der ersteren nicht möglich. Geht man mit der Deuteronenenergie auf 4 MeV herunter, so wird dadurch die Kobaltaktivität sehr stark geschwächt, die Stickstoffaktivität dagegen nur wenig. Abb. 1 zeigt die Anregungskurve für die Stickstoffaktivität[3]. Für die Kobaltaktivität konnte die analoge Kurve nicht gemessen werden, da uns die hierfür erforderlichen dünnen

[2] R. u. K. Döpel, Physik. Z. **44**, 261 [1943].
[3] W. Riezler, Naturwiss. **35** [1948].
[4] F. Bernhardt u. M. v. Ardenne, Vortrag auf der Straßburger Tagung „Isotope als Indikatoren für analytische Methoden" am 12. Januar 1944.

Eisenfolien nicht zur Verfügung standen. Es ist jedoch kein Zweifel, daß die betreffende Anregungskurve auch bei 6 MeV noch steil ansteigt. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Abfallkurven der Aktivität der gleichen Eisenprobe, die einmal mit 4-MeV-Deuteronen, das andere Mal mit 6-MeV-Deuteronen bestrahlt war. Der Kohlenstoffgehalt der Probe war von der Größenordnung $^1/_{100}$ %. Die

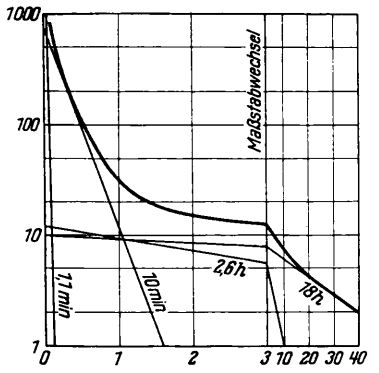


Abb. 2. Abfall der Aktivität einer mit 4-MeV-Deuteronen bestrahlten Eisenprobe.

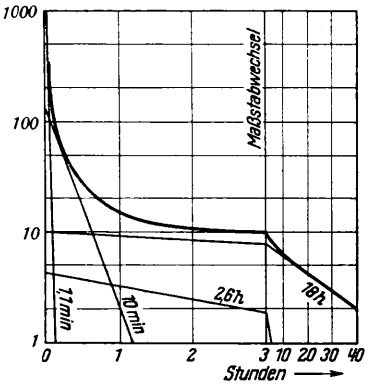


Abb. 3. Abfall der Aktivität einer mit 6-MeV-Deuteronen bestrahlten Eisenprobe.

Bestrahlungszeit war beidemal die gleiche (10 Min.), um die aus dem Kohlenstoff entstehende Aktivität möglichst hervortreten zu lassen. Die Bestrahlungsintensität war in beiden Fällen von gleicher Größenordnung, jedoch nicht genau bestimmt, die Anfangsintensität des Anteils mit 18 Stdn. Halbwertszeit ist daher für beide Kurven willkürlich gleich 10 gesetzt. Beide Kurven lassen sich in vier Anteile zerlegen mit folgenden Halbwertszeiten: 1,1 Min., 10 Min., 2,6 Stdn. und 18 Stdn. Die kurze Halbwertszeit gehört zu Fluor mit der Masse 17, das aus dem oberflächlich immer vorhandenen Sauerstoff durch $O^{16}(d,n)F^{17}$ entsteht. Die 10-Min.-Halbwertszeit ist die hier besonders interessierende aus $C^{12}(d,n)N^{13}$. Die 2,6 Stdn.-Aktivität entsteht entweder aus Silicium durch $Si^{30}(d,p)Si^{31}$, oder aus Mangan durch $Mn^{55}(d,p)Mn^{56}$; welcher von beiden Prozessen vorliegt, wurde nicht festgestellt. Die an sich auch mögliche Bildung von Mn^{56} aus $Fe^{58}(d,\alpha)Mn^{56}$ kommt bei der Seltenheit von Fe^{58} (0,3%) aus Intensitätsgründen nicht in Frage. Die 18-Stdn.-Aktivität gehört zu einem aus dem Eisen entstehenden Kobalt, $Fe^{54}(d,n)Co^{55}$. Ihr Abfall konnte bei der Bestrahlung mit 6 MeV über mehr als 100 Stdn. verfolgt werden; bei 4 MeV war ihre Intensität rund 20-mal schwächer, aber auch da war sie über 50 Stdn. sicher zu beobachten. Ihre Intensität wird daher zweckmäßig als Eichmarke für die Bestrahlungsintensität verwendet.

Man sieht aus den beiden Kurven, daß das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Aktivitäten sehr stark von der Deuteronenenergie abhängt. Das Verhältnis der Anfangsaktivitäten ist, bei gleicher Bestrahlungsdauer von 10 Min., für 4 MeV : 2000 : 72 : 1,25 : 1, für 6 MeV : 3800 : 11 : 0,43 : 1. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß sich die aus Kohlenstoff entstehende Aktivität bei der niedrigeren Deuteronenenergie sehr viel deutlicher aus den anderen Aktivitäten heraushebt. Die günstigste Deuteronenenergie wird die sein, bei der die 18-Stdn.-Aktivität eben noch gut meßbar ist, sie dürfte wenig unterhalb 4 MeV liegen. Die Eindringtiefe ist dann mit rund 30 μ noch groß genug, daß oberflächliche geringe Verunreinigungen nicht mehr allzusehr stören. Bei dieser Eindringtiefe entspricht die Wirkung einer monomolekularen Schicht oberflächlicher Verunreinigung etwa der von $^1/_{1000}$% Kohlenstoffgehalt. Aus den beiden Kurven in den Abb. 3 und 4 sieht man auch, wie wichtig es ist, bei quantitativen Analysen darauf zu achten, daß die zur Anwendung kommende Teilchenenergie bei allen Bestrahlungen die gleiche ist. Schon die Energiedifferenzen zwischen der Innenseite und der Außenseite des breiten austretenden Strahls eines Zyklotrons genügen, um ganz erhebliche Fehler zu verursachen.

Der Nachweis des Kohlenstoffs in Eisen ist ein Beispiel für die Möglichkeit, durch Ausnutzung sehr verschieden großer Wirkungsquerschnitte eine geringe Beimengung in einer Probe nachzuweisen. Wie oben schon erwähnt, kann man auch starke Unterschiede in den Halbwertszeiten der

entstehenden Aktivitäten zur Analyse ausnutzen. Ein Beispiel für dieses Verfahren bietet der Nachweis von Verunreinigungen, insbesondere von Silicium, in Aluminium. Aus Aluminium selbst entsteht durch Deuteronenbestrahlung nur ein einziger aktiver Körper, mit einer Halbwertszeit von 2,3 Min. durch den Prozeß $Al^{27}(d,p)Al^{28}$. Diese Aktivität ist zunächst außerordentlich stark, unsere Messungen zeigten im allgemeinen etwa $^1/_2$ Stde. lang einen reinen 2,3-Min.-Abfall. Aber nach spätestens 45 Min. ist diese Aktivität völlig

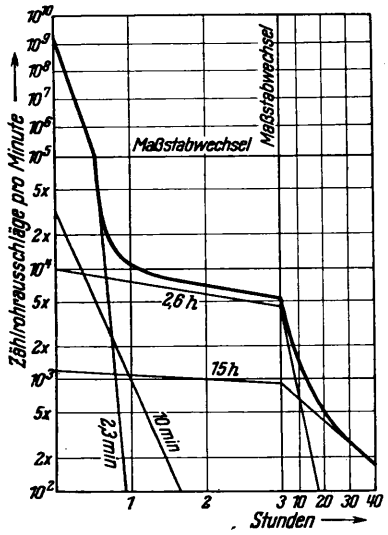


Abb. 4. Abfall der Aktivität einer mit 6-MeV-Deuteronen bestrahlten Aluminiumprobe. Während der ersten Stunden wurde mit einer Ionisationskammer gemessen und die erhaltenen Werte auf Zählrohranschläge umgerechnet.

abgeklungen und es können jetzt die um Größenordnungen schwächeren Aktivitäten, die von Verunreinigungen herstammen, gemessen werden. Abb. 4 zeigt ein Beispiel für eine derartige Abfallkurve. Die Aktivität wurde in einer Aluminiumfolie von 1×5 cm² und 100 μ Dicke durch eine 3 Min. lange Bestrahlung mit Deuteronen von 6 MeV Energie erzeugt.

Nach dem Abfall der Aluminiumaktivität tritt eine verhältnismäßig starke Aktivität von 10 Min. Halbwertszeit in Erscheinung, die entweder aus einer Kohlenstoffbeimengung durch $C^{12}(d,n)N^{13}$ oder aus Magnesium durch $Mg^{26}(d,p)Mg^{27}$ entstanden ist. Welcher Teil dem einen und welcher dem andern Prozeß zuzuordnen ist, wäre verhältnismäßig leicht festzustellen, da N^{13} ein Positronenstrahler, Mg^{27} ein Elektronenstrahler ist; man braucht nur mit Hilfe eines Magnetfeldes das Verhältnis der beiden Anteile zu bestimmen. Nach dem Abklingen der 10-Min.-Aktivität kommt eine Strahlung mit 2,6 Stdn. Halbwertszeit zum Vorschein, die im wesentlichen von Silicium herkommt, durch $Si^{30}(d,p)Si^{31}$. Nur bei sehr starkem Mangangehalt könnte auch eine durch $Mn^{55}(d,p)Mn^{56}$ entstehende Manganaktivität von gleicher Halbwertszeit mitwirken. Auch diese beiden Anteile lassen sich jedoch trennen, wenn man zwei Bestrahlungen vornimmt, eine bei 6 MeV und eine etwa bei 4 MeV, da der Wirkungsquerschnitt für die Manganaktivität in diesem Bereich mit der Energie wesentlich stärker ansteigt als der für die Siliciumaktivität. Der nach dem Abklingen der Siliciumaktivität übrigbleibende Abfall mit etwa 15 Stdn. Halbwertszeit gehört zu Natrium. Die Aktivität kann entweder durch $Mg^{26}(d,\alpha)Na^{24}$ oder durch $Na^{23}(d,p)Na^{24}$ entstanden sein. Auch hier könnte man eine Entscheidung treffen, nachdem man durch Beobachtung des Elektronenanteils der 10-Min.-Strahlung den Magnesiumgehalt bestimmt hat. Zunächst bestand der Verdacht, die Natriumaktivität könnte durch die immer in gewisser Menge im Zyklotron gebildeten schnellen Neutronen direkt aus dem Aluminium entstanden sein gemäß der Reaktion $Al^{27}(n,\alpha)Na^{24}$. Diese Möglichkeit konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß wir zunächst nur die wirklich von Deuteronen getroffene Aluminiumfläche von etwa 0,5 cm² auf das Zählrohr einwirken ließen und dann das ganze Aluminiumblech von 5 cm². Die Zahl der Zählrohrausschläge wurde dadurch nicht heraufgesetzt. Eine durch Neutronen entstandene Aktivität hätte über das ganze Blech verteilt sein müssen, da die Neutronendichte im Bereich des bestrahlten Blechs überall gleich ist, die Aktivität hätte in diesem Fall um einen Faktor 10 steigen müssen. Falls die 15-Stdn.-Aktivität aus Magnesium entsteht, muß die Sättigungsintensität der 10-Min.-Aktivität wenigstens 12-mal größer sein, da die Ausbeute der (d,p)-Reaktion zu der der (d,α)-Reaktion nach Messungen von Bothe bei 6 MeV für Magnesium um diesen Faktor größer ist[5]. Tatsächlich waren bei den von uns bestimmten Aluminiumproben die Sättigungsintensitäten für beide Halbwertszeiten von der gleichen Größenordnung, was beweist, daß der größte Teil der 15-Stdn.-Aktivität aus Natrium entstanden ist. In

[5] W. Bothe, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. [1946].

der als Beispiel in Abb. 4 gebrachten Abfallkurve sind die Anfangsaktivitäten der vier wesentlichen Komponenten 2,3 Min. = $1{,}7 \times 10^9$ Zählrohrausschläge/Min., 10 Min. = 35000; 2,6 Stdn. = 10000; 15 Stdn. = 1200. Nimmt man an, daß die Wirkungsquerschnitte für den (d,p)-Prozeß bei 6 MeV für Aluminium, Magnesium und Natrium gleich sind und daß die Ausbeuten im Zählrohr für die verschiedenen hier in Frage kommenden Betastrahlungen gleich sind — Annahmen, die sicher nicht grob falsch sind —, so erhält man aus der Abfallkurve folgende Werte für den Silicium- und den Natriumgehalt der Probe: Silicium 0,37 %, Natrium 0,008 %. Der Abfall der Natriumaktivität konnte 4 Halbwertszeiten lang beobachtet werden. es erscheint daher möglich, Mengen von nur $^1/_{1000}$ % Natrium in Aluminium noch nachzuweisen. Wie weit man mit dem Siliciumnachweis herunterkommt, hängt davon ab, welche weiteren Verunreinigungen in der Probe enthalten sind.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung VIII. Rektifikation von H_2—HD—D_2-Gemischen zur Gewinnung von Deuteriumhydrid, Deuterium und schwerem Wasser

Von KLAUS CLUSIUS[1] und KURT STARKE[2]

(Z. Naturforschg. 4a, 549—559 [1949]; eingegangen am 29. März 1949)

Walther Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Betrieb von Kernenergiemaschinen erfordert u. a. ein geeignetes Bremsmittel für Neutronen, z. B. schweres Wasser. Stellt man es elektrolytisch dar, so werden mindestens 120 kWh für 1 g D_2O verbraucht. Daher wird der Vorschlag gemacht, in einem Rieselturm mit flüssigem deuteriumfreien Wasserstoff aus kaltem Wasserstoffgas 90 bis 95% des in ihm enthaltenen Deuteriumhydrids auszuwaschen und durch Rektifikation anzureichern. Stellt man dann das Gleichgewicht

$$2\,HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 + 155\ cal$$

ein, so läßt sich durch fortgesetzte Rektifikation schließlich reines Deuterium abtrennen, während das Restgas weiter auf HD verarbeitet wird u. s. f.

Zunächst werden die binären Siedediagramme für H_2—HD-, HD—D_2- und H_2—D_2-Gemische aus den Dampfdruckkurven mittels des Raoultschen Gesetzes für 760 mm Druck entwickelt. In gleicher Weise läßt sich das für den Endprozeß maßgebende ternäre Siedediagramm ableiten. Die Verbesserung des Trennfaktors durch Übergang vom eingefrorenen Hochtemperaturgleichgewicht zum idealen Gleichgewichtsgemisch bei tiefen Temperaturen wird berechnet und diskutiert.

Darauf werden Rektifikationsversuche mit H_2—HD—D_2-Gemischen in einer gläsernen Wendelsäule, die etwa 5 theoretischen Böden entspricht, beschrieben. Es gelingt ohne weiteres, H_2 mit dem Molgewicht 2,027 (theor. 2,016), HD mit dem Molgewicht 3,030 (theor. 3,023) und D_2 mit dem Molgewicht 3,998 (theor. 4,029) abzuscheiden. Abschließend wird eine Anordnung zur technischen D_2-Gewinnung nach dem eingangs erörterten Verfahren angegeben. Dabei stellt sich heraus, daß eine Senkung des Energieverbrauchs auf etwa den 25. Teil durch den Tieftemperaturprozeß gegenüber der Elektrolyse möglich ist.

1. Die von Otto Hahn entdeckte Uranspaltung kann zur Energieerzeugung nutzbar gemacht werden, wenn ein geeignetes Bremsmittel für Neutronen, z. B. reiner Graphit oder schweres Wasser, verfügbar ist. Damit trat etwa 1940 an die physikalischen Chemiker die Aufgabe heran, die Methoden zur Gewinnung von schwerem Wasser zu überprüfen. Hatte man es früher grammweise, vielleicht auch literweise bereitet, so erforderte die Entwicklung von Kernenergiemaschinen die tonnenweise Herstellung dieser kostbaren Flüssigkeit, ein Gedanke, der noch vor 10 Jahren reichlich phantastisch erschien, seitdem aber längst verwirklicht wurde.

Damals gewann man schweres Wasser ausschließlich durch Elektrolyse. Der Stromverbrauch ist bei diesem Verfahren außerordentlich

[1] Universität Zürich, Rämistr. 76.
[2] McMaster University, Department of Chemistry, Hamilton, Canada.

der als Beispiel in Abb. 4 gebrachten Abfallkurve sind die Anfangsaktivitäten der vier wesentlichen Komponenten 2,3 Min. = $1{,}7 \times 10^9$ Zählrohrausschläge/Min., 10 Min. = 35000; 2,6 Stdn. = 10000; 15 Stdn. = 1200. Nimmt man an, daß die Wirkungsquerschnitte für den (d,p)-Prozeß bei 6 MeV für Aluminium, Magnesium und Natrium gleich sind und daß die Ausbeuten im Zählrohr für die verschiedenen hier in Frage kommenden Betastrahlungen gleich sind — Annahmen, die sicher nicht grob falsch sind —, so erhält man aus der Abfallkurve folgende Werte für den Silicium- und den Natriumgehalt der Probe: Silicium 0,37 %, Natrium 0,008 %. Der Abfall der Natriumaktivität konnte 4 Halbwertszeiten lang beobachtet werden. es erscheint daher möglich, Mengen von nur $^1/_{1000}$ % Natrium in Aluminium noch nachzuweisen. Wie weit man mit dem Siliciumnachweis herunterkommt, hängt davon ab, welche weiteren Verunreinigungen in der Probe enthalten sind.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung VIII. Rektifikation von H_2—HD—D_2-Gemischen zur Gewinnung von Deuteriumhydrid, Deuterium und schwerem Wasser

Von KLAUS CLUSIUS[1] und KURT STARKE[2]

(Z. Naturforschg. 4a, 549—559 [1949]; eingegangen am 29. März 1949)

Walther Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Betrieb von Kernenergiemaschinen erfordert u. a. ein geeignetes Bremsmittel für Neutronen, z. B. schweres Wasser. Stellt man es elektrolytisch dar, so werden mindestens 120 kWh für 1 g D_2O verbraucht. Daher wird der Vorschlag gemacht, in einem Rieselturm mit flüssigem deuteriumfreien Wasserstoff aus kaltem Wasserstoffgas 90 bis 95% des in ihm enthaltenen Deuteriumhydrids auszuwaschen und durch Rektifikation anzureichern. Stellt man dann das Gleichgewicht

$$2\,HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 + 155\ cal$$

ein, so läßt sich durch fortgesetzte Rektifikation schließlich reines Deuterium abtrennen, während das Restgas weiter auf HD verarbeitet wird u. s. f.

Zunächst werden die binären Siedediagramme für H_2—HD-, HD—D_2- und H_2—D_2-Gemische aus den Dampfdruckkurven mittels des Raoultschen Gesetzes für 760 mm Druck entwickelt. In gleicher Weise läßt sich das für den Endprozeß maßgebende ternäre Siedediagramm ableiten. Die Verbesserung des Trennfaktors durch Übergang vom eingefrorenen Hochtemperaturgleichgewicht zum idealen Gleichgewichtsgemisch bei tiefen Temperaturen wird berechnet und diskutiert.

Darauf werden Rektifikationsversuche mit H_2—HD—D_2-Gemischen in einer gläsernen Wendelsäule, die etwa 5 theoretischen Böden entspricht, beschrieben. Es gelingt ohne weiteres, H_2 mit dem Molgewicht 2,027 (theor. 2,016), HD mit dem Molgewicht 3,030 (theor. 3,023) und D_2 mit dem Molgewicht 3,998 (theor. 4,029) abzuscheiden. Abschließend wird eine Anordnung zur technischen D_2-Gewinnung nach dem eingangs erörterten Verfahren angegeben. Dabei stellt sich heraus, daß eine Senkung des Energieverbrauchs auf etwa den 25. Teil durch den Tieftemperaturprozeß gegenüber der Elektrolyse möglich ist.

1. Die von Otto Hahn entdeckte Uranspaltung kann zur Energieerzeugung nutzbar gemacht werden, wenn ein geeignetes Bremsmittel für Neutronen, z. B. reiner Graphit oder schweres Wasser, verfügbar ist. Damit trat etwa 1940 an die physikalischen Chemiker die Aufgabe heran, die Methoden zur Gewinnung von schwerem Wasser zu überprüfen. Hatte man es früher grammweise, vielleicht auch literweise bereitet, so erforderte die Entwicklung von Kernenergiemaschinen die tonnenweise Herstellung dieser kostbaren Flüssigkeit, ein Gedanke, der noch vor 10 Jahren reichlich phantastisch erschien, seitdem aber längst verwirklicht wurde.

Damals gewann man schweres Wasser ausschließlich durch Elektrolyse. Der Stromverbrauch ist bei diesem Verfahren außerordentlich

[1] Universität Zürich, Rämistr. 76.
[2] McMaster University, Department of Chemistry, Hamilton, Canada.

groß. Elektrolysiert man 1 cbm gewöhnliches Wasser auf 10 ccm ein, so besteht bei einem Trennfaktor von 5 der Rest zu 98% aus D_2O, wobei mehr als 10^4 kWh aufzuwenden sind. Gewinnt man den im fortgeschrittenen Stadium der Elektrolyse anfallenden deuteriumhaltigen Wasserstoff durch Verbrennen zurück, so läßt sich 1 g reines D_2O mit einem Energieverbrauch von 120 bis 150 kWh herstellen. Eine weitere Energiesenkung ist durch rein elektrolytische Verfahren kaum möglich, sondern erfordert die Heranziehung chemischer Austauschprozesse, mit denen die Elektrolyse vorteilhaft gekoppelt wird. Überraschend ist die Tatsache, daß trotz des hohen Trennfaktors bei der Elektrolyse nur 6 bis 8% von den 160 g D_2O rein abgeschieden werden, die in 1 cbm gewöhnlichen Wassers enthalten sind. Der überwiegende Teil geht zu Beginn der Elektrolyse verloren, wenn der Gehalt an Deuterium zwar noch klein ist, aber große Mengen wegelektrolysiert werden müssen.

2. Unter diesen Umständen haben wir uns gefragt, ob man nicht schweres Wasser aus dem großtechnisch in riesigem Maßstab anfallenden reinen Wasserstoff auf ganz anderem Wege gewinnen kann. Als ein Fingerzeig konnte die von G. Claude entwickelte Abtrennung von Krypton und Xenon aus der Luft dienen, durch die deren Preis um nahezu 4 Zehnerpotenzen gesenkt wurde. Claude bläst auf den Taupunkt abgekühlte trokkene Luft unten in einen Turm ein, der von oben mit flüssiger Luft berieselt wird. Die aufsteigende Luft gibt die schweren Edelgase wegen ihres viel kleineren Dampfdrucks an die flüssige Luft ab, aus der sie dann durch Rektifikation abgetrennt werden.

Entsprechend muß auf den Taupunkt abgekühlter, gewöhnlicher Wasserstoff, der auf 3500 Molekeln H_2 1 Molekel HD enthält, in einem mit flüssigem, deuteriumfreien Wasserstoff berieselten Turm seinen HD-Gehalt weitgehend abgeben und durch Rektifikation des im Sumpf sich ansammelnden Kondensats Deuteriumhydrid liefern. Dieses wird katalytisch auf ein H_2-HD-D_2-Gemisch verarbeitet und reines Deuterium herausfraktioniert. Ein solches Verfahren sollte in einem Schritt 90—95% des vorhandenen Deuteriums im gewöhnlichen Wasserstoff erfassen und in einem kontinuierlichen Prozeß reines Deuterium bzw. schweres Wasser liefern. Weiter ist das Verfahren äußerst anpassungsfähig gegenüber großen Schwankungen der Ausgangskonzentration an Deuterium, wodurch es zur Aufbereitung technischer Elektrolyse-Konzentrate und zur Reinigung von schwerem Wasser, das mit leichtem verunreinigt worden ist, Bedeutung erhält.

Gegenüber den Verhältnissen bei Krypton und Xenon, die in der Luft nur zu $1{,}2 \cdot 10^{-4}$% vorhanden sind, ist die Ausgangskonzentration an Deuteriumhydrid im gewöhnlichen Wasserstoff mit $2.8 \cdot 10^{-2}$% etwa 230-mal größer. Dagegen ist der viel kleinere Dampfdruckunterschied zwischen HD und H_2 sowie die in großem Maßstab bisher noch nicht angewandte, enorm tiefe Arbeitstemperatur von $-252\,^\circ$C ungünstiger. Doch dürfte die moderne Kältetechnik auf Grund ihrer 50-jährigen Erfahrung und im Hinblick auf das großartig gesteckte Ziel durchaus in der Lage sein, das ungewöhnliche Problem zu meistern.

Theorie der Siedediagramme

1. Einen Einblick in die Trenneffekte bei der fraktionierten Destillation von Isotopengemischen gewährt das Siedediagramm. Es kann für Isotope ebenso abgeleitet werden wie für Gemische chemischer Verbindungen, wenn die Komponenten unterschiedliche Siedepunkte aufweisen und die Dampfdruckkurven bekannt sind. Eine Voraussetzung für die Berechnung bildet die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes; d. h. die Annahme, daß sich das betreffende Flüssigkeitsgemisch wie eine ideale Lösung verhält. Dies trifft zu, wenn die reinen Komponenten große physikalische Ähnlichkeit aufweisen und Assoziationen und Solvatationen in der Flüssigkeit fehlen. Gerade bei Gemischen isotoper Gase ist nach den bisherigen Erfahrungen das Raoultsche Gesetz gut erfüllt.

Beim Wasserstoff liegt ein System mit 5 Komponenten vor, da von den drei Molekülsorten H_2, HD und D_2 die gleichkernigen noch Ortho- und Paramodifikationen bilden. Doch ist deren Dampfdruckunterschied untereinander klein gegenüber dem Dampfdruckunterschied zwischen Molekeln verschiedener Masse. Sehen wir daher im folgenden von der Anwesenheit der Ortho- und Paramodifikationen ab, so handelt es sich nur noch um ein ternäres System. Für die Dampfdrucke von H_2 und D_2 benutzen wir die Werte für die Hochtemperaturmischungen ($^3/_4$ Ortho-H_2 und $^1/_4$ Para-H_2 bzw. $^2/_3$ Ortho-D_2 und $^1/_3$ Para-D_2), die bei Abwesenheit von Katalysatoren bei tiefen Temperaturen im eingefrorenen Zustand vorliegen. Dieses

Vorgehen ist um so eher zulässig, als bei einer kontinuierlichen Rektifikation die Verweilzeit der einzelnen Molekel in der Trennvorrichtung stets klein gegenüber der paramagnetischen Umwandlungsgeschwindigkeit sein wird.

Das Gleichgewicht

$$2\,HD \rightleftarrows H_2 + D_2 + 155\,cal$$

ist bei 20° abs gleichfalls eingefroren, so daß die drei Gase voneinander unabhängige Komponenten

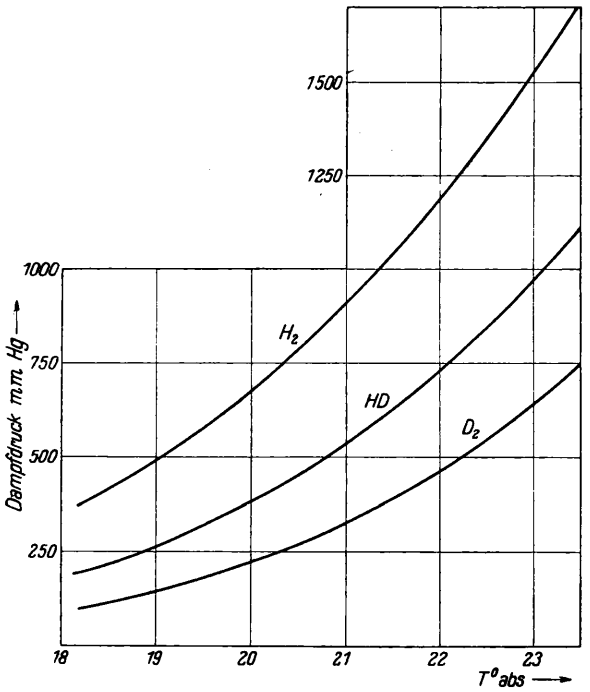


Abb. 1. Verlauf der Dampfdrucke der Gase H_2, HD und D_2.

darstellen. Für diesen Fall leiten wir zunächst das Siedediagramm ab.

2. Eingefrorene Gemische. Es seien

α, β, γ die Molenbrüche der Komponenten H_2, HD, D_2 in der flüssigen Phase.

α', β', γ' die entsprechenden Molenbrüche in der Gasphase.

$\pi_\alpha, \pi_\beta, \pi_\gamma$ die Dampfdrucke der reinen Komponenten,

$p_\alpha, p_\beta, p_\gamma$ die Partialdrucke der Komponenten über dem Kondensat.

P der Gesamtdruck im Dampfraum.

Es ist dann

$$p_\alpha + p_\beta + p_\gamma = P, \qquad (1)$$

ferner nach dem Raoultschen Gesetz

$$p_\alpha = \alpha\,\pi_\alpha;\ p_\beta = \beta\,\pi_\beta;\ p_\gamma = \gamma\,\pi_\gamma. \qquad (2)$$

Für die Gasphase gilt weiter

$$p_\alpha = \alpha' P;\ p_\beta = \beta' P;\ p_\gamma = \gamma' P, \qquad (3)$$

und endlich ist definitionsgemäß

$$\alpha + \beta + \gamma = \alpha' + \beta' + \gamma' = 1. \qquad (4)$$

Nach (4) ist die Zusammensetzung der Phasen durch die Molenbrüche zweier Komponenten bestimmt. Aus den drei Gleichungen (1), (2), (4) folgt für die Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase vom Destillationsdruck P und vom Dampfdruck der reinen Komponenten (und damit von der Temperatur)

$$\alpha(\pi_\alpha - \pi_\gamma) + \beta(\pi_\beta - \pi_\gamma) + \pi_\gamma = P. \qquad (5)$$

Die entsprechende Gleichung für die Gasphase läßt sich daraus durch Einsetzen von α' und β' gewinnen bzw. die Zusammensetzung der Gasphase aus dem Molenbruch der Flüssigkeit berechnen, denn nach (2) und (3) ist

$$\alpha' = \frac{\pi_\alpha}{P}\alpha;\ \beta' = \frac{\pi_\beta}{P}\beta,\ \gamma' = 1 - \alpha' - \beta'. \qquad (6)$$

Die Werte $\pi_\alpha, \pi_\beta, \pi_\gamma$ für die Dampfdrucke der reinen Komponenten wurden Dampfdruckkurven entnommen (Abb. 1), zu deren Berechnung die empirischen Formeln dienten, die Scott, Brickwedde, Urey und Wahl[3] für H_2 und D_2 und Brickwedde und Scott[4] für HD angegeben haben.

$$H_2:\ \log \pi_\alpha = 4{,}6633 - \frac{44{,}729}{T} + 0{,}02023\,T,$$

$$HD:\ \log \pi_\beta = 5{,}04964 - \frac{55{,}2495}{T} + 0{,}01479\,T,$$

$$D_2:\ \log \pi_\gamma = 4{,}7459 - \frac{58{,}5951}{T} + 0{,}02650\,T.$$

Die Messungen, die diesen Gleichungen zugrunde liegen, reichen nur bis etwa 20,4° K, so daß alle Drucke, die höheren Temperaturen entsprechen, Extrapolationen darstellen. Jedoch dürften diese mit den wahren Werten nahe übereinstimmen.

[3] R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey u. M. H. Wahl, J. chem. Physics **2**, 454 [1934].

[4] F. G. Brickwedde u. R. B. Scott, Physic. Rev. **55**, 672 [1939].

Mit der Beziehung (5) wurden nun die Gleichgewichtskurven bei konstantem Druck berechnet. Sie geben die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase in Abhängigkeit von der Siedetemperatur des Gemisches bei einem Siededruck von 760 mm Hg wieder.

3. Binäre Siedediagramme. Zuerst wurden die Siedediagramme für je zwei der drei Komponenten bestimmt, also für H_2-HD, H_2-D_2 und HD-D_2. Die Formel für binäre Gemische ergibt sich sofort aus der für das ternäre Gemisch abgeleiteten Beziehung (5). Für H_2-HD z. B. wird $\gamma = 0$ und $\beta = 1 - \alpha$. Es ist dann

$$a = \frac{P - \pi_\beta}{\pi_\alpha - \pi_\beta} \text{ usw.;} \qquad (7)$$

α' erhält man aus α wieder nach (6). Für die übrigen Gemische verfährt man entsprechend.

Abb. 2 zeigt die erhaltenen Kurven. Aufgetragen sind die Molprozente der leichter flüchtigen Komponente in Abhängigkeit von der Siedetemperatur. Die Punkte auf der ausgezogenen Linie liefern die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die entsprechenden der gestrichelten Linie bei gleicher Temperatur die Zusammensetzung des Dampfes. Die größten Konzentrationsunterschiede zwischen Flüssigkeit und Dampf treten bei dem Gemisch H_2-D_2 auf, wie schon aus der maximalen Differenz der Siedetemperaturen zu schließen war. Für die Rektifikation des gewöhnlichen Wasserstoffs, in dem praktisch alles Deuterium als HD vorliegt und die anwesende Menge an D_2 vernachlässigbar klein ist, muß das Diagramm H_2-HD herangezogen werden.

Für dieses System haben wir noch das Siedediagramm bei einem Druck von 380 mm Hg berechnet. Es ergibt sich eine kleine Erhöhung der Konzentrationsunterschiede zwischen Flüssigkeit und Dampf gegenüber Atmosphärendruck. Die Verbreiterung der Siedelinse ist aber so geringfügig, daß für technische Zwecke eine Rektifikation bei Unterdruck keine Vorteile bietet und die damit verbundene Komplikation der Arbeitsweise nicht gerechtfertigt erscheint.

4. Ternäres Siedediagramm. Ist die anwesende D_2-Menge nicht mehr zu vernachlässigen, so muß das vollständige Diagramm der ternären Mischung benutzt werden, das wir in der üblichen Weise in Dreieckskoordinaten angeben (Abb. 3). Auf den Dreiecksseiten sind die Zusammensetzungen je zweier Komponenten aufgetragen, auf ihnen liegen alle Punkte für α oder β oder $\gamma = 0$. Jeder beliebigen anderen Zusammensetzung entsprechen Punkte im Inneren des Dreiecks. Die auf den Seiten des Dreiecks liegenden Punkte, die nach Gl. (7) bzw. den analogen für β und γ geltenden berechnet werden können, sind mit denen der Abb. 2 identisch. Verbindet man

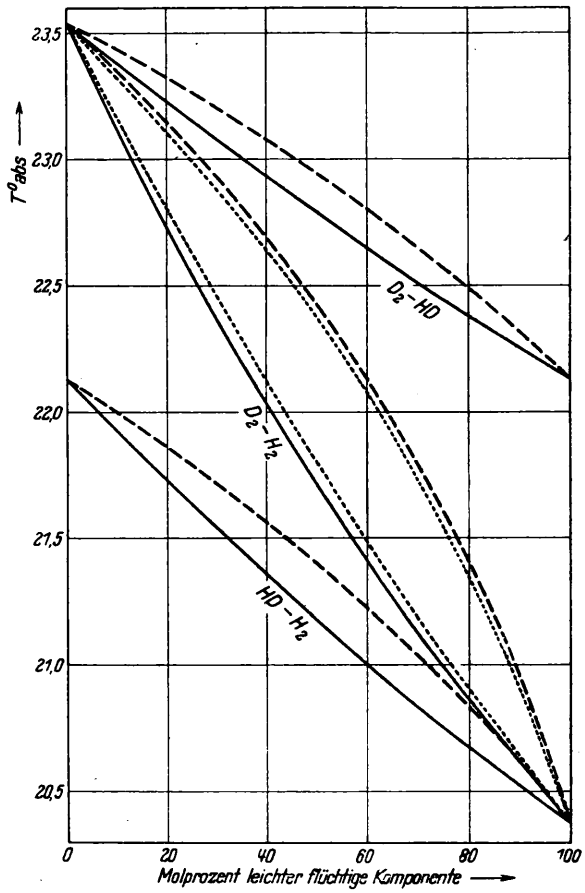


Abb. 2. Binäre Siedelinsen für D_2-HD, D_2-H_2 und HD-H_2-Gemische bei 760 mm Hg Druck; die Liquidus-Kurve ist ausgezogen, die Dampfkurve gestrichelt. Die punktierte Kurve innerhalb der D_2-H_2-Linse bezieht sich auf den Fall, daß sich das Gleichgewicht $2\,HD \rightleftarrows H_2 + D_2$ in der Flüssigkeit und im Dampf spontan einstellt.

je zwei zur gleichen Temperatur und zur gleichen Phase gehörende Punkte, so ergibt sich der geometrische Ort aller Flüssigkeitszusammensetzungen, die die gleiche Siedetemperatur besitzen (ausgezogene Geraden) und der geometrische Ort für die entsprechende Zusammensetzung der Gasphase (gestrichelte Geraden).

Jedem Punkte auf einer Flüssigkeitsisotherme entspricht ein Punkt auf einer zur gleichen Tem-

peratur gehörenden Isotherme für die Gasphase, der durch Beziehung (6) gegeben ist. Dem mit dem letzteren zusammenfallenden Punkt einer weiteren Flüssigkeitsisotherme ist wiederum ein Punkt einer Isotherme für die Gasphase mit einer zweiten von der ersten verschiedenen Temperatur zugeordnet und so fort. Die Verbindungslinie aller dieser Punkte stellt die Destillationslinie dar, die angibt, wie sich die Bestandteile des

keitszusammensetzung von 30% H_2, 30% HD und 40% D_2 bei 760 mm Hg eine Temperatur von 22° K und eine Zusammensetzung des Dampfes von 47% H_2, 29% HD und 24% D_2. Während also das flüssige Gemisch durchschnittlich 55% Deuterium enthält, sind im Dampf nur noch 38,5% vorhanden.

Eine Komponente in der Flüssigkeit, deren Konzentration sehr klein gegen die der beiden

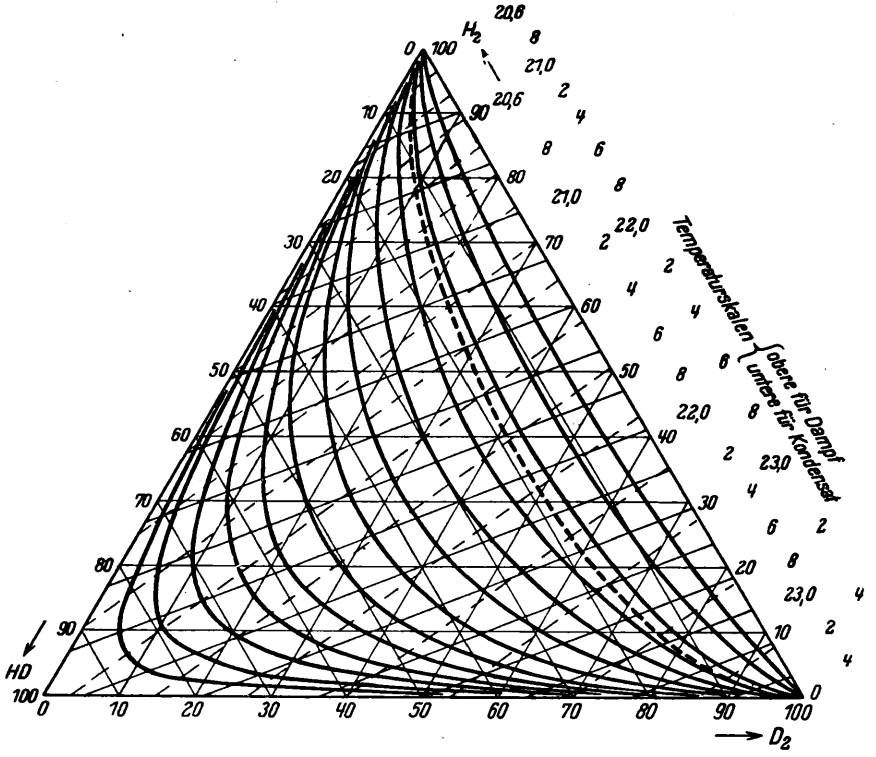


Abb. 3. Ternäres Siedediagramm für H_2-HD-D_2-Gemische bei 760 mm Druck. Die ausgezogenen, nach der H_2-D_2-Seite weisenden Geraden sind zum Kondensat gehörende Isothermen, die gestrichelten Geraden sind Dampfisothermen. Die Kurven sind Siedelinien des eingefrorenen ternären Gemisches. Die gestrichelte Kurve ist die Siedelinie für das Gleichgewichtsgemisch $2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$.

Dampfes gegenüber denen der Flüssigkeit ändern. Es sind beliebig viele Destillationslinien denkbar, und in Abb. 3 ist eine Anzahl von ihnen eingezeichnet. Sie bilden eine Kurvenschar, deren konvexe Seite nach der HD-Ecke zeigt. Wird für eine Flüssigkeitszusammensetzung die des über ihr befindlichen Dampfes gesucht, so bestimmt man zunächst die durch sie gehende Destillationslinie und die Temperatur ihrer Flüssigkeitsisotherme. Die Dampfzusammensetzung ist dann durch den Schnittpunkt der Destillationslinie mit der Isothermen für die Gasphase bei der ermittelten Temperatur gegeben. So entspricht z. B. der Flüssig-

anderen Bestandteile ist, darf vernachlässigt werden. Statt der ungenauen Ablesung am Rande des Diagramms von Abb. 3 können dann die Werte besser in den Diagrammen Abb. 2 ermittelt werden.

5. Das Gleichgewichtsgemisch $2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$. Wie schon erwähnt, ist das Gleichgewicht zwischen H_2, HD und D_2 bei den Temperaturen der Rektifikation eingefroren; für diesen Fall gelten die bisherigen Ableitungen. Im folgenden wird nun noch die Rechnung unter der Voraussetzung durchgeführt, daß das Gleichgewicht sich während der fraktionierten Destillation spontan einstellt, wie es z. B. bei Gemischen

aus leichtem und schwerem Wasser nach

$$2\,HDO \rightleftharpoons H_2O + D_2O$$

immer geschieht. Es soll dadurch ein Überblick ermöglicht werden, wieviel bessere Trenneffekte unter solchen Bedingungen zu erwarten sind.

Außer den Beziehungen (1) bis (4) ist bei laufender Einstellung des Gleichgewichts noch die weitere

$$\frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]} = K = \frac{\beta^2}{\alpha\,\gamma} \qquad (8)$$

vorhanden. Die Gleichgewichtskonstante ist durch

$$\log K = -\frac{155}{4{,}57\,T} + 0{,}6276 \qquad (9)$$

gegeben[5]. Danach wird bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht HD zugunsten der Bildung von H_2 und D_2 aufgebraucht, was für den Trenneffekt günstig sein muß. Aus (8) und (4) folgt

$$\beta = \sqrt{K\alpha\left(1-\alpha+\frac{K\alpha}{4}\right)} - \frac{K\alpha}{2} \qquad (10)$$

als einzige positive Wurzel, die kleiner als 1 ist. Durch die Beziehung (8) bzw. (10) ist die Zusammensetzung der Phasen schon durch den Molenbruch nur einer Komponente bestimmt. Man erhält die entspr. Gleichung durch Einsetzen von (10) in (5). Sie hat die Form

$$\alpha = \frac{a}{c} - \sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2 - \frac{b}{c}}\,; \qquad (11)$$

dabei ist

$$a = (\pi_\alpha - \pi_\gamma)\,(P - \pi_\gamma) - \frac{K}{2}\,(\pi_\beta - \pi_\gamma)\,(P - \pi_\beta),$$

$$b = (P - \pi_\gamma)^2,$$

$$c = (\pi_\alpha - \pi_\gamma)^2 - K\,(\pi_\alpha - \pi_\beta)\,(\pi_\beta - \pi_\gamma).$$

β und γ lassen sich aus α durch (10) und (4) bestimmen, die Molenbrüche der Komponenten in der Gasphase wieder durch (6). Die Werte für die im vorliegenden Bereich als temperaturabhängig anzusehende Konstante K wurden der Beziehung (9) entnommen.

Ein gegebenes Verhältnis H : D kann an sich durch beliebig viele verschiedene Gemische von H_2, HD und D_2 vertreten sein, die nicht einen bestimmten Siedepunkt, sondern ein Siedeintervall aufweisen. So kann bei 760 mm Druck und 50 Atomprozent D-Gehalt der Siedepunkt alle Werte zwischen 21.71° (50% H_2, 50% D_2) und 22,13° (100% HD) annehmen. Die möglichen Werte liegen im Diagramm jeweils auf einer Senkrechten auf der Seite H_2-D_2. Die irgendeiner der möglichen Konzentrationen der Flüssigkeit entsprechende Dampfkonzentration ergibt sich, wie erwähnt, aus den Destillationslinien. Im Fall des Gleichgewichts ist jedoch nur ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der drei Komponenten möglich, das durch die Gleichgewichtskonstante festgelegt ist. Dementsprechend ergibt sich nur eine einzige Linie zur Bestimmung der Konzentrationsänderung zwischen Dampf und Flüssigkeit, nämlich die gestrichelte Kurve in Abb. 3. Diese fällt wegen der Temperaturabhängigkeit der Konstanten K mit keiner der Destillationslinien zusammen. Soll für den Gleichgewichtszustand bei einer beliebigen Konzentration der Flüssigkeit die zugehörige Dampfkonzentration ermittelt werden, so fällt man zunächst von dem gegebenen Punkt die Senkrechte auf die Dreieckseite H_2-D_2. Deren Schnittpunkt mit der Gleichgewichtslinie ergibt die Siedetemperatur des Gleichgewichtsgemisches. Die zu dieser Temperatur zugeordnete Dampfkonzentration liest man am Schnittpunkt der entsprechenden Dampfisothermen mit der Gleichgewichtslinie ab.

Aus dem Diagramm ergibt sich, daß für alle Konzentrationen, die in dem größeren der durch die Gleichgewichtslinie abgeschnürten Bereiche liegen, die Rektifikation die günstigsten Ergebnisse bei dauernder Einstellung des Gleichgewichts haben wird. Denn dadurch erhöht sich in dem genannten Bereich die Konzentration von D_2 und H_2 auf Kosten der HD-Konzentration. Um ein Beispiel zu bringen, betrachten wir wiederum eine Mischung, die 50 Atomprozent D enthält. Tab. 1 zeigt das Verhalten für einige ausgezeichnete Fälle.

Der Trennfaktor ist also für das Hochtemperaturgleichgewicht erheblich kleiner als für das Tieftemperaturgleichgewicht. Da bei dem letzteren der D-Gehalt die Zusammensetzung eindeutig festlegt, läßt sich entsprechend der besprochenen Gleichgewichtslinie das Siedeverhalten dieses ternären Gemisches durch eine binäre Siedelinse angeben, was auf Abb. 2 durch die punktierten Kurven geschehen ist.

Praktisch dürfte jedoch ein derartiges Verfahren beträchtliche Schwierigkeiten bereiten. Eine Einstellung des H_2-HD-D_2-Gleichgewichts durch

[5] H. C. Urey u. D. Rittenberg, J. chem. Physics 1, 137 [1933].

Zusammensetzung des Kondensats	Siedetemperatur	Atom-% D im Kondensat	Atom-% D im Gas	D-Trennfaktor = Atom-% D im Kondensat / Atom-% D im Gas
Deuteriumhydrid	22,13°	0,50	0,50	1,00
25 % H_2, 25 % D_2, 50 % HD (Eingefrorenes Hochtemperaturgleichgewicht)	21,93°	0,50	0,37$_8$	1,32
40,5 % H_2, 40,5 % D_2, 19 % HD (Tieftemperaturgleichgewicht für 21,80° abs.)	21,80°	0,50	0,32	1,56
50 % H_2, 50 % D_2, (eingefrorene Mischung)	21,71°	0,50	0,28	1,78

Tab. 1.

Katalysatoren ist zwar bei tiefen Temperaturen möglich, wie Gould, Bleakney und Taylor[6] gezeigt haben. Die Einstellungszeiten sind jedoch bei den bisher verwendeten Katalysatoren recht groß. Außerdem wird dieser Prozeß auch die Ortho-Para-Gleichgewichte katalysieren, womit eine unerwünschte Erhöhung des Energiebedarfs unvermeidlich wird.

Rektifikationsversuche

1. Um die Theorie zu prüfen, mußte gezeigt werden, daß schon wenige ideale Trennböden einer Rektifikationssäule tatsächlich zur Scheidung der drei Wasserstoffsorten H_2, HD und D_2 genügen. Rektifikationsversuche sind mit den Wasserstoffisotopen außer in der klassischen Untersuchung von Urey und Mitarbeitern besonders von Keesom und van Dijk unternommen worden, die sich mit der HD-Anreicherung befaßten und aus gewöhnlichem Wasserstoff eine Fraktion mit 3% HD abtrennten[7]. Unsere Versuche wurden bei konstanter Dephlegmatortemperatur und nicht bei konstantem Gesamtdruck durchgeführt. Wegen der geringen Abhängigkeit der Breite der Siedelinsen vom Druck bedeutet dieser Umstand keine nennenswerte Abweichung von den voranstehenden theoretischen Überlegungen.

Die gläserne Fraktionier-Kolonne (Abb. 4) befand sich in einem Dewar-Gefäß G_H, das durch eine Leidener Kappe gasdicht verschlossen war. Durch diese gingen außer den beiden Zuführungsrohren Z_1 und Z_2 zur Kolonne, die zur Einleitung des zu trennenden H_2-HD-D_2-Gemisches bzw. zur Evakuierung des Vakuummantels dienten, noch das Kabel zur Heizspirale S und ein Rohr, um den flüssigen Wasserstoff ins Kältebad einzufüllen. Ein Ableitungsrohr führte

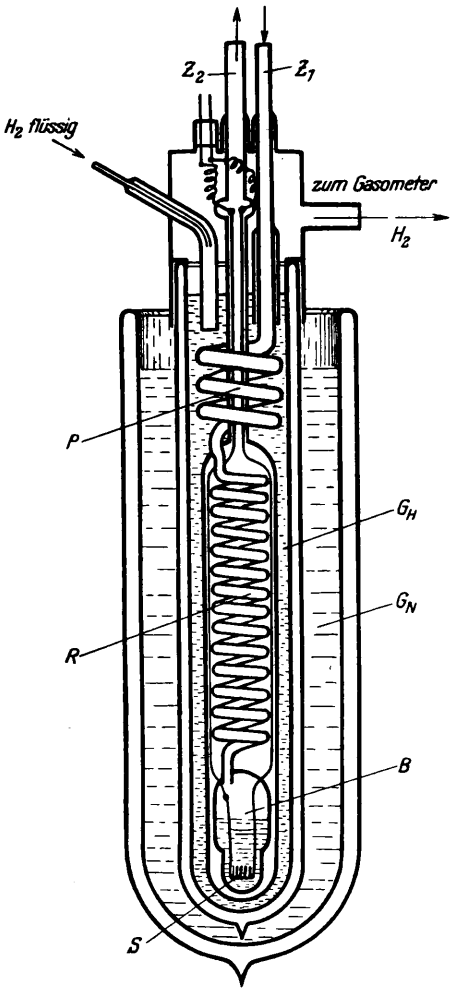


Abb. 4. Glaswendelsäule für die Rektifikation von H_2-HD-D_2-Gemischen.

[6] A. J. Gould, W. Bleakney u. H. S. Taylor, J. chem. Physics **2**, 362 [1934].

[7] H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Physic. Rev. **39**, 164, 864 [1932]; W. H. Keesom, H. van Dijk u. J. Haantjes, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 248 [1933]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leid. 224a; H. van Dijk, Diss. Leiden 1935. Auch Brickwedde und Scott rektifizierten in einer offenbar sehr wirksamen Kolonne reines HD ab; doch war uns nur ihre kurze Mitteilung in Physic. Rev. **55**, 672 [1939], zugänglich.

den verdampften Kühlwasserstoff zum Gasometer der Verflüssigungsanlage zurück. Das Wasserstoffgefäß wurde zur Herabsetzung der Wärmezufuhr in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewar-Gefäß G_N getaucht.

Das zu rektifizierende Gas befand sich flüssig in der Blase B und wurde dort durch elektrische Heizung verdampft. Der Dampf stieg in dem spiraligen Rücklaufrohr R hoch, wurde in der Dephlegmatorspirale P, die von flüssigem Kühlwasserstoff umgeben war, kondensiert und lief durch R zurück. In R fand der Austausch von schwerem und leichtem Wasserstoff zwischen Gas und Kondensat statt, der trotz der tiefen Temperatur rasch vonstatten ging. Die Wasserstoffsorten mit dem größeren Dampfdruck sammelten sich am oberen Dephlegmatorende und wurden dort abgezogen.

2. Zwei der 25 *l* fassenden Vorratskolben K_1. ... K_3 waren mit einer Mischung von H_2, HD und D_2 gefüllt, die durch Einelektrolysieren von 50-proz. schwerem Wasser gewonnen war. Zunächst führten wir den Inhalt des einen Kolbens in die Kolonne über und leiteten die Rektifikation durch Anheizen der Siedespirale ein. Der Dampfdruck wurde am Manometer M_1 laufend verfolgt und in Abhängigkeit von der Zeit notiert. Die Entnahmegeschwindigkeit wurde so geregelt, daß sie zur Erhöhung der Trennschärfe während der Änderung der Dampfdrucke klein gehalten, dagegen zur Beschleunigung des Versuchs bei der Verdampfung der reinen Isotope größer war. Der

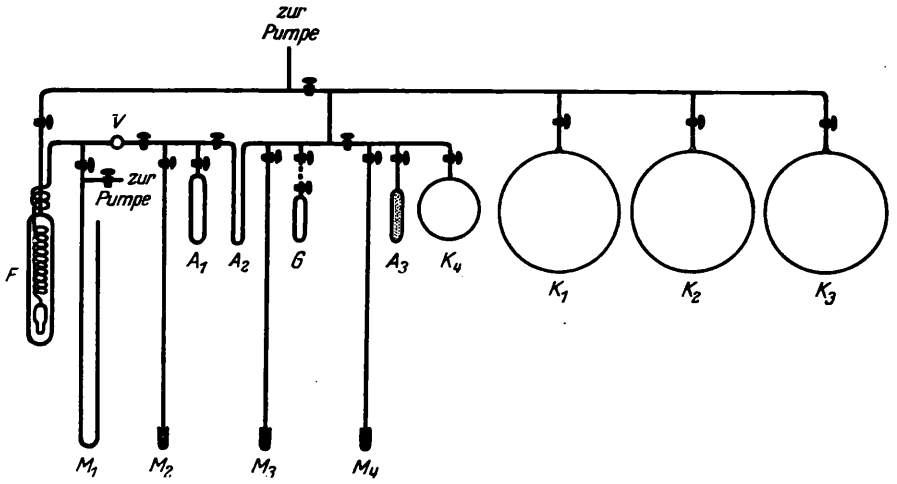


Abb. 5. Anordnung zur Abtrennung von reinem HD und D_2 durch Rektifikation von H_2-HD-D_2-Gemischen.

Den Einbau der Fraktionierkolonne F in die übrige Anordnung zeigt Abb. 5. Mit der Kolonne war das Manometer M_1 unmittelbar verbunden, das zur Ablesung der Dampfdrucke diente und durch eine Pumpleitung gesondert evakuiert werden konnte. Die Geschwindigkeit, mit der das am Kopf der Kolonne angesammelte Gas entweichen durfte, wurde durch ein stopfbüchsenloses, hochvakuumdichtes Ventil V geregelt. Die Kolben K_1 bis K_3 enthielten das H_2-HD-D_2-Gemisch vor dem Versuch, dienten aber auch zur Aufnahme der einzelnen Fraktionen. Aus diesen Vorratskolben wurden die Gase durch Kondensation in A_1 mit bei Unterdruck siedendem Wasserstoff entnommen. Etwaige Verunreinigungen froren während des Einfüllens im U-Rohr A_2 mit flüssigem Wasserstoff aus. Von A_1 wurde der Wasserstoff zunächst unter Überdruck in die Fraktionierkolonne kondensiert. Weiter waren vorgesehen ein Gefäß G zur Entnahme von Gasproben, ein mit Adsorptionskohle gefülltes Rohr A_3 und der Kolben K_4, die zur Adsorption und Aufnahme der in der Apparatur bleibenden H_2-HD-D_2-Reste dienten.

Energieverbrauch wurde aus Spannung und Heizstrom, das Rücklaufverhältnis aus der Tropfgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der Blase abgeschätzt.

3. Es wurde danach getrachtet, aus dem Ausgangsgemisch mit der ungefähren Zusammensetzung von 30% H_2, 40% HD, 30% D_2 zwei Anteile abzutrennen, die möglichst hochprozentig an HD bzw. D_2 waren (siehe die Versuchskurven Abb. 6). Dann wurde jedes dieser beiden Rohgase für sich fein rektifiziert (Abb. 7, Kurven 3 und 4).

Während das Ausgangsgemisch einen Dampfdruck von 550 mm hatte, stieg dieser bei Beginn der Rektifikation rasch auf den für H_2 zu erwartenden Wert (Abb. 6), ein Zeichen, daß tatsächlich praktisch reiner H_2 am Kolonnenkopf auftrat. Dieser H_2 wurde durch das Manometer M_2

abgeblasen und bei Vers. 1 durch Messung der Gasdichte mit einer Gaswaage auf seine Reinheit geprüft:

Molgewicht beobachtet:	2,027
Molgewicht von H_2 (theor.):	2,016
Molgewicht theor.—beob.:	0,011

Es wurde also nahezu reiner, leichter Wasserstoff abgeschieden; der beobachtete Unterschied

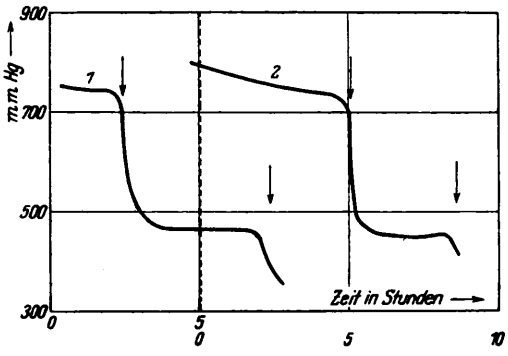


Abb. 6. Dampfdruckverlauf bei der Rektifikation von H_2-HD-D_2-Gemischen in der Trennsäule von Abb. 5.

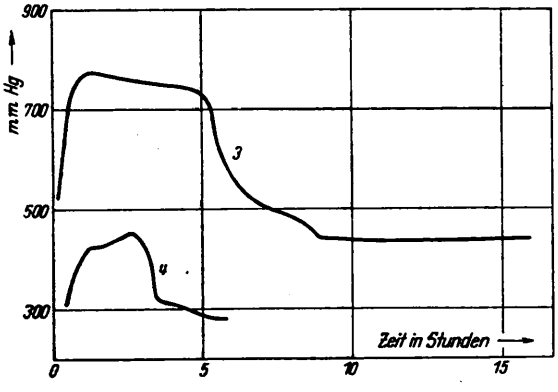


Abb. 7. Dampfdruckverlauf in der Anordnung von Abb. 5 bei der Abscheidung von reinem HD (Kurve 3) und reinem D_2 (Kurve 4) durch Rektifikation.

entspricht einem Gehalt von nur 1% HD. Sobald der Dampfdruck stärker zu fallen begann, wurde mit dem Aufsammeln des rohen Deuteriumhydrids begonnen und dieses in dem durch die Pfeile angegebenen Zeitraum fortgesetzt. Der restliche Blaseninhalt mußte aus hochkonzentriertem D_2 bestehen und wurde gesondert aufbewahrt.

Auf gleiche Weise wurden noch weitere 25 Liter Ausgangsgas aufgearbeitet (Abb. 6, Kurve 2), wobei wir die zwischen den Pfeilen befindliche Gasmenge mit den Fraktionen entsprechender Zusammensetzung von Versuch 1 vereinigten.

Auf Abb. 7 zeigt Kurve 3 die Verarbeitung des Roh-HD-Gases. Der Dampfdruck stieg zunächst steil bis zu den für H_2 gültigen Werten an, darauf wurde am Kopf der Kolonne langsam Gas entnommen, worauf der Druck erst wenig, dann aber rascher sank, um schließlich tadellos konstant zu werden. Das während dieser zweiten Periode entweichende Gas lieferte folgende Analyse:

Molgewicht beobachtet:	3,030
Molgewicht für HD (theoret.):	3,023
Molgewicht theor.— beob.:	0,007

In Anbetracht der Konstanz des Dampfdrucks, die das Vorliegen eines reinen Stoffes verbürgt, kann kein Zweifel bestehen, daß es sich wirklich um reines Deuteriumhydrid handelt, das nur noch einen Gehalt von 0,7% D_2 aufweist.

Auf Abb. 7, Kurve 4, ist schließlich der entsprechende Versuch mit dem bei Vers. 1 und 2 gesammelten Rest des Blaseninhalts, der aus hochprozentigem Deuterium bestand, wiedergegeben. Vorübergehend wurde der Dampfdruck des Deuteriumhydrids erreicht; sobald dies abgezogen war, sank er rasch auf den Wert für reinen schweren Wasserstoff. Das Gas gab folgende Analysendaten:

Molgewicht beobachtet:	3,998
Molgewicht für D_2 (theoret.):	4,029
Molgewicht theor.— beob.:	0,031

Der Unterschied entspricht einem Gehalt von 3,1% HD; das Gas ist daher nicht ganz so rein wie der bei den entsprechenden Versuchen gebildete H_2 und HD, da die Rektifikation etwas zu zeitig wegen des Ausgehens des flüssigen Kühlwasserstoffs abgebrochen werden mußte.

Insgesamt beweisen die Versuche, daß eine einfache Kolonne, die etwa 5 idealen Böden entspricht, ein Gemisch von H_2, HD und D_2 glatt zu trennen erlaubt. Nach der Breite der Siedelinsen war dies zu erwarten, womit auch die Grundlage zu einem technischen Verfahren gegeben ist.

Technischer Arbeitsvorschlag

1. Eine kontinuierliche Deuteriumgewinnung ließe sich nach dem auf Abb. 8 skizzierten Schema durchführen[8].

[8] Um die Berechnung und Energiekalkulation derartiger Anlagen hat sich Hr. Ingenieur Becker von der Firma Linde, Höllriegelskreuth bei München, besonders verdient gemacht. Wir erinnern uns gern dieser jahrelangen Zusammenarbeit und danken hier vielmals dafür, daß wir seinen Angaben folgen dürfen.

Der 0.028% HD enthaltende und durch Gegenströmer abgekühlte Rohwasserstoff wird bei (1) in die Auswaschsäule expandiert, wobei die freiwerdende Kälte einen Teil der Wärmeverluste der Anlage deckt. Während er nach oben strömt, rieselt ihm HD-freier flüssiger Wasserstoff entgegen, mit dem die Säule bei (2) beschickt wird. Unterhalb von (1) vollzieht sich die erste Anreicherung des Deuteriumhydrids, dessen Konzentration in der Blase etwa 5—10% erreichen soll. Die Blase der Auswaschsäule und die des danebenstehenden, zur Hochkonzentration dienenden Zweisäulenapparats werden mit komprimiertem HD-freiem Wasserstoff beheizt und dieser unter Bildung von flüssigem H_2 bei (2) entspannt. Ein Teil des abziehenden HD-freien Niederdruckwasserstoffs wird für den Kreisverlauf erneut verdichtet, der Rest dem Verbrauch in der Hydrieranlage zugeführt. Die Kälteerzeugung wird durch eine gesonderte Anlage mit flüssigem Stickstoff besorgt.

Die Blasenflüssigkeit der Auswaschsäule wird bei (3) auf den Kopf des Zweisäulenapparats entspannt und der gasförmige Anteil der Auswaschsäule wieder zugeführt. Der Oberteil des Zweisäulenapparats liefert im Kondensat hochprozentiges HD, das durch den Wärmeaustauscher (4) erwärmt und bei (5) in den Katalysatorofen entspannt wird. Dessen Temperatur wird man wegen der Überlegungen im theoretischen Abschnitt so tief wie möglich halten, um eine möglichst hohe D_2-Konzentration bei der Einstellung des H_2-HD-D_2-Gleichgewichts zu erzielen. Das Gasgemisch wird — eventuell nach einer Zwischenverdichtung — in die Mitte des Unterteils zurückgeleitet und auf reines D_2-Kondensat sowie ein H_2-HD-Gemisch aufgearbeitet, welches an passender Stelle (6) in den Oberteil zurückströmt.

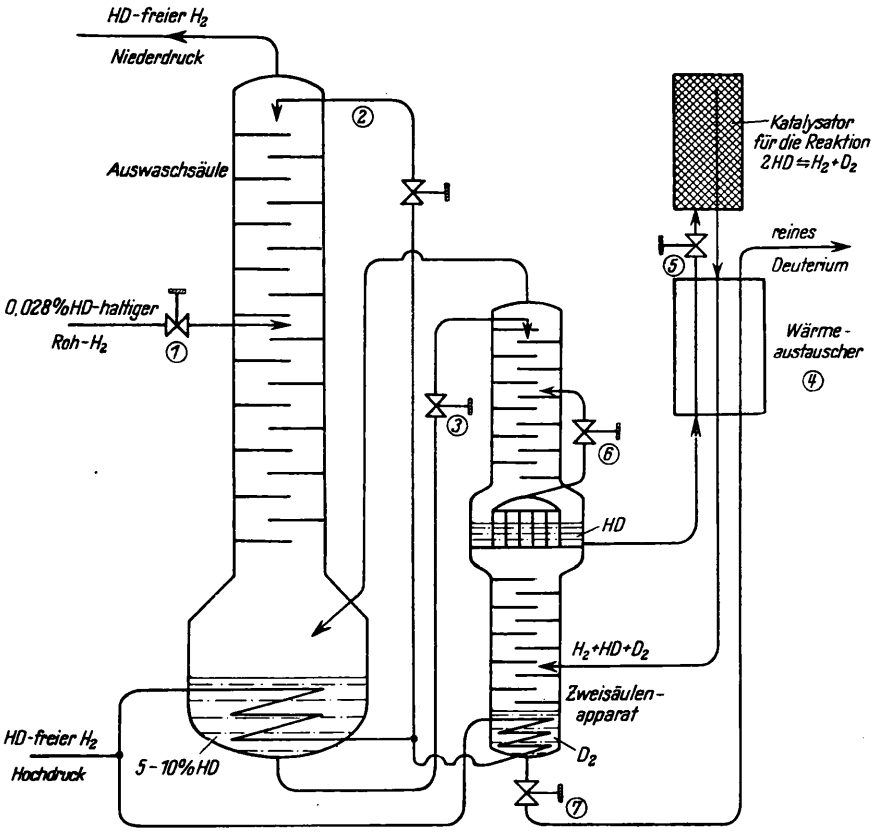


Abb. 8. Arbeitsschema für eine technische Anlage zur Gewinnung von Deuterium durch Auswaschen von HD aus gewöhnlichem Wasserstoff mit flüssigem, HD-freiem Wasserstoff und anschließende Rektifikation. Aus dem gewonnenen hochprozentigen HD wird über das Gleichgewicht $2HD \leftrightarrows H_2 + D_2$ Deuterium gebildet und in dem Zweisäulenapparat rein abgeschieden.

Das reine Deuterium zapft man schließlich bei (7) ab, worauf es über leicht regenerierbarem Kupferoxyd oder durch Zusatz von Sauerstoff zu schwerem Wasser verbrannt wird.

2. Bei der praktischen Ausführung wird man die erste Versuchsanlage an einen Betrieb anschließen, der möglichst reinen Elektrolytwasserstoff liefert. Doch weist das Fränkl-Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung den Weg zur Benützung weniger reinen Wasserstoffs, wenn man den Wärmeaustausch mit kältespeichernden Regeneratoren durchführt. Die dabei üblichen Aluminiumhürden werden wegen der rasch abfallenden Atomwärme dieses Metalls freilich ungeeignet und besser durch solche aus gehärteten Bleilegierungen zu ersetzen sein.

Da die überwiegende Arbeitsleistung bei der Deuteriumgewinnung in dem Bereich der anfänglichen Konzentrierung liegt, genügt es, den Leistungsaufwand zu betrachten, der zur Erzeugung eines Gases mit 4—5% HD notwendig ist. Der restliche Energieverbrauch bis zur Gewinnung von 100% D_2 ist ein unwesentlicher Bruchteil davon und kann außer Betracht bleiben. Es sind z. B. die effektiven Energiezahlen der Tab. 2, welche also bereits die Verluste einschließen, einzusetzen.

In 1500 cbm Rohwasserstoff sind 0.43 cbm Deuteriumhydrid vorhanden. Werden davon 95% ausgewaschen, so erhält man bei Zimmertemperatur

	KWh
Verdichtungsarbeit 3000 cbm/Stde. H_2 zum Waschen HD-frei von 1—50 Atm . . .	550
Verdichtungsarbeit 1500 cbm/Stde. H_2 mit 0,0285 % HD 1—2 Atm	45
Verdichtungsarbeit 1000 cbm/Stde. N_2 mit Hochdruckkreislauf 1—50—200 Atm . . .	160
Absaugarbeit 270 cbm/Stde. N_2 1—0,1 Atm	40
Ammoniakvorkühlung für den N_2-Kreislauf $3 \cdot 10^4$ Kal/Stde.	25
Insgesamt	820

Tab. 2.

$$n = \frac{p \cdot V}{R\,T} \cdot 0{,}95 = \frac{1 \cdot 430 \cdot 0{,}95}{0{,}082 \cdot 290} = 17 \text{ Mole HD/Stde.}$$

Dies entspricht 8.5 Molen D_2O bzw. 170 g D_2O stündlich. Bei durchschnittlich 8000 Betriebsstunden im Jahr würde diese Anlage 1,35 Tonnen D_2O/Jahr liefern. Der Energiebedarf für 1 g D_2O beläuft sich nur auf 820/170 = 4,8 kWh, während bei der Elektrolyse 120 bis 150 kWh erforderlich sind. *Es ergibt sich also das bemerkenswerte Resultat, daß die Isolierung des schweren Wasserstoffs durch Auswaschen und Rektifikation einen etwa 25-mal kleineren Energieaufwand als die Elektrolyse erfordert.*

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1941/42 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

NOTIZEN

Solare Ultrastrahlung am 24. und 25. Dez. 1948

Von Alfred Ehmert

Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, Weißenau (Württ.)

(Z. Naturforschg. **4a**, 559—560 [1949]; eingeg. am 30. Sept. 1949)

Unsere in Weißenau seit September 1948 wieder registrierende Zweifach-Koinzidenzanordnung, deren geometrische Verhältnisse in der Abb. dargestellt sind, verzeichnete am 24. und am 25. Dez. 1948 erneute ungewöhnliche Anstiege der Koinzidenzzahl, welche wir auf solare Ultrastrahlung zurückführen. In der Abb. sind die Mittelwerte von jeweils 20 Min. angegeben. Der mittlere statistische Fehler einer solchen Messung ist links eingetragen. Am 23. Dez. 1948 und am 24. Dez. bis 12 Uhr war die Registrierung wegen einer mechanischen Unterbrechung der Zählwerkleitung ausgefallen. Am 23. Dez. wurde in Freiburg und in Lindau (Hannover) ein Mögel-Dellinger-Effekt beobachtet, der auch in den Registrierungen der erdmagnetischen Observatorien in Wingst und in Fürstenfeldbruck deutlich zum Ausdruck kam. Die Sonnenaufnahmen des Fraunhofer-Institutes auf dem Schauinsland zeigen in der fraglichen Zeit mehrere Fleckengruppen. Eine große und stark zerklüftete Gruppe hatte am 24. Dez. eben den Zentralmeridian überschritten.

Im Gegensatz zu unseren früheren Erfahrungen[1] fallen diese Effekte in Tageszeiten, während welchen bei ungestörtem magnetischen Erdfeld aus der Richtung der Sonne kommende positive Primärteilchen den Meßort nicht erreichen können. Die Effekte könnten durch (umgeladene) Teilchen mit negativer Ladung oder durch solche positiv geladenen Teilchen verursacht worden sein, welche durch ein Störfeld eine zusätzliche Ablenkung erfahren haben. Der scharfe Abfall der Störung zu normalen Werten um 18 h am 24. und die anschließenden unternormalen Werte am 25. Dez. deuten auf ein Abschneiden der Effekte durch das Erdfeld.

Die mit H bezeichnete Kurve der Abb. zeigt (unter Weglassung von kleinen Feinheiten) den Verlauf der erdmagnetischen Horizontalintensität in Fürstenfeld-

[1] A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

Das reine Deuterium zapft man schließlich bei (7) ab, worauf es über leicht regenerierbarem Kupferoxyd oder durch Zusatz von Sauerstoff zu schwerem Wasser verbrannt wird.

2. Bei der praktischen Ausführung wird man die erste Versuchsanlage an einen Betrieb anschließen, der möglichst reinen Elektrolytwasserstoff liefert. Doch weist das Fränkl-Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung den Weg zur Benützung weniger reinen Wasserstoffs, wenn man den Wärmeaustausch mit kältespeichernden Regeneratoren durchführt. Die dabei üblichen Aluminiumhürden werden wegen der rasch abfallenden Atomwärme dieses Metalls freilich ungeeignet und besser durch solche aus gehärteten Bleilegierungen zu ersetzen sein.

Da die überwiegende Arbeitsleistung bei der Deuteriumgewinnung in dem Bereich der anfänglichen Konzentrierung liegt, genügt es, den Leistungsaufwand zu betrachten, der zur Erzeugung eines Gases mit 4—5% HD notwendig ist. Der restliche Energieverbrauch bis zur Gewinnung von 100% D_2 ist ein unwesentlicher Bruchteil davon und kann außer Betracht bleiben. Es sind z. B. die effektiven Energiezahlen der Tab. 2, welche also bereits die Verluste einschließen, einzusetzen.

In 1500 cbm Rohwasserstoff sind 0.43 cbm Deuteriumhydrid vorhanden. Werden davon 95% ausgewaschen, so erhält man bei Zimmertemperatur

	KWh
Verdichtungsarbeit 3000 cbm/Stde. H_2 zum Waschen HD-frei von 1—50 Atm . . .	550
Verdichtungsarbeit 1500 cbm/Stde. H_2 mit 0,0285 % HD 1—2 Atm	45
Verdichtungsarbeit 1000 cbm/Stde. N_2 mit Hochdruckkreislauf 1—50—200 Atm . . .	160
Absaugarbeit 270 cbm/Stde. N_2 1—0,1 Atm	40
Ammoniakvorkühlung für den N_2-Kreislauf $3 \cdot 10^4$ Kal/Stde.	25
Insgesamt	820

Tab. 2.

$$n = \frac{p \cdot V}{R\,T} \cdot 0{,}95 = \frac{1 \cdot 430 \cdot 0{,}95}{0{,}082 \cdot 290} = 17 \text{ Mole HD/Stde.}$$

Dies entspricht 8.5 Molen D_2O bzw. 170 g D_2O stündlich. Bei durchschnittlich 8000 Betriebsstunden im Jahr würde diese Anlage 1,35 Tonnen D_2O/Jahr liefern. Der Energiebedarf für 1 g D_2O beläuft sich nur auf 820/170 = 4,8 kWh, während bei der Elektrolyse 120 bis 150 kWh erforderlich sind. *Es ergibt sich also das bemerkenswerte Resultat, daß die Isolierung des schweren Wasserstoffs durch Auswaschen und Rektifikation einen etwa 25-mal kleineren Energieaufwand als die Elektrolyse erfordert.*

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1941/42 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

NOTIZEN

Solare Ultrastrahlung am 24. und 25. Dez. 1948

Von Alfred Ehmert

Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, Weißenau (Württ.)

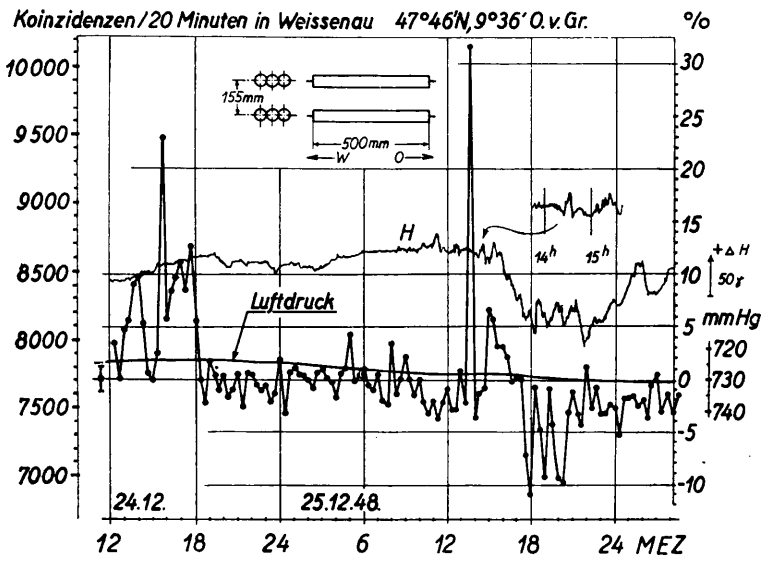
(Z. Naturforschg. **4a**, 559—560 [1949]; eingeg. am 30. Sept. 1949)

Unsere in Weißenau seit September 1948 wieder registrierende Zweifach-Koinzidenzanordnung, deren geometrische Verhältnisse in der Abb. dargestellt sind, verzeichnete am 24. und am 25. Dez. 1948 erneute ungewöhnliche Anstiege der Koinzidenzzahl, welche wir auf solare Ultrastrahlung zurückführen. In der Abb. sind die Mittelwerte von jeweils 20 Min. angegeben. Der mittlere statistische Fehler einer solchen Messung ist links eingetragen. Am 23. Dez. 1948 und am 24. Dez. bis 12 Uhr war die Registrierung wegen einer mechanischen Unterbrechung der Zählwerkleitung ausgefallen. Am 23. Dez. wurde in Freiburg und in Lindau (Hannover) ein Mögel-Dellinger-Effekt beobachtet, der auch in den Registrierungen der erdmagnetischen Observatorien in Wingst und in Fürstenfeldbruck deutlich zum Ausdruck kam. Die Sonnenaufnahmen des Fraunhofer-Institutes auf dem Schauinsland zeigen in der fraglichen Zeit mehrere Fleckengruppen. Eine große und stark zerklüftete Gruppe hatte am 24. Dez. eben den Zentralmeridian überschritten.

Im Gegensatz zu unseren früheren Erfahrungen[1] fallen diese Effekte in Tageszeiten, während welchen bei ungestörtem magnetischen Erdfeld aus der Richtung der Sonne kommende positive Primärteilchen den Meßort nicht erreichen können. Die Effekte könnten durch (umgeladene) Teilchen mit negativer Ladung oder durch solche positiv geladenen Teilchen verursacht worden sein, welche durch ein Störfeld eine zusätzliche Ablenkung erfahren haben. Der scharfe Abfall der Störung zu normalen Werten um 18 h am 24. und die anschließenden unternormalen Werte am 25. Dez. deuten auf ein Abschneiden der Effekte durch das Erdfeld.

Die mit H bezeichnete Kurve der Abb. zeigt (unter Weglassung von kleinen Feinheiten) den Verlauf der erdmagnetischen Horizontalintensität in Fürstenfeld-

[1] A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].



bruck. Die durch einen Pfeil markierte Schwankung um 14.30 h MEZ am 25. Dez. 1948 ist von der seltenen Art, die Howe[2] und Bartels, Heck und Johnston[3] näher beschrieben haben. Der Störungsvektor hat dabei eine andere Richtung als derjenige der Baystörungen bei Mögel-Dellinger-Effekten. Der Verauf dieser Störung ist in der Abb. nochmals in vergrößertem Zeitmaßstab herausgezeichnet. In der Registrierung des Fraunhofer-Institutes bei Freiburg erscheint sie prägnanter als in Fürstenfeldbruck und in Wingst. Ferner ist ein Zusammenhang zwischen den merkwürdig hohen Schwankungen der Teilchenzahl zwischen 17 h und 21 h am 25. Dez. 1948 und den magnetischen Pulsationen während des magnetischen Sturmes angedeutet. Er ist durch die statistischen Schwankungen verzerrt und kann aus diesem einen Beispiel nicht einwandfrei ermittelt werden. Bei der bisher üblichen einstündigen Registrierung wurden solche Schwankungen ausgemittelt!

Den HHrn. Professoren Bartels, Burkhart, Errulat und Kiepenheuer danke ich für die freundliche Übermittlung von erdmagnetischem Registriermaterial bzw. von Sonnenaufnahmen.

[2] H. H. Howe, Terrestr. Magnetism **44**, 339 [1939].
[3] J. Bartels, N. H. Heck und H. F. Johnston, Terrestr. Magnetism **44**, 411 [1939].

Über ein neues OD-Spektrum im Sichtbaren

Von H. Schüler und L. Reinebeck

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik,
Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 560—561 [1949]; eingeg. am 17. Sept. 1949)

Es wird ein Spektrum beschrieben, das in der Glimmentladung mit D_2O-Dampf beobachtet wird. Das Spektrum liegt im Sichtbaren und stellt das Analogon dar zu dem früher in H_2O-Dampf gefundenen Spektrum. Wenn es sich hierbei um Spektren des H_2O- bzw. D_2O-Moleküls handeln würde, wäre zu erwarten, daß bei einer Mischung von H_2O und D_2O als zusätzliches Spektrum das des HDO-Moleküls in Erscheinung treten müßte. Da aber die Mischung nur eine Überlagerung der beiden erwähnten Spektren zeigt und *kein* drittes Spektrum, so können als Träger dieser Spektren nur das 2-atomige OH, OH+ oder OH−, bzw. OD, OD+ oder OD− in Frage kommen.

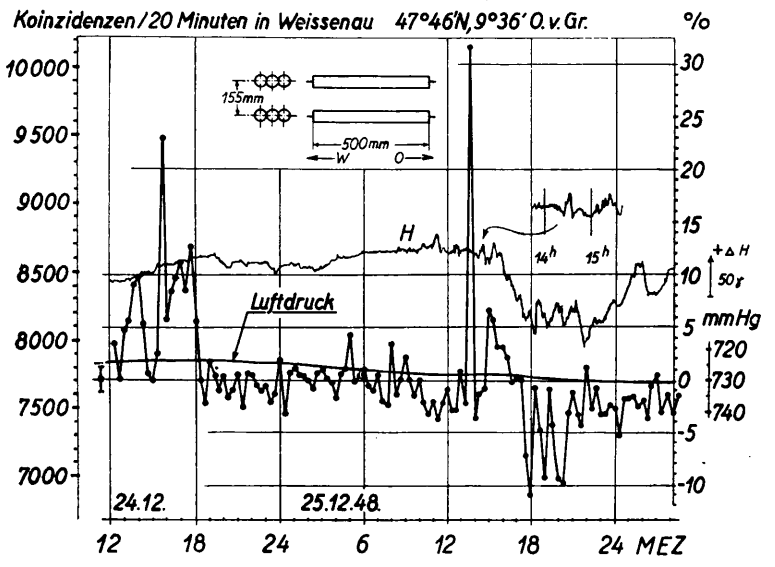
In einer früheren Untersuchung[1] wurde ein Spektrum beschrieben, das bei Glimmentladungen in H_2O-Dampf in der positiven Säule auftritt. Es liegt im Sichtbaren und zeigt eine sehr einfache Rotationsstruktur (nur P- und R-Zweig) (Abb. 1, Spektrum a). In Erweiterung dieser Versuche wurde nun das D_2O untersucht, und im gleichen Spektralbereich ein Spektrum von ähnlicher Einfachheit der Rotationsstruktur gefunden (Abb. 1, Spektrum b). Es sind 10 Banden, die nach Rot abschattiert sind, und deren Kanten folgende Lage haben:

Band 1	λ 5475 AE	ν = 18260 cm^{-1}	(Bei den Wellen-
2	5209	19192	längenangaben
3	4923	20307	ist mit einem
4	4794	20854	Fehler von
5	4631	21588	± 1 AE zu rech-
6	4517	22132	nen)
7	4444	22496	
8	4344	23014	
9	4243	23562	
10	4180	23917	

Diese Banden lassen sich in ein Termschema einordnen (Abb. 2). Man sieht, daß im unteren Zustand die Differenzenfolge $\Delta\nu$ = 1426, 1281, 1115, 932 cm^{-1} und im angeregten Zustand $\Delta\nu$ = 546, 357 cm^{-1} auftreten. Die Einfachheit der Struktur dieser Banden zeigt Abb. 3. Während in Bande 3 P- und R-Zweig sich so überdecken, daß man praktisch nur eine einzige Linienfolge sieht, läßt Bande 2 bei höheren Rotationen beide Zweige getrennt erscheinen. Auf der Abb. 3 kann man 18—19 Rotationslinien jeder Bande erkennen.

Bezüglich des Trägers dieses Spektrums sei bemerkt, daß es sich um Beobachtungen mit Hilfe der früher beschriebenen Entladungsröhre[2] in der positiven Säule einer Glimmentladung handelt in reinem strömendem D_2O-Dampf *ohne* Zusatz von Fremdgasen. Als Träger dieses Leuchtens kommt zunächst das 3-atomige D_2O-Molekül in Frage. Zur Prüfung dieser Annahme ging man von folgender Überlegung aus: Das H_2O zeigt ja, wie oben erwähnt, ein entsprechendes Spektrum. Wenn diese beiden analogen Spektren

[1] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **44**, 335 [1943].
[2] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941].



bruck. Die durch einen Pfeil markierte Schwankung um 14.30 h MEZ am 25. Dez. 1948 ist von der seltenen Art, die Howe[2] und Bartels, Heck und Johnston[3] näher beschrieben haben. Der Störungsvektor hat dabei eine andere Richtung als derjenige der Baystörungen bei Mögel-Dellinger-Effekten. Der Verauf dieser Störung ist in der Abb. nochmals in vergrößertem Zeitmaßstab herausgezeichnet. In der Registrierung des Fraunhofer-Institutes bei Freiburg erscheint sie prägnanter als in Fürstenfeldbruck und in Wingst. Ferner ist ein Zusammenhang zwischen den merkwürdig hohen Schwankungen der Teilchenzahl zwischen 17 h und 21 h am 25. Dez. 1948 und den magnetischen Pulsationen während des magnetischen Sturmes angedeutet. Er ist durch die statistischen Schwankungen verzerrt und kann aus diesem einen Beispiel nicht einwandfrei ermittelt werden. Bei der bisher üblichen einstündigen Registrierung wurden solche Schwankungen ausgemittelt!

Den HHrn. Professoren Bartels, Burkhart, Errulat und Kiepenheuer danke ich für die freundliche Übermittlung von erdmagnetischem Registriermaterial bzw. von Sonnenaufnahmen.

[2] H. H. Howe, Terrestr. Magnetism **44**, 339 [1939].
[3] J. Bartels, N. H. Heck und H. F. Johnston, Terrestr. Magnetism **44**, 411 [1939].

Über ein neues OD-Spektrum im Sichtbaren

Von H. Schüler und L. Reinebeck

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik,
Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 560—561 [1949]; eingeg. am 17. Sept. 1949)

Es wird ein Spektrum beschrieben, das in der Glimmentladung mit D_2O-Dampf beobachtet wird. Das Spektrum liegt im Sichtbaren und stellt das Analogon dar zu dem früher in H_2O-Dampf gefundenen Spektrum. Wenn es sich hierbei um Spektren des H_2O- bzw. D_2O-Moleküls handeln würde, wäre zu erwarten, daß bei einer Mischung von H_2O und D_2O als zusätzliches Spektrum das des HDO-Moleküls in Erscheinung treten müßte. Da aber die Mischung nur eine Überlagerung der beiden erwähnten Spektren zeigt und *kein* drittes Spektrum, so können als Träger dieser Spektren nur das 2-atomige OH, OH^+ oder OH^-, bzw. OD, OD^+ oder OD^- in Frage kommen.

In einer früheren Untersuchung[1] wurde ein Spektrum beschrieben, das bei Glimmentladungen in H_2O-Dampf in der positiven Säule auftritt. Es liegt im Sichtbaren und zeigt eine sehr einfache Rotationsstruktur (nur P- und R-Zweig) (Abb. 1, Spektrum a). In Erweiterung dieser Versuche wurde nun das D_2O untersucht, und im gleichen Spektralbereich ein Spektrum von ähnlicher Einfachheit der Rotationsstruktur gefunden (Abb. 1, Spektrum b). Es sind 10 Banden, die nach Rot abschattiert sind, und deren Kanten folgende Lage haben:

Band 1	λ 5475 AE	ν = 18260 cm^{-1}	(Bei den Wellen-
2	5209	19192	längenangaben
3	4923	20307	ist mit einem
4	4794	20854	Fehler von
5	4631	21588	± 1 AE zu rech-
6	4517	22132	nen)
7	4444	22496	
8	4344	23014	
9	4243	23562	
10	4180	23917	

Diese Banden lassen sich in ein Termschema einordnen (Abb. 2). Man sieht, daß im unteren Zustand die Differenzenfolge $\Delta\nu$ = 1426, 1281, 1115, 932 cm^{-1} und im angeregten Zustand $\Delta\nu$ = 546, 357 cm^{-1} auftreten. Die Einfachheit der Struktur dieser Banden zeigt Abb. 3. Während in Bande 3 P- und R-Zweig sich so überdecken, daß man praktisch nur eine einzige Linienfolge sieht, läßt Bande 2 bei höheren Rotationen beide Zweige getrennt erscheinen. Auf der Abb. 3 kann man 18—19 Rotationslinien jeder Bande erkennen.

Bezüglich des Trägers dieses Spektrums sei bemerkt, daß es sich um Beobachtungen mit Hilfe der früher beschriebenen Entladungsröhre[2] in der positiven Säule einer Glimmentladung handelt in reinem strömendem D_2O-Dampf *ohne* Zusatz von Fremdgasen. Als Träger dieses Leuchtens kommt zunächst das 3-atomige D_2O-Molekül in Frage. Zur Prüfung dieser Annahme ging man von folgender Überlegung aus: Das H_2O zeigt ja, wie oben erwähnt, ein entsprechendes Spektrum. Wenn diese beiden analogen Spektren

[1] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **44**, 335 [1943].
[2] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941].

dem D_2O bzw. H_2O zuzuschreiben wären, dann sollte man bei einer Mischung von H_2O und D_2O ein neues drittes Spektrum des HDO in dem gleichen Gebiet erwarten. Versuche, die mit einer Mischung von gleichen Teilen H_2O und D_2O durchgeführt wurden, ergaben nun ein Spektrum, das sich eindeutig als Überlagerung der im D_2O und der im H_2O erhaltenen Banden herausstellte. Ein neues zusätzliches Spektrum (des HDO) trat *nicht* in Erscheinung.

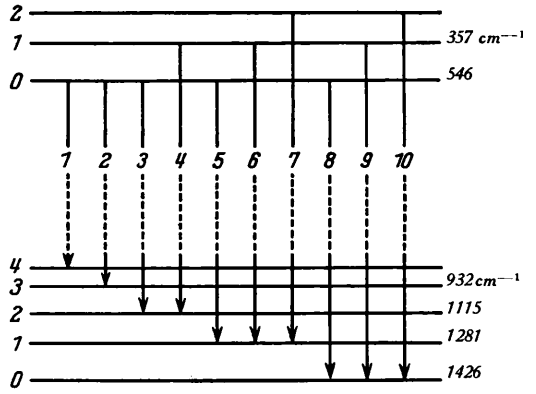


Abb. 2. Termschema OD.

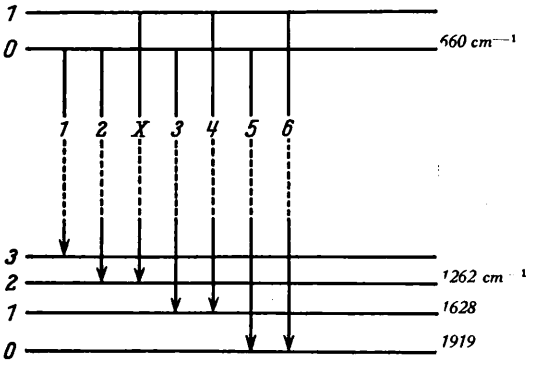


Abb. 4. Termschema OH.

Damit ist bewiesen, daß es sich nicht um das Leuchten des H_2O- bzw. D_2O-Moleküls handelt; und gleichzeitig wird die Schwierigkeit behoben, die auftritt, wenn man dieses Spektrum mit seiner einfachen Struktur wie in der früheren Arbeit[1] als einen Übergang zwischen höher angeregten Termen des 3-atomigen Wassermoleküls zu deuten versucht. Während man damals beim H_2O die intensivste Bande als (0-0)-Bande ansprach, kommt man nun zu einer anderen Einordnung im Hinblick auf die Befunde beim reinen D_2O, bei dem sich ja das Termschema durch die zahlreicheren Banden bestimmter festlegen läßt. Danach ergibt sich für das im H_2O-Dampf beobachtete Spektrum das Termschema der Abb. 4; auf diese Einordnungsmöglichkeit hat uns Hr. Herzberg bereits freundlicherweise aufmerksam gemacht.

Diese Einordnung hat nun insofern eine Bestätigung gefunden, als eine weitere Bande, die das Schema fordert, nachgewiesen wurde. Diese Bande (hier mit x bezeichnet) ist sehr schwach. Sie konnte erst beobachtet werden, nachdem es gelungen war, die Intensität des Leuchtens um etwa den Faktor 5 zu steigern.

Für den unteren Zustand ergibt sich die Differenzenfolge: $\Delta\nu = 1919, 1628, 1262\ \mathrm{cm}^{-1}$, während im angeregten Zustand nur zwei Schwingungszustände mit $\Delta\nu = 660\ \mathrm{cm}^{-1}$ auftreten. Die Kanten der 7 Banden haben folgende Wellenlängen (vgl.[1]):

Bande 1	λ 5480,2 AE	$\nu = 18243\ \mathrm{cm}^{-1}$
2	5125,6	19505
x	4957	20168
3	4730,3	21134
4	4587,3	21793
5	4336,6	23053
6	4216,4	23710

Wenn man nach dem Vorhergesagten nun als Träger dieser Spektren nicht mehr 3-atomige Moleküle annehmen darf, so bleibt nur noch übrig, ein 2-atomiges Bruchstück dafür verantwortlich zu machen, also OH, OH^+ oder OH^-, bzw. OD, OD^+ oder OD^-. Für einen 2-atomigen Träger sprechen auch die einfachen Termschemata mit nur einem Schwingungstyp.

Nimmt man zunächst OH oder OD an, dann stellt man aus den beobachteten Schwingungsdifferenzen fest, daß in beiden Fällen Anfangs- und Endzustand nicht mit den bekannten Zuständen des OH bzw. OD identisch sind. Da es bisher nicht gelungen ist, außer dem im Ultraviolett liegenden OH-Spektrum (Übergang $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$) eine weitere Emission festzustellen, die den Anschluß zwischen diesen neuen Termen und den bekannten des OH bzw. des OD herstellt, so ist eine Deutung dieser Spektren als *neutrale* OH- bzw. OD-Spektren nicht sehr wahrscheinlich. Es steht also mehr OH^+, OH^- bzw. OD^+, OD^- zur Diskussion. Versuche, aus den Aufspaltungen der höheren Rotationslinien Aufschluß über die Multiplizität zu erhalten, haben mit den bisherigen Hilfsmitteln noch zu keinem Ergebnis geführt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die (0-0)-Bande bei beiden Spektren nicht die intensivste ist, und daß die Hauptintensität der Rotationslinien innerhalb einer Bande bei den ersten Rotationen liegt. Vielleicht sind diese Tatsachen durch die Entstehung der angeregten Bruchstücke bedingt.

Der Hall-Effekt von Rhodium*

Von P. O. Gehlhoff und E. Justi

Institut für techn. Physik der T.H. Braunschweig

(Z. Naturforschg. **4a**, 561—562 [1949]; eingeg. am 27. Okt. 1949)

Die Platinmetalle bieten infolge ihrer teilweise nicht aufgefüllten inneren Elektronenschalen grund-

* 5. Mitt. von E. Justi u. Mitarbb. über Hall-Effekt-Messungen; vgl. a. Physik. Z. **42**, 349 [1941] (NbN); ebd. **43**, 207 [1942] (Re); Ann. Physik **3**, 183 [1948] (Na, K); Z. Naturforschg. **4a**, 472 [1949].

dem D_2O bzw. H_2O zuzuschreiben wären, dann sollte man bei einer Mischung von H_2O und D_2O ein neues drittes Spektrum des HDO in dem gleichen Gebiet erwarten. Versuche, die mit einer Mischung von gleichen Teilen H_2O und D_2O durchgeführt wurden, ergaben nun ein Spektrum, das sich eindeutig als Überlagerung der im D_2O und der im H_2O erhaltenen Banden herausstellte. Ein neues zusätzliches Spektrum (des HDO) trat *nicht* in Erscheinung.

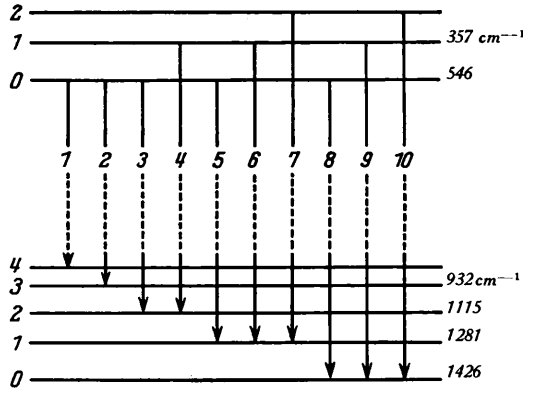


Abb. 2. Termschema OD.

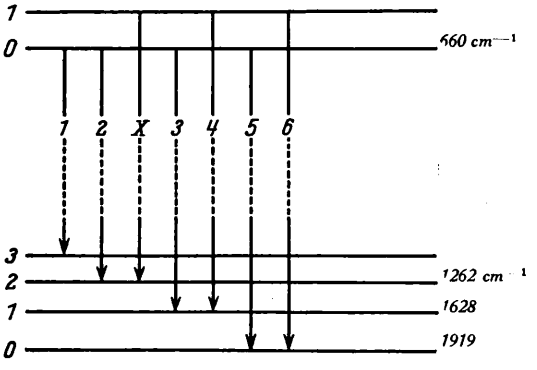


Abb. 4. Termschema OH.

Damit ist bewiesen, daß es sich nicht um das Leuchten des H_2O- bzw. D_2O-Moleküls handelt; und gleichzeitig wird die Schwierigkeit behoben, die auftritt, wenn man dieses Spektrum mit seiner einfachen Struktur wie in der früheren Arbeit[1] als einen Übergang zwischen höher angeregten Termen des 3-atomigen Wassermoleküls zu deuten versucht. Während man damals beim H_2O die intensivste Bande als (0-0)-Bande ansprach, kommt man nun zu einer anderen Einordnung im Hinblick auf die Befunde beim reinen D_2O, bei dem sich ja das Termschema durch die zahlreicheren Banden bestimmter festlegen läßt. Danach ergibt sich für das im H_2O-Dampf beobachtete Spektrum das Termschema der Abb. 4; auf diese Einordnungsmöglichkeit hat uns Hr. Herzberg bereits freundlicherweise aufmerksam gemacht.

Diese Einordnung hat nun insofern eine Bestätigung gefunden, als eine weitere Bande, die das Schema fordert, nachgewiesen wurde. Diese Bande (hier mit x bezeichnet) ist sehr schwach. Sie konnte erst beobachtet werden, nachdem es gelungen war, die Intensität des Leuchtens um etwa den Faktor 5 zu steigern.

Für den unteren Zustand ergibt sich die Differenzenfolge: $\Delta\nu = 1919, 1628, 1262\ \mathrm{cm}^{-1}$, während im angeregten Zustand nur zwei Schwingungszustände mit $\Delta\nu = 660\ \mathrm{cm}^{-1}$ auftreten. Die Kanten der 7 Banden haben folgende Wellenlängen (vgl.[1]):

Bande 1	λ 5480,2 AE	$\nu = 18243\ \mathrm{cm}^{-1}$
2	5125,6	19505
x	4957	20168
3	4730,3	21134
4	4587,3	21793
5	4336,6	23053
6	4216,4	23710

Wenn man nach dem Vorhergesagten nun als Träger dieser Spektren nicht mehr 3-atomige Moleküle annehmen darf, so bleibt nur noch übrig, ein 2-atomiges Bruchstück dafür verantwortlich zu machen, also OH, OH^+ oder OH^-, bzw. OD, OD^+ oder OD^-. Für einen 2-atomigen Träger sprechen auch die einfachen Termschemata mit nur einem Schwingungstyp.

Nimmt man zunächst OH oder OD an, dann stellt man aus den beobachteten Schwingungsdifferenzen fest, daß in beiden Fällen Anfangs- und Endzustand nicht mit den bekannten Zuständen des OH bzw. OD identisch sind. Da es bisher nicht gelungen ist, außer dem im Ultraviolett liegenden OH-Spektrum (Übergang $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$) eine weitere Emission festzustellen, die den Anschluß zwischen diesen neuen Termen und den bekannten des OH bzw. des OD herstellt, so ist eine Deutung dieser Spektren als *neutrale* OH- bzw. OD-Spektren nicht sehr wahrscheinlich. Es steht also mehr OH^+, OH^- bzw. OD^+, OD^- zur Diskussion. Versuche, aus den Aufspaltungen der höheren Rotationslinien Aufschluß über die Multiplizität zu erhalten, haben mit den bisherigen Hilfsmitteln noch zu keinem Ergebnis geführt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die (0-0)-Bande bei beiden Spektren nicht die intensivste ist, und daß die Hauptintensität der Rotationslinien innerhalb einer Bande bei den ersten Rotationen liegt. Vielleicht sind diese Tatsachen durch die Entstehung der angeregten Bruchstücke bedingt.

Der Hall-Effekt von Rhodium*

Von P. O. Gehlhoff und E. Justi

Institut für techn. Physik der T.H. Braunschweig

(Z. Naturforschg. **4a**, 561—562 [1949]; eingeg. am 27. Okt. 1949)

Die Platinmetalle bieten infolge ihrer teilweise nicht aufgefüllten inneren Elektronenschalen grund-

* 5. Mitt. von E. Justi u. Mitarbb. über Hall-Effekt-Messungen; vgl. a. Physik. Z. **42**, 349 [1941] (NbN); ebd. **43**, 207 [1942] (Re); Ann. Physik **3**, 183 [1948] (Na, K); Z. Naturforschg. **4a**, 472 [1949].

sätzlich die Möglichkeit sowohl überwiegender Elektronen- als auch Defektelektronen-Leitung; bisher waren nur die Hall-Effekte von Pt durch Ettingshausen und Nernst[1] sowie von Pd durch Kamerlingh Onnes und Beckmann[2] untersucht, die sich beide normal ($A_H < 0$) zeigten und auf überwiegend negative Ladungsträger schließen ließen. Nachdem wir[3] nun kürzlich an Ru einen stark anomalen Hall-Effekt ($A_H > 0$) feststellen konnten, der auf überwiegenden Defektelektronenstrom schließen läßt, berichten wir hier über entsprechende Messungen an Rh, die ebenfalls eine anomale Hall-Konstante ergaben.

Zur Messung stand eine von der Heraeus-Platinschmelze in Hanau gelieferte Rh-Folie zur Verfügung, deren Dicke d, mikrometrisch gemessen, $0{,}09_0$ mm betrug, während die Wägung unter Annahme einer Dichte des Rh von 12,4 [g/cm³] $d = 0{,}092$ ergab. Für die Berechnung der Hall-Konstanten A_H aus der Hall-Spannung U_H wurde der Mittelwert $d = 0{,}091$ mm eingesetzt.

Die Reinheit des Rh-Präparates wird von der Lieferfirma zu wenigstens 99,5 % angegeben; sie wurde durch Messung des Restwiderstandes z kontrolliert. In flüssiger Luft, deren Siedetemperatur mit einem N_2-Dampfdruckthermometer[4] unter Zugrundelegung der Sättigungsdruck-Messungen von Crommelin[5] zu 81,93° abs bestimmt wurde, zeigte das Rh in dem durch Walzen verformten Zustand ein Widerstandsverhältnis von $r_{82} = R_{82}/R_{273} = 0{,}1469$; nach ½-stdg. Temperung bei 1100° C im Hochvakuum sank der Widerstand auf $r_{82} = 0{,}1447$.

Aus den Messungen und Berechnungen von Meißner und Voigt[6] kann man das auf ideale Reinheit reduzierte Widerstandsverhältnis $[r]$ des Rh bei unserer Meßtemperatur zu $r_{82} = 0{,}1217$ interpolieren. Danach ergab sich nach der Nernst-Matthießenschen Regel $r = (r - z)/(1 - z)$ der Restwiderstand unserer Rh-Probe zu nur 0,023. Unser Rh-Präparat kommt somit der idealen Reinheit und Spannungsfreiheit genügend nahe (vgl. z. B. Anm. 7). Die von Onnes und Beckmann untersuchte Pd-Probe z. B. zeigte mehr als $z = 0{,}04$ Restwiderstand.

Zur Messung wurde in bekannter Weise eine kreuzförmige Probe geschnitten, derart, daß die Lötstellen der Cu-Potentialdrähte an den Rh-Zungen zwecks Vermeidung sekundärer thermomagnetischer Effekte außerhalb des starken Magnetfeldes zu liegen kamen. Wie bei unseren früheren Messungen wurde nicht nur der Belastungsstrom J (= 0,500 A) zur Eliminierung nicht genau symmetrischer Lage der Potentialzungen kommutiert, sondern auch das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ (= 49,0 kGauß), wodurch man die doppelte Hall-Spannung U_H und entsprechend größere Meßgenauigkeit in A_H erreichte. U_H wurde mit dem 5-dekadigen thermokraftfreien Diesselhorst-Kompensator durch Vergleich mit einem in der PTA geeichten Weston-Normalelement gemessen. Die Magnetfeldstärke wurde fluxmetrisch mit einer in der PTR geeichten Umschlagspule bestimmt.

Als Mittelwert aus 32 Einzelmessungen ergab sich die Hall-Konstante des Rh bei Zimmertemperatur (18° C) zu

$$A_H \cdot 10^6 = + 505 \pm 50 \ [\mathrm{cm^{5/2}\,g^{1/2}}].$$

Das positive Vorzeichen des wie beim Ru anomalen Hall-Effektes wurde wiederum durch Vergleich mit einer Au-Folie (Feingold der Degussa-Frankfurt a. M.) bestimmt, die bei $d = 0{,}0095_3$ mm, $\mathfrak{H} = 20{,}3 \ldots 25$ kGauß und $\mathfrak{J} = 0{,}1029 \ldots 0{,}2135$ A für $A_H \cdot 10^6 = -716$ ergab. Das als negativ bekannte A_H-Vorzeichen von Au wurde außerdem durch Anwendung der $\mathfrak{J}$, $\mathfrak{H}$, U_H-Vektorenregel[8] sichergestellt.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in Rh bei 273° abs läßt sich nunmehr unter Benutzung des bekannten Zahlenwertes für ϱ_{273}[7] zu

$$v_+ - v_- = 0{,}1 \cdot A_H/\varrho$$
$$= 505 \cdot 10^{-7}/4{,}58 \cdot 10^{-6} = 11 \left[\frac{\mathrm{cm/sec}}{\mathrm{Volt/cm}}\right]$$

berechnen.

Damit ergeben sich für die Pt-Metalle folgende Zahlenwerte der Hall-Konstanten:

Rh + $505 \cdot 10^{-6}$, Pd $-680 \cdot 10^{-6}$,
Ru + $2200 \cdot 10^{-6}$, Pt $-196 \cdot 10^{-6}$.

Der hier angegebene Zahlenwert für Pt, der von dem Nernstschen Wert ($-240 \cdot 10^{-6}$) etwas differiert, beruht ebenfalls auf eigenen Messungen; als Präparat diente eine Pt-Folie höchster Reinheit von Degussa-Frankfurt. Ihre durch Wägung bestimmte Dicke betrug 0,0184 mm, die Magnetfeldstärke $\mathfrak{H} = 34{,}2$ bis 39,8 kGauß und die Stromstärke $\mathfrak{J} = 0{,}6904$ bis 1,1105 A.

Eine theoretische Berechnung dieser Zahlenwerte scheint quantitativ noch nicht möglich zu sein[9].

Die Durchführung dieser Hall-Effektmessungen, die einen beträchtlichen technischen Aufwand erfordern, wurde in dankenswerter Weise durch finanzielle Unterstützung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft ermöglicht.

[1] A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **94**, 560 [1886]; Z. Elektrotechn. **1886**, 549.

[2] H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann. Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 129a [1912].

[3] E. Justi, Z. Naturforschg. **4a**, 472 [1949].

[4] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. I, 19. Aufl., Verlag Teubner, S. 165 ff. Leipzig 1944.

[5] C. A. Crommelin, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Suppl. Nr. 60 [1924].

[6] W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik **7**, 761, 892 [1930].

[7] E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, S. 12 ff. u. 18, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1948.

[8] Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., **4**, S. 117, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1934.

[9] E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193**, 484 [1948].

Die α-Reichweite von Thorium

Von H. Korsching

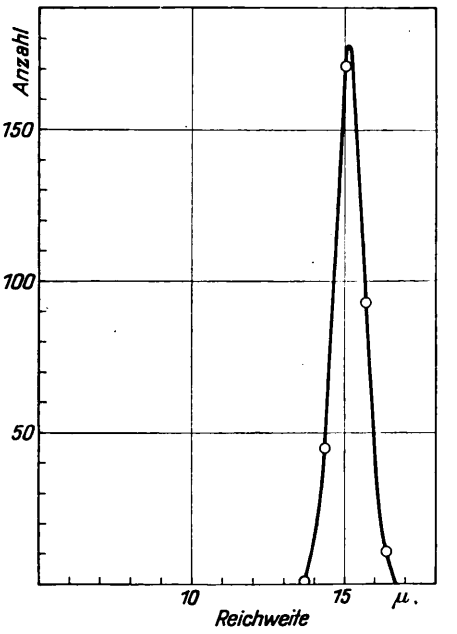
Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 4a, 563 [1949]; eingeg. am 24. Okt. 1949)

Im Verlauf von Untersuchungen über α-Strahlen in photographischen Platten wurden auch die Reichweiten von Thorium und Uran bestimmt. Über die Reichweite von Thorium existieren nur sehr spärliche Angaben. So ist auch in dem Isotopenbericht von Mattauch-Flammersfeld[1] die Energie der α-Strahlung von Th^{232} größer als die von U^{238} angegeben, woraus auch eine größere Reichweite für Thorium folgen würde, was aber nicht der Fall ist. Deshalb erscheint es von Nutzen, die beobachteten Werte mitzuteilen.

Die Messungen wurden mit Ilford-B1-Platten durchgeführt. Für Thorium ergab sich eine Reichweite in der Emulsion von $15{,}1_5 \pm 0{,}2\ \mu$. In Abb. 1 ist eine der erhaltenen Reichweiteverteilungen aufgetragen. Feather[2] teilt unveröffentlichte Resultate von Green und Livesey mit, die für Ilford-C2-Emulsion den Wert $15{,}0 \pm 0{,}2\ \mu$ finden. Eine andere Bestimmung[3] mit half-tone Emulsion ergab $14{,}2 \pm 0{,}2\ \mu$.

Es existiert in der Literatur auch eine Bestimmung der Reichweite[4] von Thorium in Luft durch Wilsonkammer-Messungen. Für 15 °C und 760 mm erhalten die Autoren 2,59 ± 0,05 cm. Aus der Messung in der photographischen Platte läßt sich auf Luftreichweite



umrechnen, wenn man die gut bekannten Luftreichweiten[5] von Uran I und II in Verbindung mit den Reichweiten in der photographischen Platte benutzt. Die letzteren wurden für die B1-Emulsion zu $16{,}3 \pm 0{,}2$ und $19{,}0 \pm 0{,}2\ \mu$ bestimmt. Daraus folgt für Thorium eine Reichweite in Luft von 2,5 cm.

[1] Sonderheft der Z. Naturforschg., Tübingen 1949.
[2] N. Feather, Nucleonics, Juli 1949.
[3] Faraggi, J. Physique Radium **7**, 353 [1946].
[4] G. H. Henderson u. J. L. Nickerson, Physic. Rev. **36**, 1344 [1930].
[5] G. C. Laurence, Philos. Mag. **5**, 1027 [1928]; S. A. Wytzes u. G. J. van der Maas, Physica **13**, 49 [1947].

BESPRECHUNGEN

Geophysik, Teil I und II. Herausgeg. von Julius Bartels. Bd. 17 u. 18 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946". (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science.) Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948. 236 bzw. 321 S., 8°, Preis je DM 10.—.

Dem Herausgeber J. Bartels ist es in hervorragender Weise gelungen, einen vollständigen Überblick über die Geophysik zu geben und damit eine Lücke zu füllen, die in dem Fehlen eines geschlossenen Handbuches bestand. Nach einer Zusammenstellung der Institute und der Grundlagenliteratur durch den Herausgeber folgt ein Bericht von K. Jung über die Erde als Planet, die Erdgestalt, das Erdinnere und die Schwere. Besonders zu begrüßen ist hierbei die zusammenfassende Darstellung der für die Geophysik notwendigen Naturkonstanten mit Fehlergrenzen. Für den Erdmagnetismus gibt F. Errulat zunächst eine Übersicht über die Instrumente und Methoden und diskutiert anschließend die Meßergebnisse getrennt für Land, See und Luftschiff. Die Fortsetzung durch J. Bartels bringt eine Diskussion der Ursachen für den Erdmagnetismus mit einer eingehenden und kritischen Behandlung der statistischen Verfahren. Die den Erdmagnetismus beeinflussenden Vorgänge in der Ionosphäre werden von W. Dieminger diskutiert; Meßmethoden und Meßergebnisse werden erfreulicherweise für die Stichhaltigkeit der verschiedenen theoretischen Ansätze eingehend erörtert. Die atmosphärische Elektrizität behandelt H. Israel; obwohl ein Gesamtüberblick über das atmosphärisch-elektrische Feld, die Leitfähigkeit, Ionenkonstanten, Kondensationskerne, Gewitter und Radioaktivität gegeben werden, hätte man eine etwas breitere Darstellung sicherlich begrüßt. Die Reihe der Anwendungen geophysikalischer Erkenntnisse eröffnet A. Graf mit einem Bericht über Instrumente und Verfahren der angewandten Geophysik. Die mit ihnen erzielten Ergebnisse für die Lagerstätten-Forschung gibt H. Reich mit Beispielen in Übersichtskarten der Erdölfelder und Strukturen Nordwestdeutschlands. Die Auswirkungen geophysikalischer Arbeit für die allgemeine Geologie bearbeitet E. Be-

Bemerkungen zum Verfahren der homologen Linienpaare

Von HEINRICH KAISER

Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen in Dortmund

(Z. Naturforschg. **4a**, 565—570 [1949]; eingegangen am 15. März 1949)

Herrn Prof. W. Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Gerlach-Schweitzersche Verfahren der homologen Linienpaare wird in seiner Struktur untersucht. Das Verfahren hat auch heute noch große praktische Möglichkeiten. Photometrisches Prinzip und leitprobenfreie Eichung sind seine wesentlichen und bleibenden Kennzeichen, dagegen können die Entladungsbedingungen heute besser übertragbar festgelegt werden, als das früher durch ein Fixierungspaar möglich war.

Vor 25 Jahren schrieb Walther Gerlach[1] seine erste Arbeit über die spektrochemische Analyse „Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der quantitativen Spektralanalyse". In dieser Arbeit wurde die moderne Physik der Atomhülle, die damals im wesentlichen vorlag, herangezogen, um sichere Grundlagen für ein Gebiet der angewandten Physik zu gewinnen, das bis dahin wenig und rein empirisch bearbeitet worden war. Schon in dieser ersten Arbeit finden sich die Umrisse eines Analysenverfahrens mit übertragbarer Eichung, das später zusammen mit E. Schweitzer[2] weiter ausgebildet wurde und unter dem Namen „Verfahren der homologen Linienpaare" sehr bekannt geworden ist[3,4]. Wegen der allgemeingültigen Eichung wurde es von Gerlach als „absolutes" Verfahren bezeichnet; wir würden es heute ein „(leitproben-) freies" Verfahren nennen[5]. Durch die Gerlachsche Arbeit wurde zum erstenmal gezeigt, daß solche Methoden wirklich möglich sind: und diese Gewißheit hat die dann einsetzende Entwicklung ermutigt und außerordentlich gefördert.

Trotz dieser großen Bedeutung für die Geschichte der Spektrochemie ist das Verfahren der homologen Linienpaare seit etwa 15 Jahren in der praktischen Anwendung ganz zurückgetreten; es führt in Lehrbüchern und in einigen Laboratorien ein fast mythisches Dasein. Es ist an der Zeit, dieses Verfahren wieder zu tätigem Leben zu erwecken; es hat in der Rangordnung der spektrochemischen Verfahren seine besondere Aufgabe zu erfüllen und kann in seiner Art durch kein anderes Verfahren ersetzt werden. Um das vorzubereiten, soll das Gerlach-Schweitzersche Verfahren im folgenden analysiert und zu den inzwischen gewonnenen Erkenntnissen in Beziehung gesetzt werden. Anschließend sollen einige Überlegungen über die moderne Gestaltung dieses Verfahrens mitgeteilt werden.

Die Bedingungen, die Gerlach und Schweitzer für das Verfahren der homologen Linienpaare aufgestellt haben, zerfallen in zwei Gruppen. Die erste bezieht sich auf die photometrische Auswertung und Eichung, die zweite auf die Lichtquelle.

Bedingungen für die Auswertung:

1. Die Intensität der Analysenlinien des Zusatzelementes Z wird nicht absolut gemessen, sondern bezogen auf die Intensität geeigneter Linien des Grundelementes G oder eines anderen in bestimmter Menge zugesetzten Bezugselementes.
2. Die photometrische Auswertung der Spektralaufnahme geschieht mit dem Auge durch *stufenweise Gleichheitsphotometrie*. Es wird nur festgestellt, ob bestimmte Linien von Z und bestimmte benachbarte Linien von G, die auf dem gleichen Untergrund liegen, gleich stark geschwärzt erscheinen. (Das ist eine sehr einfache Photometrie von mäßiger Genauigkeit, aber ihr Ergebnis ist von den Eigenschaften der photographischen Schicht, der Entwicklung usw. unabhängig.)
3. Die Linienpaare von Z und G werden so ausgewählt, daß ihre Intensitätsverhältnisse möglichst unabhängig von den Anregungsbedingungen in der Lichtquelle sind („Homologe Linienpaare").
4. Das Verfahren wird geeicht, indem für die verschiedenen homologen Linienpaare festgestellt wird, bei welchen Gehalten von Z und G die beiden Linien eines Paares die gleiche Schwärzung zeigen („Fixpunkt" des homologen Paares). Durch die Vorschriften für die Licht-

[1] Wa. Gerlach, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 383 [1925].

[2] E. Schweitzer, Z. anorg. allgem. Chem. **164**, 127 [1927].

[3] Wa. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissions-Spektralanayse, I. Teil, Leipzig 1930.

[4] Wa. Gerlach u. We. Gerlach, Die chemische Emissions-Spektralanalyse, II. Teil, Leipzig 1933.

[5] H. Kaiser, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 1 [1941].

quelle wird dafür gesorgt, daß diese Eichung übertragbar ist.

Bedingungen für die Lichtquelle:

5. Die Verdampfung und Anregung der Probe geschieht in der Funkenentladung eines Kondensators, weil die Funkenentladungen „unspezifisch" sind, und weil man durch Veränderung der Selbstinduktion im Entladungskreis leicht verschiedene Entladungsarten einstellen kann.
6. Die zu der Eichung des Verfahrens gehörenden „richtigen" Entladungsbedingungen werden mit Hilfe eines „Fixierungspaares" eingestellt. Als Fixierungspaar nimmt man zwei benachbarte Linien des gleichen Elementes, und zwar eine Linie des neutralen Atoms und eine des Ions, deren Intensitätsverhältnis sich empfindlich mit den Entladungsbedingungen ändert. Man stellt diese durch Wahl der Selbstinduktion so ein, daß die beiden Fixierungslinien gleich stark geschwärzt sind.

Die erste dieser Bedingungen, die relative Intensitätsmessung, ist zur selbstverständlichen Grundlage praktisch aller modernen quantitativen Analysenverfahren geworden, die in diesem Sinn Abkömmlinge des Verfahrens der homologen Linienpaare sind.* Auch die dritte Bedingung ist allgemein übernommen worden. Dagegen sind die Bedingungen 2 und 4 die besonderen Kennzeichen des Verfahrens. Sein photometrischer Rang wird besonders deutlich, wenn man sich klar macht, daß ihm unter den (an Leitproben) gebundenen Verfahren jenes altbekannte entspricht, bei dem das Spektrum der unbekannten Probe zwischen die Spektren von Proben mit abgestuften Gehalten eingeordnet wird.

Warum ist nun das Verfahren der homologen Linienpaare seit Anfang der dreißiger Jahre zurückgetreten? Seit dieser Zeit etwa richtete sich die Kraft der methodisch-technischen Entwicklung mehr und mehr auf die Verfahren hoher und höchster Genauigkeit, die vor allem von den Laboratorien der Metallindustrie verlangt wurden. Alles andere blieb liegen. Dazu kam noch ein mehr äußerlicher Grund: Die Funkenerzeuger, die damals auf den Markt kamen, hatten meist keine stetig veränderliche Selbstinduktion, so daß man die Gleichheit der in den früheren Analysentabellen angegebenen Fixierungspaare oft nicht ohne weiteres erreichen konnte.

Heute zeigt sich aber sehr deutlich, daß man zwischen den hochgezüchteten Verfahren großer Genauigkeit und den reinen Übersichtsverfahren, die nur die Größenordnung der Gehalte liefern, ein rasches, zuverlässiges Verfahren mäßiger Genauigkeit braucht, mit dem man z. B. die Typen der technischen Legierungen desselben Grundmetalls unterscheiden kann. Genau das leistet das Verfahren der homologen Linienpaare.

Wie muß das Verfahren der homologen Linienpaare auf Grund der inzwischen erarbeiteten Erkenntnisse gestaltet werden?

An den Vorschriften für die Photometrie und die Eichung braucht nichts geändert zu werden. Dagegen wäre es ein Anachronismus, wollte man die Anregungsbedingungen heute noch durch ein Fixierungspaar festlegen. Das Fixierungspaar war ein Notbehelf zu einer Zeit, als man noch sehr wenig über die physikalischen Vorgänge in den spektrochemischen Lichtquellen wußte. Das hat Gerlach[6] selbst schon 1938 ganz unmißverständlich ausgesprochen.

Mit dem Fixierungspaar hängt eine andere Vorstellung von W. Gerlach eng zusammen, die heute revidiert werden muß; es ist die Vorstellung von der Unveränderlichkeit der Fixpunkte für die Analysenpaare. Der Fixpunkt sei „völlig unabhängig von der Art und dem Dampfdruck der gleichzeitig in der Entladung zum Leuchten gebrachten Elemente" (Anm. 3, S. 66). Ähnlich wird immer wieder formuliert, und es gibt keinen Zweifel darüber, daß der mitreißende Schwung der frühen Arbeiten gerade dieser Überzeugung entsprang. Wie stehen wir heute dazu?

Es ist sehr einfach: Wir haben den methodischen Rahmen von 1930 längst verlassen und dürfen daher nicht an einer Behauptung festhalten, die *nur in diesem Rahmen und für geringe Photometriergenauigkeit* weitgehend Gültigkeit besaß. Die heutigen *verfeinerten* Methoden der Photometrie haben gezeigt, daß die Fixpunkte homologer Linien selbst bei konstant gehaltenen Anregungsbedingungen nicht unabhängig von

* In der englisch-amerikanischen Literatur wird dieses Prinzip als „internal standard method" bezeichnet. Die sog. „external standard method" ist nur eine Abwandlung, bei der ein größerer Abstand der zu vergleichenden Wellenlängen durch ein Hilfsspektrum photometrisch überbrückt wird. Auch dieses Hilfsmittel ist bereits von Gerlach und Schweitzer angegeben worden.

[6] Wa. Gerlach, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **17**, 1217 [1938].

störenden Einflüssen der verschiedensten Art sind (s. die folgenden Beispiele), die man sorgfältig berücksichtigen muß, wenn man eine brauchbare Arbeitsvorschrift entwickeln will. Um diese Dinge sind die lebhaften Auseinandersetzungen in den Jahren vor dem Kriege gegangen. Um der Klarheit willen sollte man die frühere Formulierung, die oft, vielfach aus dem methodischen Zusammenhang herausgelöst, zitiert worden ist, ganz fallen lassen. Es ist sehr nützlich, in diesem Zusammenhang die kritischen Überlegungen nachzulesen, die sich in den Gerlachschen Arbeiten zu dieser Frage finden[1,3,4]. In ihnen ist viel spätere Erkenntnis vorweggenommen.

Will man ein leitprobenfreies Analysenverfahren mit allgemein übertragbarer Eichung entwikkeln, so genügt es nicht, konstante Versuchsbedingungen herzustellen, mit denen eine bestimmte Apparatur genaue und wiederholbare Analysenwerte liefern könnte. Die Aufgabe ist schwieriger: man muß die Versuchsbedingungen so genau und vollständig *beschreiben*, daß man sie überall und jederzeit wiederherstellen kann. Für das Verfahren der homologen Linienpaare scheiden daher zunächst noch die Lichtquellen aus, bei denen die Verdampfung der Probe zum größten Teil eine Folge der hohen Temperatur der Elektroden ist. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die sich dabei abspielen, kann man zwar vielfach konstant halten, aber man kann sie nur in Ausnahmefällen hinreichend beschreiben. Wie vor 25 Jahren sind wir daher auch heute in erster Linie auf den Funken als Lichtquelle angewiesen. Erst später könnte man versuchen, auch den Abreißbogen oder den Wechselstrombogen mit hoher Treibspannung (3000 V), der in Amerika sehr verbreitet ist, heranzuziehen, wenn man im Bereich sehr geringer Konzentrationen (unter 0,01%) arbeiten will.

Die Aufgabe, den Funken zu beschreiben, ist zweigeteilt. Man muß zunächst die Art der elektrischen Entladung festlegen und dann die Verdampfungs- und Leuchtbedingungen in dieser elektrisch bestimmten Entladung. Für den ersten elektrotechnischen Teil der Aufgabe ist die Lösung vollständig bekannt. Es genügt, die elektrischen Daten des Entladekreises, also die Kapazität des Kondensators, die Selbstinduktion, den Ohmschen Widerstand und die Entladespannung des Kondensators anzugeben, wenn man dafür gesorgt hat, daß die Entladespannung für die einzelnen Funken immer gleich ist und vor allen Dingen nicht von den stets wechselnden Bedingungen in der Analysenfunkenstrecke abhängt[7]. Das kann durch eine Hilfsfunkenstrecke geschehen, die mit der Analysenfunkenstrecke in Reihe liegt[8,9], oder besser noch durch einen Synchronschalter, der den Ladekreis des Kondensators bis zum Augenblick des Funkenüberschlags vollständig vom Entladungskreis trennt. Eine solche „gesteuerte" Entladung hat zuerst O. Feußner[10] eingeführt; er benutzte als Schalter eine synchron umlaufende Funkenstrecke. Dasselbe kann man auch mit Röhren erreichen.

Viel schwieriger, aber auch physikalisch reizvoller, ist die Aufgabe, die Verdampfung und die Anregung übertragbar festzulegen. Darüber soll einiges mehr gesagt werden; denn gerade hierin zeigt sich der Fortschritt in der Methode. Die Verdampfung und Anregung kann man beeinflussen durch die Daten der gesteuerten elektrischen Entladung, durch die Dauer ihrer Einwirkung, durch die Form und den Abstand der Elektroden, durch die Art, wie die Probe in die Entladung hineingebracht wird, endlich durch absichtliche Zusätze. Man sieht schon aus dieser Aufzählung, wie vielerlei Angaben heute nötig sind, und es wird die besondere Aufgabe bei der Neubearbeitung des Verfahrens sein, Bedingungen zu finden, die für möglichst verschiedenartiges Probenmaterial brauchbar sind.

Als Beispiel zeigt Abb. 1 den Einfluß der Brennzeit der Entladung und zugleich den der Elektrodengröße auf das Intensitätsverhältnis zweier Analysenlinien. Man beachte, welch großer Unterschied schon nach ganz kurzer Zeit zwischen der Probe mit 1 mm ∅ und der mit 6 mm ∅ auftritt, obwohl die gesteuerte Funkenentladung in beiden Fällen völlig dieselbe ist. Es kommt eben auf die Flächenbelastung durch die Funkeneinschläge an. Wie H. Kaiser[11] gezeigt hat, fallen diese Abfunkkurven für die verschiedenen Durchmesser zusammen, wenn man die spezif.

[7] H. Kaiser u. A. Wallraff, Ann. Physik V **34**, 297 [1939].

[8] S. M. Raiski, J. techn. Physics USSR **9**, 1719 [1939].

[9] H. Kaiser, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 98 [1941].

[10] O. Feußner, Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 551 [1932/33].

[11] H. Kaiser, Spectrochim. Acta [Berlin] **1**, 1 [1939].

Abfunkzeit in sec/mm² auf der Abszisse aufträgt. Auch das Intensitätsverhältnis eines Paares desselben Elementes (Fixierungspaar) aus Bogen- und Funkenlinie kann sich in ähnlicher Weise im Verlaufe des Abfunkens ändern.

Die Abb. 2 zeigt einen anderen Einfluß der Elektrodenform und des Elektrodenabstands auf

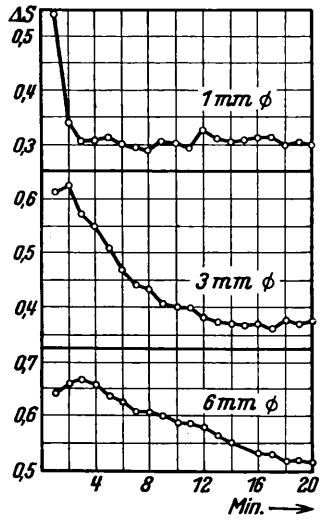


Abb. 1.
Abfunkkurven von Hydronalium bei verschiedenem Elektrodendurchmesser. Linienpaar: Al 2816/Mg 2791.

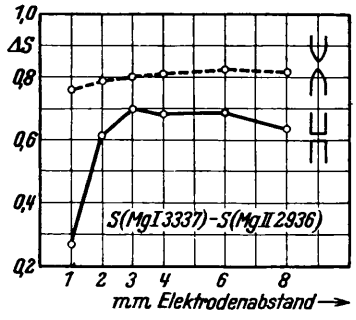


Abb. 2. Kühlung des strahlenden Metalldampfes an Elektroden verschiedener Form.

die Intensitätsverhältnisse im Spektrum, den der Kühlung. Als Beispiel ist hier ein Fixierungspaar gewählt. Es ist bekannt, daß der größte Teil der Strahlung im Funken aus Dampfwolken stammt, die durch die Entladung aus den Elektroden herausgeschlagen werden, dann aber unabhängig von der Entladung weiterleben und ihre Energie allmählich verlieren[7]. Wenn die Dampfwolken bei kurzem Elektrodenabstand schon bald auf die Gegenelektrode treffen, werden sie stark abgekühlt; dadurch wird vor allem die Strahlungsstärke der Bogenlinien herabgesetzt, die sonst noch lange nach dem Ausbruch nachleuchten. Die Abb. 2 zeigt deutlich, wieviel stärker der Dampf an Elektroden mit ebenen Stirnflächen als an spitzen Elektroden gekühlt wird. Auch hierbei war der elektrische Verlauf der gesteuerten Entladung in allen Fällen sicher derselbe.

Je nach der Elektrodenform werden die Proben vom Funken abgearbeitet. Dadurch kommt im Verlauf der Abfunkzeit frisches Material in den Funken, und zwar je nach der ursprünglichen Form in verschiedener Weise. Auch das kann die Intensitätsverhältnisse der Analysenlinien verschieben.

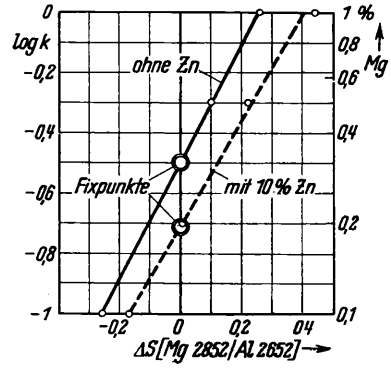


Abb. 3. Verschiebung der Eichkurven für die Mg-Bestimmung im Aluminium durch Zinkzusatz (nach Balz[12]).

Um Einflüsse dieser Art bei der Analyse verschiedenartiger Proben möglichst zu unterdrükken, wird es für das Verfahren der homologen Linienpaare am besten sein, für die Probe eine ebene Fläche vorzuschreiben und ihr eine Gegenelektrode aus einem geeigneten Material gegenüberzustellen. Man kann dazu etwa Kohle oder Aluminium nehmen. Form und Abstand der Gegenelektrode müssen genau angegeben werden, damit die Verteilung der Funkeneinschläge und die Kühlung definiert sind. (Vorschlag: Elektrodenabstand 2,5 mm, Form: Kugelkalotte mit 2,5 mm Radius, oder aber eine Kegelspitze mit 30° Öffnungswinkel.)

Durch das Material der Gegenelektrode kann man nun weitere Störeinflüsse ausschalten. Die Fixpunkte von Analysenpaaren verschieben sich bei manchen Legierungen, wenn weitere Elemente zugesetzt werden (sog. dritte Partner). Die Abb. 3 zeigt das am Beispiel einer Mg-Bestimmung in Al.

wo sich die ganze Eichkurve parallel zu sich selbst verschiebt, wenn man den Proben 10% Zn zusetzt. Der Mg-Gehalt wird dann um etwa 50% zu hoch gefunden (G. Balz[12]), wenn man die Eichkurve für die Zn-freien Proben zugrundelegt. Van Calker[13] hat entdeckt, daß diese Störung verschwindet, wenn man eine Kohle-Gegenelektrode in so kurzem Abstand verwendet, daß die Einschlagstelle ganz von den reduzierenden Kohlegasen eingehüllt wird. Wahrscheinlich nimmt die Störung ihren Weg über die Oxydation der Metalloberfläche. Dafür spricht auch noch, daß sich die Eichkurve durch den Zn-Zusatz nicht verschiebt, wenn man die Lösungen dieser Legierungen nach der Methode von Scheibe und Rivas[14] auf Kohle verfunkt.

Bei der Analyse von Stählen nach dem Verfahren der homologen Paare muß das Material der Gegenelektrode — Aluminium — bei der Überwindung einer anderen Schwierigkeit helfen. Bei vielen Stählen, ebenso bei anderen Metallen mit hoher Elektronen-Austrittsarbeit, wie Cu, Ag, Au, Pt usw., kommt es vor, daß der Funke nicht als normaler hochfrequenter Bogen mit niedriger Brennspannung brennt, sondern daß Übergangsformen zur Glimmentladung auftreten. Dann laufen die Funken leckend über große Flächen der Elektroden, die Verdampfung des Metalls ist gering, die Anregung unbestimmt. Kaiser und Wallraff[15] konnten zeigen, daß diese für die Spektrochemie sehr unangenehme Erscheinung mit der Ausbildung von Oberflächenschichten zusammenhängen muß. Török[16] hat bemerkt, daß diese undefinierte laufende Entladungsform bei Stählen nicht auftritt, wenn man eine Gegenelektrode aus Aluminium nimmt. Den Erfolg dieser Maßnahme erkennt man schon am Bilde der Einschlagstellen, das Abb. 4* zeigt. Die beiden unteren Abfunkstellen wurden mit einer Kohle als Gegenelektrode erzeugt; man sieht viele schwache Narben von den laufenden Funken, die den Stahl auf einer großen Fläche nur abgeleckt, aber nicht angefressen haben. Mit einer Aluminium-Gegenelektrode sieht es anders aus (oben). In der Mitte der Abfunkstellen erkennt man die tiefen Narben der normalen Funkenentladung, die das Metall stark angefressen hat und die auf eine kleine Fläche beschränkt ist. Ganz außen sind die schwachen Narben von laufenden Funken zu sehen, die auch hier kurz nach dem Einschalten auftreten. Dazwischen liegt ein Ring von aufgestäubtem, weißem Aluminiumoxyd, der beim rechten Einschlag zu sehen ist, beim linken weggewischt wurde. Dieses Oxyd bewirkt, daß der Funke normal brennt. Wenn diese Tatsache mit der niedrigen Austrittsarbeit des Aluminiumoxyds zusammenhängt, könnte man vielleicht sagen, daß man hier während des Abfunkens eine Oxydkathode herstellt, an der sich eine normale Bogenkathode ausbilden kann.

Besonders wichtig wäre eine vernünftige Auswahl der elektrischen Entladungsart durch die Wahl der Daten für den Funkenkreis. Sie bestimmen Stromstärke, Zeitdauer und Energie der einzelnen Funken und damit auch ihre Einwirkung auf die Elektroden. Darüber liegt außer einigen sehr allgemeinen Regeln noch nichts Systematisches vor; nicht einmal das Problem wird überall deutlich gesehen. Es gibt neuerdings eine Unzahl von Schaltungsvarianten für Funkenerzeuger, obwohl klar sein müßte, daß man von der Schaltungstechnik nichts mehr erwarten kann, nachdem das Prinzip der Steuerung bekannt ist.

Wir sind also leider noch immer darauf angewiesen, es mit Entladungsarten zu versuchen, die sich schon in der praktischen Arbeit bewährt haben. Eine solche vielfach brauchbare Entladung ist z. B. die folgende für einen Funkenerzeuger mit Steuerung durch eine synchron-rotierende Funkenstrecke:

Kapazität 6500 pF,
Selbstinduktion 0,8 mH,
Ohmscher Widerstand möglichst klein (Leitungen),
Entladespannung 12 kV_{eff}.

Diese Entladung hat genügende Energie, gibt wenig Untergrund im Spektrum und gute Nachweisempfindlichkeit. Man kann diese Daten umrechnen, um auch mit anderen Funkenerzeugern dieselbe Entladungsart zu bekommen[17]. Die angegebene Entladung ist mit dem handelsüblichen

[12] G. Balz, Z. Metallkunde **30**, 206 [1938].
[13] J. van Calker, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 340 [1944].
[14] G. Scheibe u. A. Rivas, Z. angew. Chemie **49**, 443 [1936].
[15] H. Kaiser u. A. Wallraff, Z. Physik **112**, 215 [1939].
[16] T. Török, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 26 [1941].
* s. Tafel, S. 572a.
[17] H. Kaiser, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 229 [1942].

Modell des Feußnerschen Funkenerzeugers*, das in mehreren hundert Stück verbreitet ist, ohne weiteres herzustellen, ein Umstand, der für die angestrebte allgemeingültige Übertragbarkeit der Versuchsbedingungen und der Eichung von besonderer praktischer Bedeutung ist.

Zur Photometrie und Eichung ist wenig zu sagen. Es hat keinen Sinn, mit dem Verfahren der homologen Linienpaare nach besonderer Genauigkeit zu streben. Für genaue Analysen gibt es bessere Möglichkeiten. Schwärzungsunterschiede von 0,15 kann man noch gut erkennen, und so wird man die Konzentrationsstufen für die Fixpunkte, wenn möglich, in geometrischer Reihe mit dem Faktor $\sqrt{2}$ wählen. Oft wird es sogar ausreichen, wenn die Gehalte der Fixpunkte etwa nach Potenzen von 2 gestaffelt sind. Die Konzentrationswerte, die zu den Fixpunkten gehören, wird man zweckmäßig mit Hilfe eines genauen photometrischen Meßverfahrens aus einer Eichkurve bestimmen.

Die von Gerlach aufgestellte Bedingung, daß die beiden Linien eines homologen Paares auf gleichem Untergrund liegen sollen, muß streng eingehalten werden, wenn die Analysentabellen allgemein verwendbar sein sollen. Nur dann ist der Fixpunkt des Paares von der Spaltbreite, von Dispersion und Auflösung des verwendeten Spektrographen unabhängig. Da sich die Bauweise von Spektralapparaten gerade jetzt in starker Entwicklung befindet, ist es besonders notwendig, diese Forderung zu befolgen, damit die Tabellen nicht in Kürze veralten.

Sehr wichtig ist die richtige Lichtführung. Man muß dafür sorgen, daß alle Teile der Lichtquelle in derselben Weise zur Spaltbeleuchtung beitragen. *Daher muß die Lichtquelle durch eine Linse unmittelbar vor dem Spalt in die Öffnungsblende des Spektrographen abgebildet werden*, und zwar so, daß kein Teil der Lichtquelle durch den Rand der Blende abgeschattet wird. Anders läßt sich die angestrebte Übertragbarkeit der Eichung nicht sichern. Selbstverständlich kann die Lichtquelle auch in zwei Schritten durch eine Zwischenabbildung in die Öffnungsblende abgebildet werden, wie es häufig gemacht wird.

Nun müßten Tabellen homologer Linienpaare für den ganzen Kreis der wichtigen Analysenaufgaben neu erarbeitet werden, eine Aufgabe, die wohl nur in verabredeter Zusammenarbeit vieler Laboratorien geleistet werden kann. Einige Tabellen sind bereits in Arbeit; sie sollen zusammen mit den vielen Einzelheiten, die noch zu erörtern wären, an anderer Stelle gebracht werden. Hier kam es darauf an, Stand, Möglichkeiten und Probleme des Verfahrens der homologen Linienpaare in großen Umrissen darzustellen und zu zeigen, daß es sich lohnt, die Arbeiten an diesem ältesten leitprobenfreien Verfahren wieder aufzugreifen.

* Hersteller: heute Apparate- und Transformatorenfabrik Paul Metz, Fürth i. B.; fr. W. C. Heraeus, Hanau.

Vergleich von Schwärzungsdifferenz- und Linienbreitenverfahren für die quantitative spektrochemische Analyse

Von Walter Rollwagen und Hildegard Weltz

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne, München

(Z. Naturforschg. 4 a, 570—573 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Es wird das übliche Verfahren der Schwärzungsmessung mit dem neuen Verfahren der Breitenmessung zur Bestimmung von Intensitätsverhältnissen von Spektrallinien verglichen. Dabei ergibt sich, daß das Breitenverfahren grundsätzlich von Vorteil ist, wenn eine der Linien starke Selbstumkehr zeigt, und daß in allen übrigen Fällen das Breitenverfahren nur dann Vorteile bringt, wenn die verwendete Analysenmethode keine exakte Berücksichtigung der Plattencharakteristik in sich schließt.

Die bis heute übliche Methode des photographischen Intensitätsvergleiches von zwei Spektrallinien beruht auf der Messung der Schwärzungsdifferenz dieser beiden Linien (*1S*-Verfahren). Daneben beginnt die von Gerlach und Rollwagen[1] vorgeschlagene Methode der Brei-

[1] Gerlach u. Rollwagen, z. B. Naturwiss. **25**, 570 [1937].

Modell des Feußnerschen Funkenerzeugers*, das in mehreren hundert Stück verbreitet ist, ohne weiteres herzustellen, ein Umstand, der für die angestrebte allgemeingültige Übertragbarkeit der Versuchsbedingungen und der Eichung von besonderer praktischer Bedeutung ist.

Zur Photometrie und Eichung ist wenig zu sagen. Es hat keinen Sinn, mit dem Verfahren der homologen Linienpaare nach besonderer Genauigkeit zu streben. Für genaue Analysen gibt es bessere Möglichkeiten. Schwärzungsunterschiede von 0,15 kann man noch gut erkennen, und so wird man die Konzentrationsstufen für die Fixpunkte, wenn möglich, in geometrischer Reihe mit dem Faktor $\sqrt{2}$ wählen. Oft wird es sogar ausreichen, wenn die Gehalte der Fixpunkte etwa nach Potenzen von 2 gestaffelt sind. Die Konzentrationswerte, die zu den Fixpunkten gehören, wird man zweckmäßig mit Hilfe eines genauen photometrischen Meßverfahrens aus einer Eichkurve bestimmen.

Die von Gerlach aufgestellte Bedingung, daß die beiden Linien eines homologen Paares auf gleichem Untergrund liegen sollen, muß streng eingehalten werden, wenn die Analysentabellen allgemein verwendbar sein sollen. Nur dann ist der Fixpunkt des Paares von der Spaltbreite, von Dispersion und Auflösung des verwendeten Spektrographen unabhängig. Da sich die Bauweise von Spektralapparaten gerade jetzt in starker Entwicklung befindet, ist es besonders notwendig, diese Forderung zu befolgen, damit die Tabellen nicht in Kürze veralten.

Sehr wichtig ist die richtige Lichtführung. Man muß dafür sorgen, daß alle Teile der Lichtquelle in derselben Weise zur Spaltbeleuchtung beitragen. *Daher muß die Lichtquelle durch eine Linse unmittelbar vor dem Spalt in die Öffnungsblende des Spektrographen abgebildet werden*, und zwar so, daß kein Teil der Lichtquelle durch den Rand der Blende abgeschattet wird. Anders läßt sich die angestrebte Übertragbarkeit der Eichung nicht sichern. Selbstverständlich kann die Lichtquelle auch in zwei Schritten durch eine Zwischenabbildung in die Öffnungsblende abgebildet werden, wie es häufig gemacht wird.

Nun müßten Tabellen homologer Linienpaare für den ganzen Kreis der wichtigen Analysenaufgaben neu erarbeitet werden, eine Aufgabe, die wohl nur in verabredeter Zusammenarbeit vieler Laboratorien geleistet werden kann. Einige Tabellen sind bereits in Arbeit; sie sollen zusammen mit den vielen Einzelheiten, die noch zu erörtern wären, an anderer Stelle gebracht werden. Hier kam es darauf an, Stand, Möglichkeiten und Probleme des Verfahrens der homologen Linienpaare in großen Umrissen darzustellen und zu zeigen, daß es sich lohnt, die Arbeiten an diesem ältesten leitprobenfreien Verfahren wieder aufzugreifen.

* Hersteller: heute Apparate- und Transformatorenfabrik Paul Metz, Fürth i. B.; fr. W. C. Heraeus, Hanau.

Vergleich von Schwärzungsdifferenz- und Linienbreitenverfahren für die quantitative spektrochemische Analyse

Von Walter Rollwagen und Hildegard Weltz

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne, München

(Z. Naturforschg. 4 a, 570—573 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Es wird das übliche Verfahren der Schwärzungsmessung mit dem neuen Verfahren der Breitenmessung zur Bestimmung von Intensitätsverhältnissen von Spektrallinien verglichen. Dabei ergibt sich, daß das Breitenverfahren grundsätzlich von Vorteil ist, wenn eine der Linien starke Selbstumkehr zeigt, und daß in allen übrigen Fällen das Breitenverfahren nur dann Vorteile bringt, wenn die verwendete Analysenmethode keine exakte Berücksichtigung der Plattencharakteristik in sich schließt.

Die bis heute übliche Methode des photographischen Intensitätsvergleiches von zwei Spektrallinien beruht auf der Messung der Schwärzungsdifferenz dieser beiden Linien (*1S*-Verfahren). Daneben beginnt die von Gerlach und Rollwagen[1] vorgeschlagene Methode der Brei-

[1] Gerlach u. Rollwagen, z. B. Naturwiss. **25**, 570 [1937].

tenmessung (B-Verfahren) an Bedeutung zuzunehmen, da nach den Veröffentlichungen von Eastmond und Williams[2] und Coheur[3] mit dem B-Verfahren ein größerer Konzentrationsbereich erfaßt wird oder kleinere Fehlerbreiten gemessen werden. Es erscheint uns deshalb gerechtfertigt, im folgenden die Hauptzüge der beiden Verfahren einander gegenüberzustellen.

A. Arbeitsweise der Verfahren

Das ΔS-Verfahren: Im linearen Teil der Schwärzungskurve ist die Differenz der Schwärzungen zweier Linien proportional dem Logarithmus ihres Intensitätsverhältnisses. Wird durch eine geeignete Transformation die Schwärzungskurve im Bereich kleiner Schwärzungen gestreckt, so tritt an die Stelle der Schwärzung S eine transformierte Größe[4].

Das B-Verfahren: Es werden für die stärkere der zu vergleichenden Linien (Breitenlinie I_B) diejenigen Stellen der Linienflanken bestimmt, für welche die Schwärzung gleich der Schwärzung im Schwerpunkt der schwächeren Linie (Normierungslinie I_n) ist. Der Abstand dieser beiden Stellen ist die Breite B. Der Wert B liefert ein relatives, aber eindeutiges Maß für das Intensitätsverhältnis. Um einen Vergleich der beiden Verfahren durchführen zu können, muß zunächst geklärt werden, welche Parameter den Endwert einer ΔS- bzw. B-Messung beeinflussen.

B. Die Parameter des ΔS- und B-Verfahrens

ΔS-Parameter

a) Die *Lichtquelle* emittiert ein bestimmtes Intensitätsverhältnis des betrachteten Linienpaares. Dabei verstehen wir unter Intensität einer Linie den gesamten Energiebetrag, der von dem der Linie zugeordneten $\Delta\nu$-Bereich ausgestrahlt wird. Ziehen wir für den Vergleich eine Entladung heran, bei der reine Temperaturanregung vorausgesetzt werden darf, dann bestimmen hauptsächlich folgende Parameter die Intensität der Einzellinien und damit ihr Intensitätsverhältnis: Der Temperaturverlauf in der Entladung, die Konzentration, die Energieniveaus der Linie, die Konzentrationsverteilung in der Entladung infolge ihres Einflusses auf Selbstabsorption und Selbstumkehr. Wenn man berücksichtigt, daß bei der ΔS-Messung nur die Energie im Schwerpunkt der Linienstrahlung als Maß für deren Gesamtintensität genommen wird, so ist außerdem der quantitative Verlauf der Doppler- und Stoßverbreiterung in Rechnung zu setzen.

b) Im *Spektralapparat* wird das eingestrahlte Intensitätsverhältnis im Linienschwerpunkt geändert durch die Spaltbreite[5], bei einem Gitterspektrographen nicht-stigmatischer Abbildung durch die Spalthöhe und durch die wellenlängenabhängigen Größen Absorption, Breite des abbildenden Bündels und optische Fehler.

c) Die auf der *photographischen Platte* den ΔI-Werten entsprechenden ΔS-Werte hängen von der Gestalt der Schwärzungskurve ab und damit von der Plattensorte, der Emulsionsnummer, von der Art, Dauer, Temperatur und Gleichmäßigkeit der Entwicklung, vom Zwischenbad, von Fixierung und Trocknung. Wir nehmen dabei für diese Gegenüberstellung an, daß beide Linien der gleichen Schwärzungskurve gehorchen.

d) Beim *Photometrieren* wird je nach der Beleuchtungsart ein verschiedener ΔS-Wert gemessen (Callier-Effekt). Besonders bei sehr engem Photometerspalt wächst mit zunehmender Korngröße der Photometriefehler. Für den Rückschluß von den ΔS-Werten auf die ΔI-Werte muß sowohl gleicher wie ungleicher Untergrund im Bereich der Linien exakt eliminiert werden.

B-Parameter

a') Für die B-Messung sind für eine qualitative Gegenüberstellung die gleichen Parameter maßgebend wie unter a).

b') Auch hier gehen die gleichen Größen ein wie unter b), die Spaltbreite aber in viel stärkerem Maß. Die Dispersion verändert das Profil des Linienbildes zusätzlich und damit den B-Wert.

c') Unter der gleichen Einschränkung — gleiche Schwärzungskurve für beide Linien — fallen alle Entwicklungseinflüsse weg. Die Abhängigkeit von der Plattensorte bleibt bestehen, weil die Lichtstreuung in der Schicht sortenabhängig ist. Außerdem wirken sich die unter dem Begriff „Nachbareffekte" zusammengefaßten Entwicklungseffekte aus. Nach unseren bisherigen Messungen sind sie aber sicher von untergeordneter Bedeutung.

[2] Eastmond u. William, J. opt. Soc. America **38**, 800 [1948].
[3] Coheur, z. B. J. opt. Soc. America **36**, 498 [1946].
[4] H. Kaiser, Spectrochim. Acta [Berlin] **3**, 159 [1948].
[5] Z. B. H. Kaiser u. G. Hansen, Spectrochim. Acta [Berlin] **3**, 433 [1948].

d') Da beim B-Verfahren die jeweils einander gleichen Schwärzungswerte nur indirekt zur Messung benützt werden, ist der unter d) genannte Callier-Effekt von geringerem Einfluß. Der Untergrund ist nur zu berücksichtigen, wenn er bei beiden Linien verschieden ist. Für die Auswertung kann die Breite β des Photometerspalts eine Rolle spielen. Unter der Annahme eines exakt rechteckigen Profils der Breitenlinie wird für $I_n \to 0$ eine Breite $\alpha+\beta$ gemessen, wenn α die Profilbreite ist, im Falle I_n etwas kleiner I_B eine Breite $\approx \alpha-\beta$. Die größte Breitendifferenz ergibt sich also zu 2β. Für ein trapezförmiges Profil der I_B-Linie fällt der Einfluß der Photometerspaltbreite weg, mit Ausnahme der Breitenwerte zwischen $\gamma+\beta$ und $\gamma-\beta$, sowie $\Gamma+\beta$ und $\Gamma-\beta$, wenn γ die Dach- und Γ die Basisbreite des Trapezes ist. Wir werden es fast ausnahmslos mit einem S-förmigen Verlauf des Linienprofils zu tun haben; in diesem Fall wirkt sich β als Korrekturgröße zweiter Ordnung aus. Da man beim B-Verfahren mit möglichst engem Photometerspalt arbeiten wird, ist der unter d) genannte Einfluß der Korngröße besonders störend.

C. Vergleich des erfaßbaren Konzentrationsbereiches

Beim ΔS-Verfahren ist die für ein eindeutiges Ergebnis notwendige Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz von der Konzentration nur gewährleistet, wenn der Schwärzungsschwerpunkt beider Linien konzentrationsabhängig ist. Selbstumkehr und Solarisation setzen eine Grenze. Dabei kann die Wirkung der Solarisation durch geeignete Stufenfilter ausgeschaltet werden. Beim B-Verfahren hingegen muß nur die Normierungslinie im Bereich der endlichen Neigung der Schwärzungskurve liegen. Die Erscheinung der Selbstumkehr begrenzt das B-Verfahren nicht, da die Lichtintensität der Linienflanken konzentrationsabhängig bleibt. Eastmond und Williams haben dazu Messungen veröffentlicht. Diese Messungen zeigen, daß für die S-Messung die Zn-Linie 2138,5 Å in ihrem Analysenfall bis zu einer Konzentration von 0,3% verwendet werden konnte, während die B-Messungen bis zu einer Konzentration von 10% durchgeführt wurden, ohne daß für diesen Wert eine grundsätzliche Grenze erreicht war. Es sei ausdrücklich vermerkt, daß der kleinere Bereich des ΔS-Verfahrens nicht durch photographische Effekte bedingt ist (im Gegensatz zur Solarisation); er wäre für ein photoelektrisches Verfahren gleich groß.

D. Die Bedeutung der beiden Verfahren für die Praxis

Um einen gültigen Vergleich in bezug auf die praktische Bedeutung der beiden Verfahren anzustellen, muß vor allem zweierlei beachtet werden, einmal, welche der unter B betrachteten Parameter konstant gehalten werden können, zum anderen, mit welchem Gewicht die nicht konstant einstellbaren Parameter das Ergebnis beeinflussen. Die Vorgänge in der Lichtquelle lassen sich ohne quantitative Messungen schwer abschätzen. Es erscheint uns aber sicher, daß bei Verwendung von Linien, die Selbstumkehr zeigen, die ΔS-Werte auf Anregungsschwankungen empfindlicher reagieren als die B-Werte. Die apparativen Größen sind ohne Schwierigkeiten konstant zu halten. Die für beide Verfahren sehr unterschiedliche Wirkung einer Variation dieser Größen kann deshalb unbesprochen bleiben. Der starke Einfluß der Apparat-Spaltbreite auf die Größe des B-Wertes erfordert allerdings sehr genau gearbeitete Spaltmechanismen. Die auch aus anderen Gründen sich langsam durchsetzenden geritzten Spalte gewinnen deshalb im Hinblick auf das B-Verfahren zusätzliche Bedeutung. Ein Vergleich der Einflüsse der photographischen Platte zeigt eindeutig die Überlegenheit des B-Verfahrens. Bei der Ausarbeitung der spektrographischen Methodik nach dem ΔS-Verfahren ist sehr viel Mühe darauf verwandt worden, dieser Einflüsse Herr zu werden. Es ist in all den Fällen nahezu restlos gelungen, in denen für Reihenanalysen sorgfältige Arbeitsvorschriften ermittelt wurden. Für die zahlreichen Fälle aber, in denen kein erprobtes Analysenrezept zur Verfügung steht, kann die beim B-Verfahren automatische Ausschaltung der Platteneinflüsse ausschlaggebend sein.

Zusammenfassend sehen wir die Bedeutung der beiden Verfahren folgendermaßen: In allen Fällen, in denen sorgfältig ausgearbeitete Analysenverfahren vorliegen, oder in denen nach bekannten Methoden die Charakteristik der photographischen Platte ermittelt wird, arbeiten beide Verfahren — nach den bis heute bekannt gewordenen Vergleichen — mit ungefähr gleicher Genauigkeit.

H. Kaiser, Bemerkungen zum Verfahren der homologen Linienpaare. (S. 565)

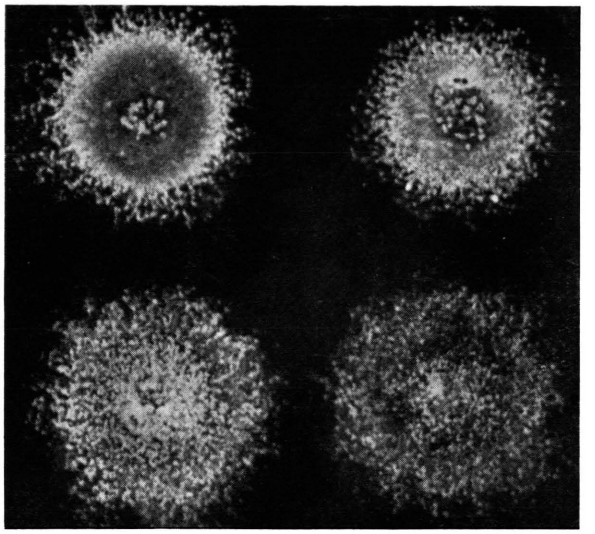


Abb. 4. Narben von Funkeneinschlägen auf einer Stahlplatte, untere Reihe mit Kohle als Gegenelektrode, obere Reihe mit Aluminium, links 4 mm Elektrodenabstand, rechts 3 mm.

J. v. Calker und E. Tacke. Über zeitliche Änderungen des spektralen Charakters elektrischer Funken (S. 573)

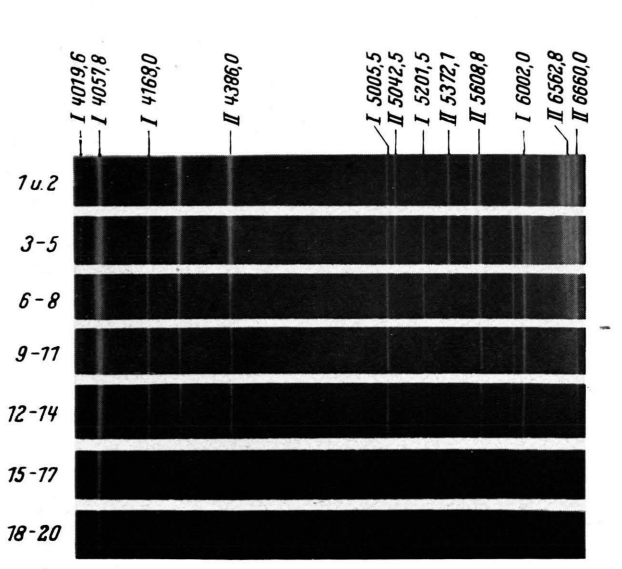


Abb. 2a

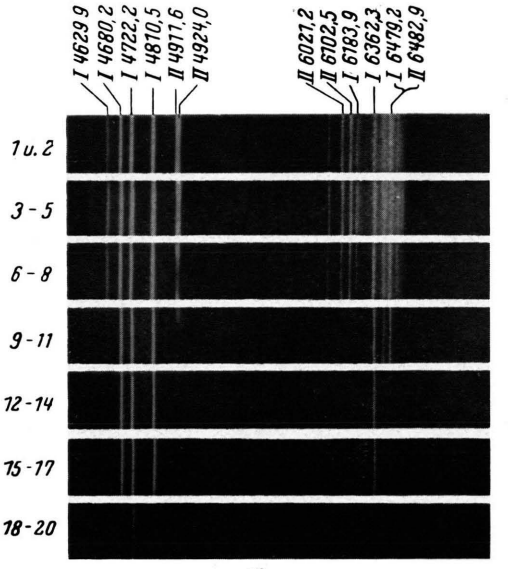


Abb. 2b

Abb. 2. Spektren von Blei (2a) - und von Zink (2b)-Elektroden. Die Spektren stammen aus verschiedenen zeitlichen Abschnitten der Funkenentladung, die durch die Numerierung der Teilentladungen am linken Rand gekennzeichnet sind.

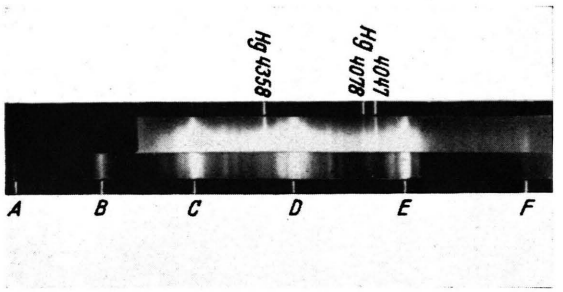


Abb. 1. Spektrum des Phenylradikals. Hauptbandengruppen A—F. Darüber: Teil dieses Spektrums, stärker belichtet zum besseren Nachweis der Bande F. (Außerdem enthält das obere Spektrum noch 3 Hg-Vergleichslinien.)

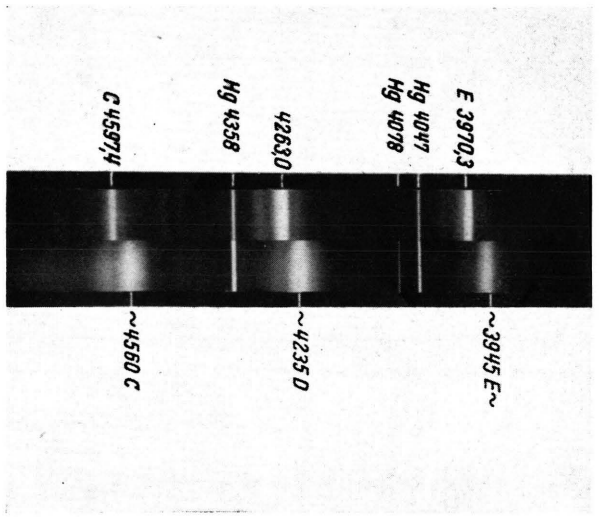


Abb. 2. Vergleich der Spektren des Phenylradikals und des *p*-Tolylradikals. Ein Vergleich im Bereich der Bandengruppen C, D, E; Lage durch Hg-Linien festgelegt. Oberes Spektrum: Phenylradikal. Unteres Spektrum: *p*-Tolylradikal.

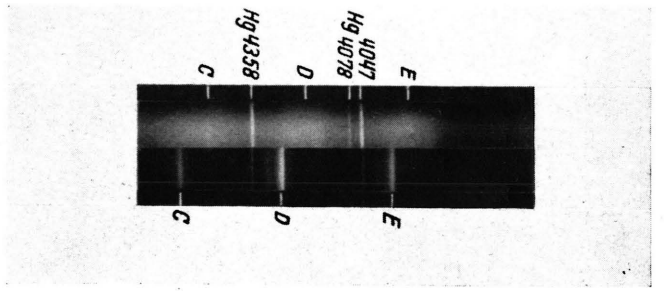


Abb. 3. Vergleich der Spektren des Phenylradikals und des Benzoylradikals. Vergleich im Bereich der Bandengruppen C, D, E; Lage durch Hg-Linien festgelegt. Oberes Spektrum: Benzoylradikal. Unteres Spektrum: Phenylradikal.

Eine systematische Bearbeitung dieser Frage steht noch aus. Das *B*-Verfahren gestattet es aber müheloser, größere Konzentrationsbereiche mit einem Linienpaar zu überbrücken, als das ΔS-Verfahren. Muß aus analytischen Gründen eine Linie mit starker Selbstumkehr verwendet werden, so hat das *B*-Verfahren grundsätzliche Vorteile. Für alle Analysenfälle, die sich nicht auf ausgearbeitete Vorschriften stützen können, erscheint uns die automatische Normierung der Platteneinflüsse beim *B*-Verfahren entscheidend wichtig. Meßtechnisch bringt dieses neue Verfahren eine Erschwerung. Es müssen an Stelle von zwei Meßwerten drei Meßwerte verarbeitet werden. Die Photometer müssen außerdem eine möglichst genaue Vorrichtung zur relativen Breitenmessung zwischen wenigen μ und ungefähr 1 mm besitzen. Es ist geplant, diese hier qualitativ behandelten Zusammenhänge quantitativ eingehend zu untersuchen.

Über zeitliche Änderungen des spektralen Charakters elektrischer Funken

Von Jan van Calker und Engelbert Tacke
Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster

(Z. Naturforschg. **4 a**, 573—577 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Herrn Prof. W. Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch spektrographische Untersuchungen des stroboskopisch aufgelösten elektrischen Funkens werden zeitliche Intensitätsänderungen der Spektrallinien während der Dauer einzelner Funken sichtbar gemacht. Die Beobachtungen ergeben Hinweise auf den Anregungsmechanismus und zeigen für jede Linie einen charakteristischen zeitlichen Intensitätsverlauf, wobei Linien gleichen Ausgangsniveaus ähnlichen Gang der Intensität aufweisen. Hieraus darf geschlossen werden, daß der beobachtete unterschiedliche Intensitätsverlauf der Spektrallinien weniger durch verschiedene Anregungsmechanismen, als vielmehr durch deren jeweilige optische Anregungsfunktionen verursacht wird.

Die Aufklärung des Mechanismus der Anregung im elektrischen Funken in einer Form — wie sie etwa von W. Rollwagen[1] für die elektrische Bogenentladung gegeben wurde —, die als Grundlage für die Ausarbeitung neuer Verfahren der spektrochemischen Analyse dienen könnte, ist in einer befriedigenden Weise bisher nicht gelungen.

H. Kaiser[2] und H. Kaiser u. A. Wallraff[3] haben darauf hingewiesen, daß Beobachtungen des spektralen Charakters des Funkens zu verschiedenen Zeiten nach der Zündung Aufschlüsse über den Anregungsmechanismus liefern könnten. Sie konnten zeigen, daß der Feußnersche Funkenerzeuger für eine derartige Untersuchung das geeignete Hilfsmittel ist. Da die Funkenfolge des Feußnerschen Funkenerzeugers regelmäßig abläuft und die einzelnen Funken gleichwertig sind, werden schwache Lichterscheinungen beobachtbar, indem man über mehrere Funken summiert.

Über eine Drehspiegelanordnung (Abb. 1) wird der elektrische Funken auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet. Der Drehspiegel wird von einem Motor angetrieben, der mit dem Unterbrecher des Feußnerschen Funkenerzeugers synchron läuft. Mit Hilfe einer variablen Selbstinduktion kann die Phasenlage der beiden Motore und damit Spiegelstellung und Funkeneinsatz beliebig gegeneinander verschoben werden. Dadurch ist es möglich, aus dem in die einzelnen Teilentladungen auseinandergezogenen Bild des elektrischen Funkens wahlweise bestimmte Teile auf den Spalt zu bekommen. Die Drehspiegelanordnung bewirkt wie ein automatischer Verschluß, daß in den Spektrographen nur Licht aus bestimmten zeitlichen Abschnitten der Entladung gelangt.

Für die Untersuchung stand ein kleiner lichtstarker Glasspektrograph der Fa. Dr. C. Leiß zur Verfügung. Das große Öffnungsverhältnis des Spektrographen (1 : 3,5) wurde bei dem durch das Problem verlangten Auflösungsvermögen dadurch voll ausgenutzt, daß der Drehspiegel sehr schnell (250 U/sec) umlief. Somit konnten die Belichtungszeiten eingehalten werden, wie sie bei normalen spektrochemischen Untersuchungen üblich sind.

[1] W. Rollwagen, Spectrochim. Acta [Berlin] **1**, 66 [1939].

[2] H. Kaiser, Z. techn. Physik **19**, 399 [1938].

[3] H. Kaiser u. A. Wallraff, Ann. Physik (5) **34**, 297 [1939].

Eine systematische Bearbeitung dieser Frage steht noch aus. Das *B*-Verfahren gestattet es aber müheloser, größere Konzentrationsbereiche mit einem Linienpaar zu überbrücken, als das ΔS-Verfahren. Muß aus analytischen Gründen eine Linie mit starker Selbstumkehr verwendet werden, so hat das *B*-Verfahren grundsätzliche Vorteile. Für alle Analysenfälle, die sich nicht auf ausgearbeitete Vorschriften stützen können, erscheint uns die automatische Normierung der Platteneinflüsse beim *B*-Verfahren entscheidend wichtig. Meßtechnisch bringt dieses neue Verfahren eine Erschwerung. Es müssen an Stelle von zwei Meßwerten drei Meßwerte verarbeitet werden. Die Photometer müssen außerdem eine möglichst genaue Vorrichtung zur relativen Breitenmessung zwischen wenigen μ und ungefähr 1 mm besitzen. Es ist geplant, diese hier qualitativ behandelten Zusammenhänge quantitativ eingehend zu untersuchen.

Über zeitliche Änderungen des spektralen Charakters elektrischer Funken

Von Jan van Calker und Engelbert Tacke
Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster

(Z. Naturforschg. **4 a**, 573—577 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Herrn Prof. W. Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch spektrographische Untersuchungen des stroboskopisch aufgelösten elektrischen Funkens werden zeitliche Intensitätsänderungen der Spektrallinien während der Dauer einzelner Funken sichtbar gemacht. Die Beobachtungen ergeben Hinweise auf den Anregungsmechanismus und zeigen für jede Linie einen charakteristischen zeitlichen Intensitätsverlauf, wobei Linien gleichen Ausgangsniveaus ähnlichen Gang der Intensität aufweisen. Hieraus darf geschlossen werden, daß der beobachtete unterschiedliche Intensitätsverlauf der Spektrallinien weniger durch verschiedene Anregungsmechanismen, als vielmehr durch deren jeweilige optische Anregungsfunktionen verursacht wird.

Die Aufklärung des Mechanismus der Anregung im elektrischen Funken in einer Form — wie sie etwa von W. Rollwagen[1] für die elektrische Bogenentladung gegeben wurde —, die als Grundlage für die Ausarbeitung neuer Verfahren der spektrochemischen Analyse dienen könnte, ist in einer befriedigenden Weise bisher nicht gelungen.

H. Kaiser[2] und H. Kaiser u. A. Wallraff[3] haben darauf hingewiesen, daß Beobachtungen des spektralen Charakters des Funkens zu verschiedenen Zeiten nach der Zündung Aufschlüsse über den Anregungsmechanismus liefern könnten. Sie konnten zeigen, daß der Feußnersche Funkenerzeuger für eine derartige Untersuchung das geeignete Hilfsmittel ist. Da die Funkenfolge des Feußnerschen Funkenerzeugers regelmäßig abläuft und die einzelnen Funken gleichwertig sind, werden schwache Lichterscheinungen beobachtbar, indem man über mehrere Funken summiert.

Über eine Drehspiegelanordnung (Abb. 1) wird der elektrische Funken auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet. Der Drehspiegel wird von einem Motor angetrieben, der mit dem Unterbrecher des Feußnerschen Funkenerzeugers synchron läuft. Mit Hilfe einer variablen Selbstinduktion kann die Phasenlage der beiden Motore und damit Spiegelstellung und Funkeneinsatz beliebig gegeneinander verschoben werden. Dadurch ist es möglich, aus dem in die einzelnen Teilentladungen auseinandergezogenen Bild des elektrischen Funkens wahlweise bestimmte Teile auf den Spalt zu bekommen. Die Drehspiegelanordnung bewirkt wie ein automatischer Verschluß, daß in den Spektrographen nur Licht aus bestimmten zeitlichen Abschnitten der Entladung gelangt.

Für die Untersuchung stand ein kleiner lichtstarker Glasspektrograph der Fa. Dr. C. Leiß zur Verfügung. Das große Öffnungsverhältnis des Spektrographen (1 : 3,5) wurde bei dem durch das Problem verlangten Auflösungsvermögen dadurch voll ausgenutzt, daß der Drehspiegel sehr schnell (250 U/sec) umlief. Somit konnten die Belichtungszeiten eingehalten werden, wie sie bei normalen spektrochemischen Untersuchungen üblich sind.

[1] W. Rollwagen, Spectrochim. Acta [Berlin] **1**, 66 [1939].

[2] H. Kaiser, Z. techn. Physik **19**, 399 [1938].

[3] H. Kaiser u. A. Wallraff, Ann. Physik (5) **34**, 297 [1939].

Es wurden Elektroden aus reinen Metallen (Pb, Zn, Cd, Mg, Al) und Li- und Ba-Salzlösungen auf Kohleelektroden benutzt. Diese Elemente liefern im Bereich von 3500 bis 6500 Å übersichtliche Liniengruppen verschiedener Anregungsstufen.

Damit die aus einzelnen zeitlichen Abschnitten der Entladung nacheinander aufgenommenen Aufnahmen als gleichzeitig erfolgt und aus einer Funkenfolge stammend angesehen werden dürfen, wurden sorgfältig die gleichen Anfangsbedingungen eingehalten. Die Metallelektroden wurden vor jeder Aufnahme frisch auf Halbkugelform und einen Durchmesser von 0,5 cm abgedreht. Bei Verwendung von Lösungen wurde jeweils auf die abgeschliffene, heiße Elektrode

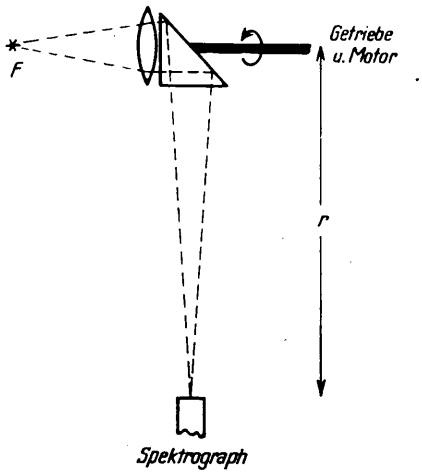


Abb. 1. Drehspiegelanordnung. Der Vorgang bei F wird nach Reflexion an der Hypothenusenfläche des 90°-Prismas auf einem Kreis mit dem Radius r auseinandergezogen abgebildet.

ein Tropfen der Lösung aufgebracht und eingetrocknet. Die Elektroden wurden jeweils auf einen Abstand von 0,2 cm eingestellt und 20 sec vorgefunkt. Während des Abfunkens wurde die Funkenstrecke so eingestellt, daß das Bild der Entladung scharf auf dem Spaltkopf lag; durch Änderung der Phasenlage des Drehspiegelmotors wurde der gewünschte Teil der Entladung auf den Spalt gebracht. Nach Ablauf der Vorfunkzeit wurde der in den Spektrographen eingebaute Verschluß geöffnet. Die Lage der Entladung auf dem Spalt konnte während der Dauer der Aufnahme visuell beobachtet werden.

Zündverzögerungen zu Beginn des Funkenübergangs wirken sich so aus, daß das auf dem Spaltkopf liegende, in die Teilentladungen aufgelöste Bild des Funkens um einen bestimmten Betrag schwankte. Durch Lockspitzen[4] an der Hauptfunkenstrecke und den Steuerfunkenstrecken konnten die Schwankungen auf maximal ± 2 Teilentladungen verringert werden.

Der Feußnersche Funkenerzeuger wurde mit folgenden elektrischen Daten benutzt: Transformatorstufe IV (12000 V eff), Kapazität $C = 6500$ pF, Selbstinduktion $L = 0{,}8$ mH. Daraus ergibt sich ein zeitlicher Abstand zwischen den einzelnen Teilentladungen von $1{,}43 \cdot 10^{-5}$ sec.

Da die Entladung auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet wird, zeigen die Linien in den Spektren der Metallelektroden die Struktur des Funkens. Dadurch wird die photometrische Auswertung erschwert, es wird aber neben der Änderung der Gesamtintensität der Spektrallinien im Verlauf des Funkenübergangs auch die räumliche Intensitätsverteilung und deren zeitliche Änderung in den einzelnen Teilen des Funkens sichtbar.

Die Aufnahmen (Abb. 2a, b*) zeigen, daß die Emission der Funkenlinien vornehmlich in frühen Teilen des Funkens erfolgt, während die Anregung der Bogenlinien später einsetzt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von H. W. Deinum und F. de Boer[5] gut überein und bestätigt die Folgerungen von A. Schöntag[6] aus dem überwiegend funkenförmigen Charakter kurzdauernder Funken. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen folgendes: Je höher das Ausgangsniveau einer Funkenlinie liegt, desto steiler erfolgt der Abfall der Intensität. Die Intensität der Bogenlinien steigt zu einem Maximum an und fällt allmählich gegen das Ende der Entladung ab. Das Intensitätsmaximum wird bei den Bogenlinien mit hoher Anregungsenergie früher durchlaufen als bei denjenigen, für deren Anregung eine kleinere Energie erforderlich ist. Bei einzelnen Aufnahmen, insbesondere bei solchen von Al-Elektroden, ist deutlich erkennbar, daß kurz nach der Zündung die Emission der Funkenlinien gleichmäßig aus der ganzen Funkenbahn erfolgt; erst etwa nach der dritten Teilentladung ist der Schwerpunkt der Ausstrahlung in die Nähe der Elektroden verschoben. Die Intensität der Bogenlinien ist in der Nähe der Elektroden durchweg geringer als in der Mitte der Funkenstrecke.

Während Abb. 2 zeigt, daß sowohl der zeitliche Intensitätsverlauf als auch die räumliche Inten-

[4] G. Balz, H. Kaiser u. P. H. Keck, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 92 [1941].

[5] H. W. Deinum u. F. de Boer, Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 318 [1943].

[6] A. Schöntag, Diss. Techn. Hochschule München 1936.

* s. Tafel, S. 572a.

sitätsverteilung der Bogen- und Funkenlinien voneinander verschieden sind, geht aus Abb. 3 deutlich hervor, daß zwischen dem Verhalten der Bogenlinien und dem der Funkenlinien kein prinzipieller Unterschied besteht, sondern daß alle Zwischenformen gefunden werden können. Jede

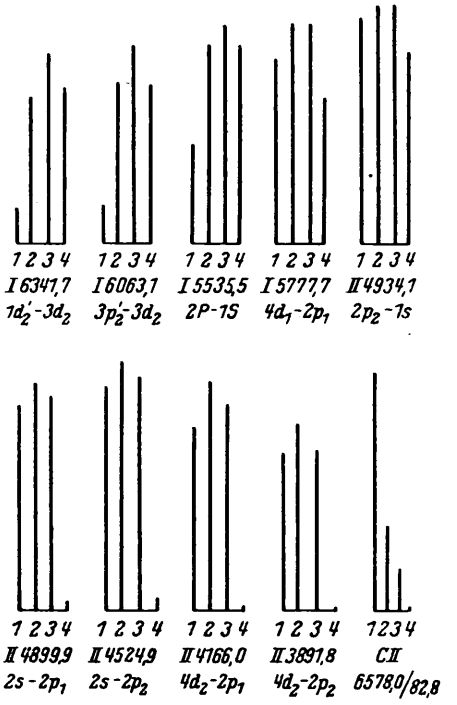


Abb. 3. Linienintensitäten einer Funkenentladung zwischen Kohleelektroden mit Ba-Salzlösung aus dem 1. bis 4. Viertel der Gesamtdauer des Funkens.

Spektrallinie zeigt im Verlauf des Funkenübergangs einen charakteristischen Gang der Intensität. Der Intensitätsverlauf der Ba-Linien I 5535,5 und I 5777,7 ist typisch für Bogenlinien, die Linien II 4899,9, II 4524,9, II 4166,0 und II 3891,8 zeigen das Verhalten von Funkenlinien mit relativ niedriger Ionisierungs- und Anregungsenergie. die Linie II 4934,1 nimmt eine Mittelstellung ein. während der Intensitätsverlauf der Kohlenstofflinien II 6578,0/82,8 für Funkenlinien charakteristisch ist, für deren Anregung große Energien erforderlich sind. Auffallend ist die Ähnlichkeit des Intensitätsverlaufs derjenigen Spektrallinien. die vom gleichen Niveau ausgehen.

Diese Beobachtungen lassen erkennen, daß der Intensitätsverlauf wesentlich durch Eigenschaften der Spektrallinien beeinflußt wird. Es scheint ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Intensitätsverlauf und optischer Anregungsfunktion der Spektrallinien zu bestehen, so daß z. B. der Unterschied im Verlauf der Bogenlinien gegenüber dem der Funkenlinien nicht dadurch zustande kommt, daß für die Ionisierung ein besonderer Mechanismus wirksam ist, sondern dadurch. daß die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung in weiten Bereichen mit wachsender Elektronenenergie fast linear zunimmt, während die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines nichtionisierten Atoms nach Durchlaufen eines Maximums mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit geringer wird.

Für die chemische Spektralanalyse folgt aus der Tatsache, daß der spektrale Charakter der Entladung sich während des Funkenüberganges ändert, daß diejenigen Faktoren, die auf den zeitlichen Ablauf der Entladung einen Einfluß haben, das Intensitätsverhältnis zweier Linien beeinflussen können. Es besteht die Möglichkeit. daß der Einfluß „dritter Partner", die Wirksamkeit von „Gegenelektroden" und die Intensitätsänderungen, die bei Verwendung besonderer Gasatmosphären sowie bei gesteigertem oder vermindertem Gasdruck auftreten, auch durch Rückwirkungen dieser Faktoren auf den zeitlichen Ablauf der Funkenentladung entstehen.

Verlustfreie optische Interferenz-Polarisatoren

Von HUBERT SCHRÖDER und RUDOLF SCHLÄFER

Aus dem Physikalischen Laboratorium der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne, München

(Z. Naturforschg. **4a**, 576—577 [1949]; eingegangen am 14. April 1949)

Die Erzeugung von linearpolarisiertem Licht durch interferenzfähige dielektrische Schichten nach einer früher beschriebenen Methode[1] läßt eine verlustlose Ausnützung der beiden, durch das Schichtsystem getrennten, entgegengesetzt zueinander polarisierten Komponenten zu.

Der Gedanke, bei einem Polarisator die nicht durchgelassene Komponente optisch nutzbar zu machen, ist nicht neu. Man kann ihn prinzipiell schon beim Glasplattensatz realisieren, wobei man jedoch an eine genaue Einhaltung des Brewsterschen Winkels gebunden ist und eine Spaltung der reflektierten Strahlung in 2 m Teilbündel abnehmender Intensität, wenn m die Anzahl der Einzelplatten ist, in Kauf nehmen muß.

Verkleinert man dagegen die Glasflächenabstände bis zu Dimensionen, die mit der Wellenlänge vergleichbar sind, so kann man mit einem derartigen „Polarisationsschichtensatz"[1] die Aufgabe der Umwandlung natürlichen Lichtes in zwei homogene, senkrecht zueinander linearpolarisierte Strahlenbündel, die unter beliebigen Winkeln bis 90° und darüber divergieren können, befriedigend lösen. Durch Einschaltung einer doppelbrechenden Platte (z. B. einer Cellophanfolie) von der Phasendifferenz $\lambda/2$ in das eine Strahlenbündel, dessen Schwingungsebene dadurch um 90° gedreht werden kann, läßt sich mit Hilfe eines Spiegels die gesamte Strahlung nahezu verlustlos in der ursprünglichen Richtung, aber mit verdoppeltem Querschnitt, in gleicher Ebene polarisiert erhalten (Abb. 1).

Das polarisierende Schichtensystem muß zu diesem Zweck so ausgebildet sein, daß möglichst genau 50 % der auffallenden Strahlung linearpolarisiert hindurchtreten und 50 % mit dazu senkrechter Schwingungsebene reflektiert werden. Man erreicht dies am bequemsten durch ein System abwechselnd hoch- und niedrigbrechender Schichten, die für den interessierenden Wellenbereich praktisch absorptionsfrei sein müssen und von den Strahlen unter solchen Winkeln zu durchsetzen sind, daß das Reflexionsvermögen für die eine Schwingungskomponente gegenüber dem für die andere verschwindet. Der Einfallswinkel für jede einzelne Schicht muß also gleich dem Brewsterschen Winkel sein, wobei sämtliche parallel zur Einfallsebene schwingenden Reflexionsamplituden r_p zu Null werden. Um die dazu senkrechte Komponente R_s möglichst nahe 1 zu machen, wird man die Schichtdicken so wählen, daß die Einzelreflexionen r_s sich möglichst innerhalb des ganzen betrachteten Spektralbereichs durch Interferenz verstärken, d. h. man wird im wesentlichen $\lambda/4$-Schichten verwenden. Mit den technisch verfügbaren Materialien ist die Einhaltung dieser Bedingungen am leichtesten durch Einschließung des Schichtensystems zwischen die aufeinandergekitteten Hypotenusen rechtwinkeliger 45°-Prismen gewährleistet[2]. Unter Benützung der für dünne Wechselschichten besonders bewährten Stoffe Zinksulfid und Kryolith konnten wir bei solchen Doppelprismen Polarisationsgrade bis zu 99,9 % für das durchgehende (sichtbare) Licht messen; beim reflektierten Bündel erreicht man dagegen nicht ganz so hohe Werte, weil der Brewstersche Winkel nicht gleichzeitig auch an den äußeren Schichtgrenzen realisierbar ist, wo infolgedessen Reflexionskoeffizienten r_p von etwa 0,5 bis 1 % auftreten; auch Brechzahlabweichungen zwischen Glas und Kittschicht machen sich hier störend bemerkbar. Ohne Ausschaltung dieser Einflüsse, die vollständig nur dann möglich ist, wenn eine der Schichtsubstanzen optisch mit dem angrenzenden Glas und Kitt übereinstimmt, kommt man daher im reflektierten Lichtbündel nur zu Polarisationsgraden von 95—96 %.

Bei der in Abb. 1 skizzierten Anordnung erzielten wir mit einem 10 Wechselschichten enthalten-

[1] H. Schröder, Optik **3**, 499 [1948].

[2] Vgl. M. Banning, J. opt. Soc. America **37**, 792 [1947].

den Doppelprisma von 16 cm² Kathetenfläche als Polarisator eine Gesamtausbeute von 84% einheitlich linear polarisiertem Licht, wobei die ungefilterte, parallel gerichtete Strahlung einer Glühlampe verwendet wurde. Der Verlust von 16% war dabei zum größten Teil durch die

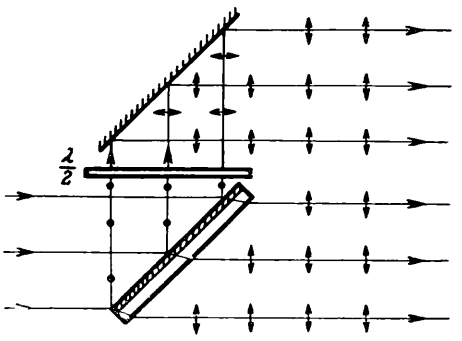


Abb. 1. Anordnung zur verlustfreien Polarisation.

Reflexionen an den Glasoberflächen sowie am Spiegel verursacht. Bei Einhaltung des vorgeschriebenen Winkels sind beide Komponenten nach dem Durchgang ungefärbt; geht man zu größeren Einfallswinkeln über, so treten durch Verschiebung der Interferenzbedingungen Färbungen auf, während der Polarisationsgrad nur geringfügig abnimmt; bei kleineren Einfallswinkeln dagegen beobachtet man bei beiden Komponenten schwache Färbungen unter rascher Abnahme des Polarisationsgrades.

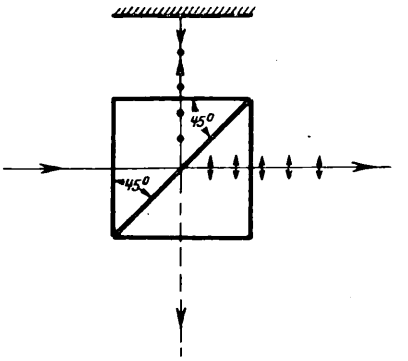


Abb. 2. Interferenz-Polarisator an Stelle gekreuzter Nicols.

Abschließend sei bemerkt, daß ein Polarisator der beschriebenen Art in Verbindung mit einem Spiegel auch an Stelle zweier gekreuzter Polarisatoren verwendet werden kann (Abb. 2). Dies kann z. B. von Vorteil sein, wenn man einen Strahlengang mit Autokollimation benutzen will.

Über einen direkten Nachweis der Existenz kurzlebiger aromatischer Radikale auf Grund ihrer Emissionsspektren

(Phenyl-, Benzoyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Methylbenzoylradikal)

Von Hermann Schüler und Lieselotte Reinebeck

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 577—581 [1949]; eingegangen am 9. März 1949)

Herrn Prof. W. Gerlach zum 60. Geburtstage gewidmet

Auf Grund des Auftretens identischer Spektren neben arteigenen Spektren bei einer Reihe von Benzolderivaten, beobachtet bei Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung, kann der Beweis geführt werden, daß es sich hier um die Spektren freier, aromatischer Radikale handelt. Die Entstehung dieser Spektren wird durch die Annahme eines angeregten Molekülzustandes erklärt, von dem aus das Molekül automatisch in ein angeregtes (leuchtendes) Radikal und ein nicht angeregtes Radikal zerfällt. Die Frage, was für Radikale entstehen und welches von ihnen leuchtet, ist eine reine Moleküleigenschaft und ist bedingt durch die Lage der angeregten Molekülterme.

So muß auch der zunächst unerwartete Befund des Auftretens des Phenylradikals ($C_6H_5\cdot$) beim Benzaldehyd und des Benzoylradikals ($C_6H_5-CO\cdot$) bei Acetophenon und Benzophenon als eine Eigenschaft des angeregten Molekülzustandes aufgefaßt werden.

Durch Absorption läßt sich außerdem beim Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd in gasförmigem Zustand und in Hexanlösung das Auftreten der entsprechenden Radikale nachweisen, wobei hier die Radikale durch das eingestrahlte Licht gebildet werden. Dieser Befund dürfte für die Erklärung der Autoxydation des Benzaldehyds von Wichtigkeit sein.

den Doppelprisma von 16 cm² Kathetenfläche als Polarisator eine Gesamtausbeute von 84% einheitlich linear polarisiertem Licht, wobei die ungefilterte, parallel gerichtete Strahlung einer Glühlampe verwendet wurde. Der Verlust von 16% war dabei zum größten Teil durch die

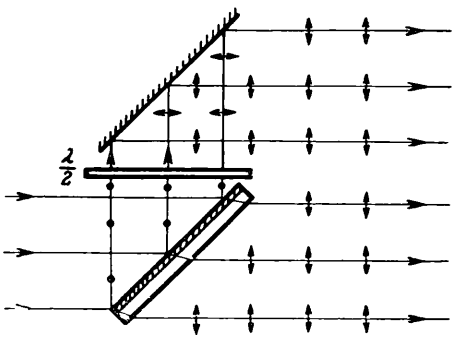


Abb. 1. Anordnung zur verlustfreien Polarisation.

Reflexionen an den Glasoberflächen sowie am Spiegel verursacht. Bei Einhaltung des vorgeschriebenen Winkels sind beide Komponenten nach dem Durchgang ungefärbt; geht man zu größeren Einfallswinkeln über, so treten durch Verschiebung der Interferenzbedingungen Färbungen auf, während der Polarisationsgrad nur geringfügig abnimmt; bei kleineren Einfallswinkeln dagegen beobachtet man bei beiden Komponenten schwache Färbungen unter rascher Abnahme des Polarisationsgrades.

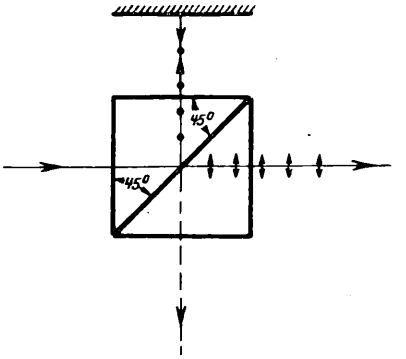


Abb. 2. Interferenz-Polarisator an Stelle gekreuzter Nicols.

Abschließend sei bemerkt, daß ein Polarisator der beschriebenen Art in Verbindung mit einem Spiegel auch an Stelle zweier gekreuzter Polarisatoren verwendet werden kann (Abb. 2). Dies kann z. B. von Vorteil sein, wenn man einen Strahlengang mit Autokollimation benutzen will.

Über einen direkten Nachweis der Existenz kurzlebiger aromatischer Radikale auf Grund ihrer Emissionsspektren

(Phenyl-, Benzoyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Methylbenzoylradikal)

Von Hermann Schüler und Lieselotte Reinebeck

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 4a, 577—581 [1949]; eingegangen am 9. März 1949)

Herrn Prof. W. Gerlach zum 60. Geburtstage gewidmet

Auf Grund des Auftretens identischer Spektren neben arteigenen Spektren bei einer Reihe von Benzolderivaten, beobachtet bei Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung, kann der Beweis geführt werden, daß es sich hier um die Spektren freier, aromatischer Radikale handelt. Die Entstehung dieser Spektren wird durch die Annahme eines angeregten Molekülzustandes erklärt, von dem aus das Molekül automatisch in ein angeregtes (leuchtendes) Radikal und ein nicht angeregtes Radikal zerfällt. Die Frage, was für Radikale entstehen und welches von ihnen leuchtet, ist eine reine Moleküleigenschaft und ist bedingt durch die Lage der angeregten Molekülterme.

So muß auch der zunächst unerwartete Befund des Auftretens des Phenylradikals ($C_6H_5\cdot$) beim Benzaldehyd und des Benzoylradikals ($C_6H_5-CO\cdot$) bei Acetophenon und Benzophenon als eine Eigenschaft des angeregten Molekülzustandes aufgefaßt werden.

Durch Absorption läßt sich außerdem beim Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd in gasförmigem Zustand und in Hexanlösung das Auftreten der entsprechenden Radikale nachweisen, wobei hier die Radikale durch das eingestrahlte Licht gebildet werden. Dieser Befund dürfte für die Erklärung der Autoxydation des Benzaldehyds von Wichtigkeit sein.

Für das Verständnis vieler chemischer Reaktionen muß man in ihrem Ablauf mit Zwischenstufen rechnen, bei denen kurzlebige freie Radikale eine entscheidende Rolle spielen. Ihr chemischer Nachweis geschieht in der Weise, daß spezifische Reaktionen beobachtet werden; so zeigen z. B. F. O. Rice und L. G. Glasebrook[1], daß man freies CH_3 als $CH_3 \cdot Te \cdot Te \cdot CH_3$ nachweisen kann. Ein anderer, oft beschrittener Weg ist der, daß bei photochemischen oder thermischen Zerfallsprozessen die entstehenden Produkte untersucht werden. So wird bei Aceton ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$) u. a. Methan nachgewiesen und daraus auf die Existenz des Acetylradikals ($CH_3 - CO\cdot$) geschlossen. Ein direkter Beweis des Vorhandenseins eines solchen Radikals liegt aber damit noch nicht vor. Hier können nun an Stelle der chemischen Untersuchungsmethoden spektroskopische angesetzt werden; ihr Beobachtungsbereich umfaßt ja auch kurzlebige molekulare Gebilde. So ist bekannt[2], daß man auf diesem Wege zweiatomige Radikale, z. B. OH, NH, CH, C_2, CN, beobachten kann. Sie treten in Lichtquellen jeder Art auf und sind meist das Anzeichen dafür, daß kompliziertere Moleküle zerstört und in ihre molekularen Kleinstbruchstücke zerlegt worden sind.

Anders liegen z. Zt. noch die Verhältnisse bei Radikalen, die aus mehr als zwei Atomen bestehen. Es sei hier zunächst an freie aromatische Radikale, wie das Phenylradikal ($C_6H_5\cdot$), das Benzoylradikal ($C_6H_5 - CO\cdot$) und das Tolylradikal ($CH_3 - C_6H_4\cdot$), gedacht. Obwohl ihre Spektren gelegentlich beobachtet worden sind[3], hat man diese bis jetzt nie als Radikalspektren erkannt und gedeutet. Der Grund hierfür ist in der Tatsache zu suchen, daß eine allgemeine Emissionsspektroskopie organischer Substanzen durch Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung bisher nicht vorlag.

Nun hat in den letzten Jahren einer der Verfasser mit seinen Mitarbeitern eine Entladungsröhre entwickelt[4], die nicht nur die Beobachtung einer ganzen Anzahl solcher Radikalspektren ermöglichte, sondern auch die Beweisführung gestattete, daß es sich wirklich um Spektren freier Radikale handelt. Das Grundphänomen war die Tatsache des Auftretens identischer Emissionsspektren bei einer Reihe von Benzolderivaten neben den arteigenen Spektren dieser Substanzen.*

Das Phenylradikal ($C_6H_5\cdot$)

Folgende Monoderivate des Benzols zeigen das gleiche, identische Spektrum: Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$, Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, *n*- und *iso*-Propylbenzol $C_6H_5 \cdot C_3H_7$, Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Phenyläthylchlorid $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$, Phenylpropylchlorid $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$, Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$, Benzoesäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ und Benzol selbst.

Nachdem durch spezielle Versuche nachgewiesen worden war, daß dieser Effekt nicht durch eine Verunreinigung vorgetäuscht sein konnte, lag es nach allen spektroskopischen Erfahrungen auf der Hand, dieses gemeinsame Spektrum einem allen Substanzen gemeinsamen Molekülbruchstück zuzuschreiben. Dieses konnte nur das freie Phenylradikal ($C_6H_5\cdot$) sein. Das Spektrum liegt im Wellenlängenbereich 3700—5400 Å. Es ist in Abb. 1** wiedergegeben. Da die intensivsten Banden im blauen Spektralbereich liegen, so wird es bei visueller Beobachtung als blaues Leuchten wahrgenommen. Die Hauptbandengruppen sind mit den Buchstaben A—F bezeichnet. (Die Gruppe F ist bemerkenswert schwach.) Ihre Schwingungsdifferenzen betragen (im Ultraviolett beginnend) $\Delta\nu$ = 1743; 1731; 1704; 1692; 1610 cm^{-1}. Die Hauptbanden liegen in Å bei 3713 (F); 3970,3 (E); 4263,0 (D); 4597,4 (C); 4985,4 (B); 5420,3 (A).

Sie sind charakteristisch für das Aussehen des gesamten Spektrums. Außerdem erscheinen mit wesentlich schwächerer Intensität noch weitere Gruppen zwischen den Hauptbanden, die sich

[1] F. O. Rice u. L. G. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2472 [1934]. Zuerst Paneth u. Hofeditz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1335 [1929].

[2] Vgl. auch Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, S. 348, Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1939.

[3] W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, J. chem. Soc. [London] **123**, 2147 [1923]; ebenda **125**, 1743 [1924].

[4] H. Schüler, H. Gollnow u. A. Woeldike, Physik. Z. **41**, 381 [1940]; H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941].

* Dieser Befund hat sich im Laufe der Untersuchungen an immer neuen Substanzen bestätigt. Er ist in den Arbeiten H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942], Z. Naturforschg. **1**, 214 [1946]; H. Schüler, A. Woeldike u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **4a**, 124 [1949], bereits in anderem Zusammenhang erwähnt und als Bruchstückleuchten diskutiert worden.

** Abb. 1—3 s. Tafel S. 572b.

in ähnlichem Rhythmus wie diese wiederholen (s. Abb. 1).

Was bei den oben erwähnten Substanzen als einziger Unterschied in bezug auf das C_6H_5·-Spektrum beobachtet wird, ist, daß, je nach der benutzten Substanz, dieses Spektrum in seiner Gesamtheit mehr oder weniger intensiv erscheint. Es tritt bei Benzaldehyd und *iso*-Propylbenzol besonders stark auf.

Hinsichtlich der Frage, wie das Leuchten des Phenylradikals in der Glimmentladung zustande kommt, sind zwei Beobachtungen wichtig:

1. Bei Stromstärken, die im allgemeinen unterhalb 5—10 mA liegen, erhält man das Leuchten des Gesamtmoleküls der untersuchten Substanz. Steigert man den Strom, dann beobachtet man eine Zerstörung des Moleküls: es treten zweiatomige Bruchstücke, wie CO, CH, N_2, O_2, CN usw., auf, und das Spektrum der Substanz nimmt merklich an Intensität ab. Es zeigt sich nun, daß das Leuchten des Phenylradikals bei schwachen Strömen relativ stark beobachtet wird, also dort, wo das Molekül noch nicht zerstört ist.

2. Die Intensität des C_6H_5·-Spektrums ist unter Berücksichtigung der Stromstärke so groß, daß Entstehung und Anregung des Radikals in *einem* Prozeß angenommen werden müssen; d. h. das ursprüngliche Molekül wird durch Elektronenstoß in einen angeregten Zustand gebracht, von dem aus es automatisch in ein angeregtes und ein nicht angeregtes Bruchstück zerfällt.

Es müssen also hier die Begriffe „gewaltsame Zerstörung" (bei höheren Stromstärken) und „natürlicher Zerfall" (als Moleküleigenschaft) auseinandergehalten werden.

Bei den oben erwähnten Substanzen ist es das Phenylradikal (C_6H_5·), das im angeregten Zustand entsteht und leuchtet. Ein Hinweis dafür, daß nicht immer das *Phenylradikal* beim „natürlichen Zerfall" im angeregten Zustand zurückbleiben muß, liegt bei den Befunden an Nitrobenzol (C_6H_5·NO_2) und *p*-Nitrotoluol (CH_3·C_6H_4·NO_2) vor. Hier leuchtet der abgetrennte *Substituent*, das NO_2[5].

[5] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **45**, 171 [1944].

[6] F. Almasy, J. Chim. physique **30**, 535, 713 [1933].

Um das Leuchten eines Radikals beim „natürlichen Zerfall" spektroskopisch feststellen zu können, müssen also ganz bestimmte Voraussetzungen über die Lage der angeregten Molekülzustände erfüllt sein. A priori besteht nämlich auch die Möglichkeit, daß die angeregten Molekülterme so liegen, daß zwar ein Zerfall in zwei Radikale erfolgt, aber *keines* von ihnen im *angeregten* Zustand zurückbleibt. In diesen Fällen würde der Nachweis der Radikale durch die Emission kaum möglich sein, weil bei der kurzen Lebensdauer des Radikals viel seltener eine *nachträgliche*, für den Nachweis notwendige Anregung des Radikals durch Elektronenstoß stattfinden wird. Solche Fälle können bei den folgenden Monoderivaten des Benzols vorliegen, bei denen kein Leuchten des Phenylradikals festgestellt werden konnte: Phenol (C_6H_5·OH); Anisol (C_6H_5·OCH_3); Anilin (C_6H_5·NH_2); Benzonitril (C_6H_5·CN); Fluorbenzol (C_6H_5·F); Thiophenol (C_6H_5·SH); Chlorbenzol (C_6H_5·Cl); Brombenzol (C_6H_5·Br); Styrol (C_6H_5·$CH{:}CH_2$).

Der Nachweis des Phenylradikals durch die Emission legt nun die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, auch in der Absorption solche Radikale zu beobachten. Voraussetzung dafür ist, daß die betreffenden Radikale durch photochemische oder thermische Prozesse gebildet werden. In der Tat gelang es beim Benzaldehyd sowohl in der Gasabsorption, als auch in der Absorption bei Lösung in Hexan Phenylradikale festzustellen. Nach Messungen von F. Almasy[6] existiert im Gebiet von 3747—3162 Å eine schwache Absorption mit Banden, die in Hexan einen Extinktionskoeffizienten ε zwischen 14 und 30 aufweist.* Diese Absorptionsbanden lassen, wie auch das Zerfallsspektrum, Bandengruppen erkennen; nur sind die Schwingungsdifferenzen, die ja hier vom angeregten Zustand herrühren, wesentlich kleiner, nämlich $\Delta\nu = 1315; 1320; 1310\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Eigene Aufnahmen von Benzaldehyd in Gasabsorption sowie in Emission, die mit dem gleichen Spektralapparat aufgenommen wurden, beweisen nun, daß die F-Bande der Emission ($\lambda = 3713$ Å) identisch ist mit der langwelligsten Bande der Absorption (von Almasy als A-Bande bezeichnet). Diese Identität bezieht sich sowohl auf die Lage der Hauptbande, als auch auf die

* Bei Lösung in Äthylalkohol (V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919) ist keine Bandenstruktur mehr erkennbar.

Einzelheiten des Spektrums in ihrer unmittelbaren Umgebung. Das ist ein gewichtiger Anhaltspunkt dafür, daß das Absorptions- und das Emissionsspektrum dem gleichen Komplex zugeordnet werden müssen, d. h. daß diese Absorptionsbanden ebenfalls dem Phenylradikal angehören. Die Annahme einer zufälligen Koinzidenz wird dadurch unwahrscheinlich, daß man den analogen Befund für das Tolylradikal beim *p*-Toluylaldehyd erhält (s. weiter unten).

Da die Entstehung des Phenylradikals beim Benzaldehyd im Falle der Absorption sicher ein photochemischer Prozeß ist, so muß man sich fragen, welches Energiegebiet der Absorption für diesen Prozeß maßgebend ist.

Durch einen besonderen Versuch (mit Glasfilter) konnte gezeigt werden, daß bereits Strahlung aus dem Gebiet 3200—3700 Å genügt. Danach besteht die Absorption dieses Gebietes beim Benzaldehyd aus der Überlagerung zweier verschiedener Absorptionsspektren: 1. eines Kontinuums des Gesamtmoleküls ($C_6H_5 \cdot CHO$), das für die Entstehung des $C_6H_5 \cdot$-Radikals verantwortlich ist, und 2. eines Bandenspektrums, das der Absorption des entstandenen Phenylradikals entspricht. Die Lebensdauer des Radikals muß also, auch in Hexan-Lösung, so groß sein, daß es noch ein Lichtquant absorbieren kann.

Das *p*-Tolylradikal ($CH_3 - C_6H_4 \cdot$)

Eine sinngemäße Erweiterung erhielten die bisher diskutierten Befunde nun durch Beobachtungen am *p*-Xylol ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$) und *p*-Toluylaldehyd ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$). Beide Diderivate zeigen ebenfalls neben den arteigenen Spektren ein gemeinsames, identisches Spektrum, das gleichfalls charakteristische Bandengruppen aufweist.

In Abb. 2 ist ein Teil dieses Spektrums mit drei Hauptgruppen wiedergegeben. Zum Vergleich befindet sich darüber der entsprechende Teil des Spektrums des Phenylradikals, wobei die Lage beider Spektren zueinander durch Hg-Linien festgelegt ist. Einerseits fällt die Ähnlichkeit beider Spektren ins Auge, andererseits erkennt man eine allgemeine Violettverschiebung dieses Spektrums gegen dasjenige des Phenylradikals.

Im Hinblick auf das beim Phenylradikal Gesagte liegt es nun nahe, anzunehmen, daß es sich auch hier um das Leuchten eines gemeinsamen Bruchstückes, und zwar des *p*-Tolylradikals, handelt. Es ist verständlich, daß das Spektrum des *p*-Tolylradikals durch die Anwesenheit der zur Abreißstelle *p*-ständigen CH_3-Gruppe seine Lage gegen das Phenylradikal etwas geändert hat. Es muß also auch hier mit einem „natürlichen Zerfall" im angeregten Zustand gerechnet werden, wobei das $CH_3 - C_6H_4 \cdot$ im angeregten Zustand zurückbleibt und leuchtet. Die Schwingungsdifferenzen des *p*-Tolylradikals sind (im Ultraviolett beginnend) $\Delta\nu = 1745; 1742; 1682; 1687; 1689\,cm^{-1}$.

Die Hauptbanden (mit der gleichen Bezeichnungsweise wie beim Phenylradikal) liegen in Å bei λ 3690 (F); 3944 (E); 4235 (D); 4560 (C); 4940 (B); 5390 (A). Die Angaben sind etwas unsicherer als beim Phenylradikal, da die Banden des *p*-Tolylradikals diffuser sind. Auf jeden Fall sind die Schwingungsdifferenzen bemerkenswert ähnlich.

In Analogie zum Benzaldehyd zeigt, wie eigene Versuche ergaben, der *p*-Toluylaldehyd ebenfalls in Gasabsorption ein Bandenspektrum, dessen langwelligste Bande mit der kurzwelligsten Bande (F) der Emission übereinstimmt. Auch die Schwingungsdifferenzen im angeregten Zustand entsprechen durchaus denen des Phenylradikals. Desgleichen zeigt die Absorption in Hexan-Lösung[7] eine ähnliche Bandenstruktur, während bei alkoholischer Lösung keine Banden mehr beobachtet werden.

Die Befunde am *p*-Tolylradikal stehen also in jeder Beziehung in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Phenylradikal.

Das Benzoylradikal ($C_6H_5 - CO \cdot$) und *p*-Methylbenzoylradikal ($CH_3 - C_6H_4 - CO \cdot$)

Eine Erweiterung dieses Beobachtungskomplexes wird nun durch Befunde am Acetophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$) und am Benzophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$) erhalten. Beide Substanzen zeigen in Emission neben den arteigenen Spektren ein „Zerfalls"-Leuchten. Diese beiden Zerfallsspektren sind sehr ähnlich; ihre Identität läßt sich aber bei der sehr großen Breite der Banden nicht mit Sicherheit feststellen. Zunächst sollte man nach dem bisher Gesagten annehmen, daß bei diesen beiden Substanzen das Spektrum des Phenylradikals auftreten würde. Die Aufnahmen ergeben nun aber ein Spektrum, das *nicht* identisch ist mit dem des Phenylradikals. Vielmehr handelt

[7] P. Ramart-Lucas u. J. Ségal, Bull. Soc. chim. France (5) **1**, 1049 [1934].

es sich um sehr breite, diffuse Banden, deren Lage gegen die der Hauptbanden des Phenylradikals etwas nach Violett verschoben ist (s. Abb. 3). Man kann ihre Maxima mit den Hauptgruppen des C_6H_5·-Spektrums auf den Platten durch Verschiebung zur Deckung bringen, dann zeigt sich eindeutig, daß hier ganz analoge Schwingungsdifferenzen auftreten. Die außerordentlich große Ähnlichkeit der Spektren bei Acetophenon und Benzophenon einerseits und das veränderte Aussehen dieser Spektren gegenüber dem des Phenylradikals andererseits führen zu der Annahme, daß hier das Leuchten des gemeinsamen Bruchstückes C_6H_5—CO· vorliegt, also des freien Benzoylradikals.

Nach den bisherigen Befunden müßte man nun beim *p*-Methylacetophenon ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$) erwarten, daß hier das Leuchten des *p*-Methylbenzoylradikals, also des Bruchstückes CH_3—C_6H_4—CO·, auftreten sollte, und zwar müßte sein Spektrum ähnlich breite, diffuse Banden haben wie das Benzoylradikal und in der Lage etwas nach Violett verschoben sein, ganz analog den Befunden beim Übergang vom Phenyl- zum *p*-Tolylradikal. In der Tat entspricht die Beobachtung völlig dieser Erwartung.

Diskussion

Durch die Beobachtung freier aromatischer Radikale mit Hilfe ihrer Emissionsspektren, erzeugt durch Elektronenstoß in der Glimmentladung, wird zunächst bei jeder der erwähnten Substanzen die Existenz *eines* Radikals nachgewiesen. So wird z. B. beim Benzaldehyd ($C_6H_5 \cdot CHO$) das Phenylradikal C_6H_5· durch sein Leuchten festgestellt, während das zweite zu erwartende Bruchstück das ·CHO-Radikal spektroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Ebenso wird beim Benzophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$) das Benzoylradikal C_6H_5—CO· nachgewiesen, während das Phenylradikal C_6H_5· sich hier der Beobachtung entzieht. Der Grund dafür liegt, wie oben bereits auseinandergesetzt, in dem Wesen des „natürlichen Zerfallsprozesses", der durch die spezifische Lage der Energieniveaus des angeregten Moleküls selbst gegeben ist. Damit ist der Anschluß der Entstehung freier Radikale und die Frage, was für Radikale entstehen, an die reinen Termlagen des Moleküls, also an die letzten physikalischen Fundamente gewonnen.

Speziell beim Benzaldehyd ist der Nachweis des Phenylradikals beachtenswert. Das Benzoylradikal konnte bei dieser Substanz auch in Absorption *nicht* beobachtet werden. Wenn dieses überhaupt entstehen sollte, dann müßte es um mehr als den Faktor 10 schwächer gebildet werden als das Phenylradikal. Es liegt also nahe, bei einer Erklärung der Autoxydation des Benzaldehyds, die unter Anwesenheit von Sauerstoff zur Benzoesäurebildung führt, und die schon bei Tageslicht oder Licht elektrischer Glühlampen einsetzt, von der Entstehung des *Phenylradikals* auszugehen. Auf jeden Fall sind bisher keine spektroskopischen Anzeichen dafür da, daß man bei diesem photochemischen Prozeß primär von der Entstehung des Benzoylradikals ausgehen darf.

Abschließend sei bemerkt, daß die Lage der Spektren der freien, aromatischen Radikale sowie das Dominieren nur eines Schwingungstypus darauf zurückzuführen ist, daß bei dem „natürlichen Zerfallsprozeß" das Elektron an der Bruchstelle angeregt wird, also eine „Außenanregung" des Benzolringes vorliegt[8], während man es sonst immer mit einer Anregung eines der 6π-Elektronen des Ringes, der „Innenanregung" des Ringes, zu tun hat, bei der im angeregten Zustand die Symmetrie der 6π-Elektronen sicher gestört ist.

[8] Vgl. auch H. Schüler, A. Woeldike u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **4a**, 124 [1949].

Zum Nachweis von Oberflächenfilmen mittels Elektroneninterferenzen

Von Heinz Raether*

(Z. Naturforschg. 4a, 582—587 [1949]; eingegangen am 28. März 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zum 60. Geburtstag

Für die Beantwortung der Frage, wieweit man mit Hilfe der Elektroneninterferenzmethode in Reflexion entscheiden kann, ob eine Oberfläche mit einer Deckschicht belegt ist, und welche Dicke diese hat, ist die Berücksichtigung der Oberflächenrauhigkeit von entscheidender Bedeutung: ein kristalliner Oberflächenfilm von 5—10 Å kann auf einer elektronenoptisch glatten sowie elektrolytisch polierten Fläche noch erkannt werden, kaum jedoch auf einer rauhen Fläche (aufgedampft, geschmirgelt). — Diese theoretischen Betrachtungen werden auf Versuche an Zink (Spaltflächen und rauhe Flächen) und Aluminium (elektrolytisch polierte Flächen) angewendet: Spaltflächen von Zink sind mit einer mindestens 10 Å dicken einkristallinen Oxydschicht bedeckt, die das Auftreten der Zinkinterferenzen verhindern, während rauhe Flächen von Zink Zinkinterferenzen mit nur einer Andeutung von Zinkoxyd ergeben. — Elektrolytisch polierte Aluminiumflächen überziehen sich mit einer so dünnen Schutzschicht (30—60 Å), daß die Aluminiuminterferenzen auch noch nach mehr als einem Monat Exposition an Luft erkennbar bleiben.

Anläßlich der Diskussion der Elektroneninterferenzbilder elektrolytisch polierter Metalloberflächen entstand die Frage, ob die für Oberflächenuntersuchungen so geeignete Methode der Elektroneninterferenzen entscheiden kann, in welchem Maße eine Oberfläche als „reine", d. h. als eine aus Metallatomen gebildete Oberfläche anzusehen ist. Dies ist u. a. für das Studium der Oxydationsvorgänge auf Metallflächen wichtig, insbesondere für das Problem, wie weit hierbei von einer „nackten" Oberfläche ausgegangen wird. Allgemeiner formuliert lautet die Frage: Läßt sich dem Interferenzbild entnehmen, welche Dicke ein auf einer Oberfläche gebildeter Deckfilm hat? Der vorliegende Beitrag stellt einen Versuch dar, diese Fragen zu beantworten.

I. Die Rauhigkeit der Oberfläche bestimmt die Nachweisempfindlichkeit

Die folgenden Betrachtungen behandeln vor allem die Methode der streifenden Reflexion von Elektronen an Oberflächen. Hier findet man häufig die Angabe, daß ein Oberflächenfilm von etwa 10 Å im Interferenzbild bereits nachweisbar ist. Diese Feststellung ist nur bedingt richtig, da, wie nachstehend gezeigt wird, die Oberflächenrauhigkeit eine wesentliche Rolle spielt.

Es sollen drei charakteristische Fälle von Rauhigkeit besprochen werden: a) elektronenoptisch glatte Flächen, z. B. Spaltflächen, b) sanft gewellte Oberflächen, z. B. elektrolytisch polierte Flächen, c) rauhe Flächen, z. B. aufgedampfte, geätzte, geschmirgelte Flächen. Der Fall der Durchstrahlung wird als letzter diskutiert.

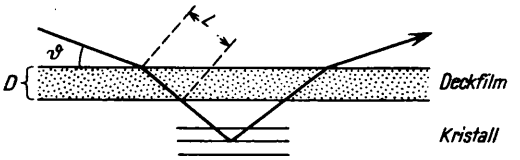


Abb. 1. Verlauf des Elektronenstrahles an einer elektronenoptisch glatten Fläche, die mit einem Deckfilm der Dicke D bedeckt ist.

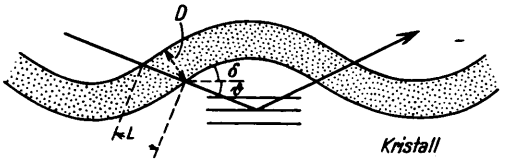


Abb. 2. Verlauf des Elektronenstrahles an einer sanft gewellten Oberfläche, die mit einem Deckfilm der Dicke D bedeckt ist.

a) Elektronenoptisch glatte Fläche. Abb. 1 zeigt den Strahlverlauf. $2L$ ist die Wegstrecke der Elektronen in der Deckschicht der Dicke D. Bei Vernachlässigung der Brechung wird $D = L \sin \vartheta$, oder

$$D = L\,\vartheta\,. \qquad (1)$$

b) Gewellte Oberfläche. Abb. 2 zeigt den Strahlverlauf: δ ist der Neigungswinkel der

* Laboratoires de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques, Paris.

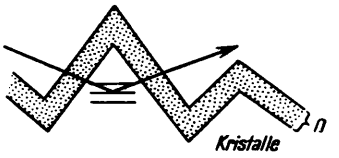


Abb. 3. Verlauf des Elektronenstrahles an einer rauhen Oberfläche, die mit einem Deckfilm der Dicke D bedeckt ist.

Oberfläche gegen die Netzebenen (Dachwinkel). Es wird daher $D = L \sin(\vartheta + \delta)$, oder, wenn δ mit ϑ vergleichbar ist,

$$D = L(\vartheta + \delta). \tag{2}$$

c) Rauhe Oberfläche. Abb. 3 zeigt den Strahlverlauf, aus dem sich ebenfalls $D = L \sin(\vartheta + \delta)$ ergibt. Da hier $\vartheta \ll \delta$ ist, so erhält man

$$D = L \sin \delta. \tag{3}$$

II. Diskussion

Eine Abschätzung der Dicke eines Deckfilmes auf einer Unterlage geschieht auf Grund des Vergleiches der Interferenzintensitäten dieser Deckschicht mit denen der Unterlage. Überschreitet die Filmdicke jedoch eine gewisse Maximaldicke D_{max}, d. h. überschreitet die Länge L einen Maximalwert L_{max}, der von den Elektronen im Material zurückgelegt werden kann, so werden die Interferenzen der Unterlage unsichtbar, und es ist nur noch die Angabe einer unteren Grenze für D möglich. [Im Fall (a) heißt dies, daß die Filmdicke größer als die Eindringtiefe $T = L \sin \vartheta$ ist, in den Fällen (b) und (c) dagegen verliert der Begriff der Eindringtiefe seinen Sinn, da die Zackenhöhe mit der Eindringtiefe vergleichbar wird.]

Bemerkung über die maximal von Elektronen durchlaufbare Strecke L_{max}: Sie ist näherungsweise dadurch bestimmt, daß die nach Durchlaufen einer Strecke L_{max} gestreuten Elektronen — symmetrische Ein- und Austrittsbedingungen vorausgesetzt — die Schicht wieder verlassen können, ohne noch einmal gestreut zu werden, d. h. ohne daß die Interferenzstrahlen bei ihrem Weg an die Oberfläche diffus werden. Im ganzen wird in diesem Grenzfall eine Wegstrecke $2L_{max}$ im Schichtmaterial zurückgelegt. Den Wert von L_{max} erhält man aus der der Erfahrung entnommenen Angabe, daß Schichten von 100 bis einigen 1000 Å Dicke, je nachdem ob Elemente hoher oder niedriger Ordnungszahl beteiligt sind, ausreichen, um bei Durchstrahlung kaum mehr Interferenzen zu geben. Identifiziert man diese Grenzdicke mit der Wegstrecke $2L_{max}$, so kann man aus diesen Angaben die Filmdicken D_{max} nach den Gln. (1) bis (3) berechnen, bei denen ein Auftreten der Interferenzen der Unterlage verhindert wird. — Diese Werte L_{max} stimmen ungefähr mit den Dicken überein, die man gewinnt, wenn man die Schichtdicken l berechnet, nach welcher ein Elektron im Mittel einen elastischen Stoß erleidet, d. h. eine Ablenkung zwischen 0° und 180° erfährt[1]. Bei einem Atomabstand von 4 Å, einer Anzahl von 10^{15} Atomen/cm² und einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}06$ Å erhält man für l, das mit L_{max} identisch ist, abhängig von der Ordnungszahl, folgende Werte:

Z	1	7	20	40	80
l (Å)	20000	1600	400	150	60

Danach ergibt sich für den Nachweis eines Oberflächenfilmes folgendes: Legt man einen Glanzwinkel ϑ von 1—2° oder $3 \cdot 10^{-2}$ zugrunde und für den Dachwinkel δ im Falle (b) denselben Wert, also $\delta = 3 \cdot 10^{-2}$, im Falle (c) für $\delta = 45°$ bis 60° oder $\sin \delta = 0{,}8$, so wird

(a) $L = 30D$, (b) $L = 12{,}5D$, (c) $L = 1{,}25D$.

Die der Wegstrecke L_{max} entsprechende Filmdicke, die gerade die Interferenzen der Unterlage zudeckt, ist hiernach bei einem Material mittlerer Ordnungszahl ($Z = 20$) ($L = 500$ Å):

(a) $D_{max} = 15$ Å, (b) $D_{max} = 40$ Å, (c) $D_{max} = 400$ Å.

Für schwere Atome werden die Werte etwa 10-mal kleiner.

Stellt man also die Frage, welche Dicke ein Oberflächenfilm hat, so lassen die angegebenen Zahlen erkennen — vorausgesetzt, daß der Film

[1] Es ist $l = \frac{N_0}{N} \frac{1}{\nu} d$ (ν Zahl der Atome pro cm², d Atomabstand in Strahlrichtung, $N = N_0 \cdot 41{,}5 \cdot \varkappa \lambda^2 Z^{4/3}$, $\varkappa = 1{,}5 \cdot 10^{-18}$, N und N_0 die Zahl der gestreuten bzw. einfallenden Elektronen [vgl. H. Boersch, Z. Naturforschg. **2a**, 615 [1947], Gl. (5) s. unten]. Es ist bemerkenswert, daß durch Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit die Weglänge l vergrößert [$l = \text{const}/\lambda^2 = \text{const}' E$ (E Beschleunigungsspannung)] und damit der ausmeßbare Filmdickenbereich sowie die Eindringtiefe $T = L \sin \vartheta$ erweitert werden können, obgleich durch Verkleinern der Wellenlänge λ der Braggsche Winkel ϑ verkleinert wird. Man erhält $T = L \sin \vartheta = \text{const}/\lambda^2 \frac{\lambda}{2a} = \text{const}', \lambda = \text{const}'' \sqrt{E}$, d. h. eine Vervierfachung der Spannung bringt eine Verdopplung der Eindringtiefe mit sich. Eine experimentelle Bestätigung dieser Beziehung steht noch aus.

kristalline Struktur hat —, in welchem Wertebereich eine Abschätzung möglich ist.

Man ersieht, daß der elektronenoptisch glatten Fläche die größte Nachweisempfindlichkeit für einen Oberflächenfilm zukommt. Da jedoch elektronenoptisch glatte Flächen relativ selten herstellbar sind, vor allem an Metallen, so ist es von besonderer Bedeutung, daß man mit Hilfe des elektrolytischen Polierverfahrens[2] Flächen herstellen kann, deren Glätte mit der von Netzebenen vergleichbar ist.

Die Oberflächenstruktur elektrolytisch polierter Flächen wurde mit Hilfe von Elektroneninterferenzen vom Verf. und Mitarbb. untersucht[3]. Das Ergebnis war: 1. Die durch das Herausschneiden und Einebnen des zu polierenden Metallstückes entstandene verformte Oberflächenschicht wird abgetragen, das ungestörte Grundmetall freigelegt. 2. Die Fläche behält eine sanfte Wellung (δ wenige Grad), so daß sie in ihrer Glätte einer Netzebene sehr ähnlich wird. Dies ermittelt man aus der Wirkung des Brechungseffektes[3,4].

Elektronenmikroskopische Untersuchungen hatten ergeben, daß dieser Oberflächencharakter sich in so große Dimensionen erstreckt, daß die Wellungen im Elektronenmikroskop bereits erkennbar sind[5].

Fragt man nach der „Sauberkeit" einer Oberfläche, d. h. nach der geringsten mittels Elektroneninterferenzen noch nachweisbaren Dicke eines Oberflächenfilmes, so ergibt sich folgendes: Der dünnste kristalline Film hat eine Dicke von etwa 5 Å (Ausdehnung einer Elementarzelle). Auf einer glatten oder sanft gewellten Fläche [Fall (a) oder (b)] durchlaufen die Elektronen in diesem Film eine Wegstrecke von 150 bzw. 60 Å; sie sollten also Interferenzen ergeben, die in dem Diagramm der Unterlage — theoretisch — noch erkennbar sein sollten. Auf einer rauhen Unterlage hingegen, auf welcher die Wegstrecke L sehr klein wird (7 Å im vorliegenden Fall), wird man die Interferenzen des Filmes kaum mehr wahrnehmen, wenn man von Filmen aus schweren Atomen absieht. Voraussetzung für das Erkennen des Deckfilmes ist aber, daß er weder amorph ist, da sonst seine breiten Interferenzringe im kontinuierlichen Untergrund des Interferenzbildes der Unterlage verschwinden, noch, daß er — bei kristallinem Charakter — aus Kristallen zu geringer Flächenausdehnung besteht; in diesem Falle entstehen wegen der zu geringen Anzahl kohärent streuender Atome ebenfalls zu breite Interferenzen, als daß sie sich aus dem allgemeinen Untergrund genügend erheben könnten. Hierdurch wird die Ausnutzung der theoretischen Empfindlichkeit eingeschränkt.

Besteht jedoch der Deckfilm aus schweren Atomen, denen ein L_{max} von etwa 60 Å zukommt, so kann eine monoatomare Schicht regellos verteilter Atome auf einer elektrolytisch polierten Fläche das Interferenzbild der Unterlage stark verschleiern, so daß der Oberflächenfilm bemerkbar wird. Dieser Fall ist jedoch bei Oxydfilmen nicht verwirklicht.

Zur Vervollständigung seien kurz die Durchstrahlungsverhältnisse betrachtet.

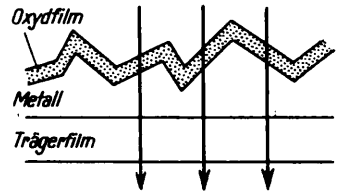


Abb. 4. Verlauf des Elektronenstrahles bei Durchstrahlung einer dünnen, mit einer Oxydschicht bedeckten Metallschicht.

Abb. 4 zeigt den Strahlengang. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei Fall (c). Ist nur eine Seite der Schicht mit dem Deckfilm versehen, so wird $D \cong 0{,}5\,L$.

Kennt man die Dicke des durchstrahlten Metallfilmes, so läßt sich aus dem Vergleich der Intensitäten des Deckfilmes, z. B. eines Oxydfilmes, und denen des Metallfilmes eine quantitative Auswertung des Wachstums der Oxydschicht als Funktion der Zeit vornehmen. Eine geringe Dicke des Grundmetalles hat eine entsprechende Empfindlichkeitssteigerung zur Folge. White und Germer[6] haben solche Versuche an Kupfer durchgeführt und konnten einen minimalen Oxydfilm von Cu_2O von 10 Å nachweisen. Immerhin ist die Methode auf die Verwendung dünner Metallschichten beschränkt.

[2] P. Jacquet, Le Polissage électrolytique et ses applications, St. Germain-en-Laye 1948; L. Marton u. L. Schiff, J. appl. Physics **12**, 761 [1941], Gl. (4).

[3] Kranert, Leise u. Raether, Z. Physik **122**, 248 [1944].

[4] s. a. H. Raether, Nature [London] **161**, 311 [1948].

[5] Koch u. Lehmann, Aluminium **23**, 304 [1941]; H. Raether, Optik **1**, 69 [1946], sowie den zusammenfass. Ber. des Verf. in Métaux et Corros. **22**, 2 [1947].

[6] White u. Germer, Trans. electrochem. Soc. **81**, 305 [1942].

III. Einige Beispiele

1. Zink

Zink ist eines der wenigen Metalle, das eine Spaltfläche hat [(001) Fläche des hexagonalen Gitters]. Mithin bietet sich die Möglichkeit, Fall (a) und (c) miteinander zu vergleichen.

a) Spaltfläche. Das Interferenzbild einer frischen Spaltfläche ist überraschenderweise das eines einkristallinen Zinkoxydkristalles[7], statt des erwarteten Zinkinterferenzbildes[8]. Da die Oberfläche vor dem Spalten sicher eine nackte Metallfläche war und nur wenige Minuten nach dem Spalten der Luft ausgesetzt wurde, ist zu schließen, daß sie sich in dieser kurzen Zeit mit einer einkristallinen Oxydschicht bedeckt[9].

Aus der Tatsache, daß das Zinkgitter im Interferenzbild unsichtbar ist, kann man schließen, daß die durchlaufene Wegstrecke L im Zinkoxyd mindestens 400 Å beträgt, oder die Oxydschichtdicke mindestens 10 Å. Dieser einkristalline Schutzfilm, der sich anfangs mit großer Geschwindigkeit bildet, wächst so langsam weiter, daß im Laufe eines Monats keine Änderung des Interferenzbildes sichtbar ist. Beim Studium der Oxydvorgänge von Zink ist also eine erhebliche Anfangsoxydation zu berücksichtigen.

Selbst wenn die Oberfläche bei sehr niedrigen Drukken (10^{-4} Torr) erzeugt wird, z. B. durch Aufdampfen, kann man abschätzen, daß eine genügende Anzahl von Sauerstoffmolekülen die Oberfläche des nackten Metalles trifft, um die Oxydation hervorzurufen. Da auf die Fläche F pro sec etwa $^1/_4 F v n$ (v Molekülgeschwindigkeit, n Zahl der Moleküle pro cm³) treffen, so schlagen auf die Grundfläche einer Elementarzelle (etwa 20 Å²) bei 10^{-4} Torr etwa 10 Moleküle pro sec auf, die im Laufe einiger Minuten die Oxydschicht aufbauen können.

Bemerkenswert ist ferner:

(1) Die Oxydoberfläche ist eine Netzebene, so daß ihre Interferenzen infolge Brechung verschoben werden. Dies erlaubt die Bestimmung des inneren Potentials zu 13,9 Volt, ein Wert, der mit dem von Jenkins[10] angegebenen (12,3 Volt) übereinstimmt, der ihn an dem Oxydfilm auf flüssigem Zink gemessen hat.

(2) Das Gitter von Zinkoxyd ist mit seinen a- und c-Achsen parallel dem Zinkgitter (Epitaxie).

[7] In rationalen Azimuten: eine regelmäßige Anordnung von zahlreichen Interferenzpunkten ohne Kikuchi-Linien.

[8] Zink (hexagonal): $a = 2{,}66$ Å, $c = 4{,}92$ Å; $c/a = 1{,}85$. Zinkoxyd (hexagonal): $a = 3{,}24$ Å, $c = 5{,}18$ Å; $c/a = 1{,}59$.

besitzt jedoch die normalen Gitterdimensionen [keine Angleichung der Gitterabstände des Zinkoxydgitters an die des Zinkgitters in der (001)-Ebene, d. h. keine Pseudomorphie].

Bedauerlicherweise gelang es nicht, dieselben Versuche an elektrolytisch polierten Zinkoberflächen durchzuführen, da diese Flächen weder Zink noch Zinkoxydinterferenzen gaben, sondern im allgemeinen nur einen kontinuierlichen Untergrund (Polierbad: Kalilauge oder Orthophosphorsäure mit und ohne Äthylalkohol). Infolge der starken chemischen Aktivität der Zinkfläche, wie sie die Oxydbildung der Spaltfläche zeigte, bildet sich — vermutlich nach Abschalten der Spannung am Polierbad — ein mindestens einige 10 Å dicker Deckfilm[11].

β) Rauhe Oberfläche von Zink. Eine rauhe Oberfläche, z. B. eine Aufdampfschicht (Unterlage: Spaltfläche von Glimmer; Druck während der Verdampfung 10^{-4} Torr) gibt die Interferenzen des Zinkmetalles. An einer geringen Andeutung von Oxydinterferenzen läßt sich die Anfangsoxydation gerade erkennen. Die Ringe des Zinkoxydes sind unschärfer als die des Zinks (Kristallgröße etwa 50 Å), jedoch nicht um so viel, daß man von einem „amorphen Zinkoxyd“[12] sprechen kann. Aufbewahren der Oberfläche an Luft während mehr als einem Monat ändert den Oberflächenzustand nicht merklich.

Die Ergebnisse von (*α*) und (*β*), auf den ersten Blick einander widersprechend, sind nach dem, was über die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der Rauhigkeit gesagt wurde, durchaus miteinander vereinbar.

Beim Erhitzen der Zinkfläche wächst der Zinkoxydfilm um so rascher, je höher die Temperatur. Bei rauhen Flächen nimmt dabei die Intensität der Oxydinterferenzen im Vergleich zu den Zinkinterferenzen zu, desgleichen die Kristallgröße: bei der Spaltfläche wird das Einkristallinterferenzbild immer mehr vom Oxydpulverdiagramm überdeckt, da offenbar der Oxydeinkristallfilm aufbricht, und das Oxyd mit geringerer Orientierung weiterwächst. Zwischen 300° und 350° C bilden sich auf beiden Flächen große Zinkoxydnadeln aus, deren Achsen (c-Achsen) in der (001)Ebene

[9] Die Interferenzen, die Darbyshire (Philos. Mag. J. Sci. **16**, 761 [1933] an Spaltflächen von Zink erhalten hat, sind somit als Oxydinterferenzen zu deuten.

[10] Jenkins, Proc. physic. Soc. **47**, 109 [1935].

[11] s. Aufsatz des Verf. in Métaux et Corros. **24**, 145 [1949].

[12] Vernon, Akeroyd u. Stroud, Inst. Metals **1939**, 301.

des Zinkkristalles bzw. der Präparatebene liegen. Sie geben dem Oxydfilm den körnigen Charakter.

Das bei normalen wie höheren Temperaturen gebildete Zinkoxydgitter ist das übliche Gitter und zeigt, ebenso wie das auf der Spaltfläche entstandene Oxyd, nicht die Pseudomorphie, wie sie von Finch und Mitarbb. gefunden wurde[13, 13a].

2. Aluminium

Besonderes Interesse bietet das Aluminium, da es sich beim Aussetzen an Luft mit einem schützenden Oxydfilm überzieht, dessen Wachstum nach einigen Wochen praktisch aufhört[14]. Bei Verwendung der Elektroneninterferenz zum Studium der Aluminium-Oxydation ist es nach dem oben Gesagten zweckmäßig, möglichst glatte Flächen als Ausgangsflächen zu wählen. Mangels natürlicher oder Spaltflächen ist es notwendig, von elektrolytisch polierten Oberflächen auszugehen. Die Untersuchung elektrolytisch polierter Aluminiumflächen [(100)- oder (111)-Flächen von Aluminiumeinkristallen (99,995% Reinheit). Polierbad: Perchlorsäure + Essigsäureanhydrid] ergab kontrastreiche Einkristallinterferenzbilder von Aluminium[15], wie sie für elektrolytisch polierte Oberflächen charakteristisch sind (geschwänzte Reflexe, Kikuchi-Linien). Dieser Befund war überraschend, da Aluminium mit seiner hohen Oxydationsfähigkeit Interferenzen des Metalles kaum erwarten ließ. Ferner war es bemerkenswert, daß dieses Interferenzbild selbst nach einem Monat Exposition der Oberfläche an trockener oder feuchter Luft bis auf eine Schwächung des Bildkontrastes (Verstärkung des Bilduntergrundes) keine Änderung erkennen ließ. Die Metallfläche überzieht sich also langsam mit einer derart dünnen Al_2O_3- bzw. einer mehr oder weniger hydratisierten Aluminiumoxydschicht, daß sie die Aluminiuminterferenzen schwächt, aber nicht auslöscht. Der Deckfilm selbst, der feinstkristallin oder amorph ist, gibt keine Interferenzen, da er zu dünn ist; seine breiten Interferenzringe verstärken nur den Untergrund.

Eine Schätzung der Deckschicht-Dicke nach einem Monat Exposition an Luft aus der beobachteten Schwächung des Interferenzbildes liefert 30—60 Å, wenn man etwa 500—1000 Å Wegstrecke für L_{max} annimmt.

Eine Schätzung der Deckschicht-Dicke nach einem Monat Exposition an Luft liefert 20—40 Å, wenn man annimmt, daß etwa 500—1000 Å Wegstrecke im Deckfilm durchlaufen werden müssen, um die beobachtete Schwächung des Interferenzbildes zu ergeben.

Dieser Wert wird durch Versuche gestützt, bei denen elektrolytisch polierte Aluminiumoberflächen anodisch oxydiert wurden.

Die bisherigen Versuche an geschmirgelten Aluminiumflächen[16] mittels der Wägemethode (Gewichtszunahme der Metallfläche während der Oxydation durch den aufgenommenen Sauerstoff) ergaben etwa 100 Å als Grenzdicke (nach 20 Tagen). An aufgedampften Flächen wurden mittels der Drude-Methode (Änderung des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes durch die auf der Metallfläche entstehende Oxydschicht) 40—100 Å (nach 2 Monaten)[17] bzw. 37 Å (nach 5 Monaten)[18] gefunden. Beide Methoden leiden an der Unkenntnis der Rauhigkeit der Oberfläche, die eine Unsicherheit von etwa dem Faktor 2 mit sich bringt. Immerhin besteht eine befriedigende Übereinstimmung der Meßresultate.

Daß rauhe Flächen (aufgedampfte, geschmirgelte) das Interferenzbild des Aluminiums ergeben und es noch nach Monaten erkennen lassen, ist nach dem oben Gesagten zu erwarten.

Von speziellem Interesse ist die Frage, wie weit die gerade dem Polierbad entnommene Metallfläche als eine nackte Metallfläche anzusehen ist: Man erkennt aus dem oben Erläuterten, daß die Elektroneninterferenzen diese Frage für Aluminium nicht beantworten können, da eine amorphe Oxydschicht von 5 Å Dicke wegen ihrer breiten Interferenzringe im Interferenzbild kaum erkennbar ist. Die Wägemethode sowie die Drude-Methode scheiden infolge ihrer Ungenauigkeit bei so kleinen Schichtdicken aus. Eine andere Möglichkeit bietet sich in der Messung des Lösungspotentials. Diese Größe mißt man als Potential

[13] Finch u. Mitarbb., Proc. physic. Soc. **46**, 148 [1934].

[13a] Über die Versuche an Zinkflächen s. J. Physique Radium (im Druck).

[14] Vgl. die Darstellung in U. R. Evans, Introduction to Metallic Corrosion, London 1948.

[15] H. Raether, C.R. hebd. Séances Acad. Sci **227**, 1247 [1948].

[16] W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. **23**, 150 [1927].

[17] G. Hass, Optik **1**, 134 [1946].

[18] A. B. Winterbottom, Trans. electrochem. Soc. **76**, 327 [1939] (Diskussion zu dem Aufsatz von Campbell u. Thomas). Die Drude-Methode sowie die Wägemethode ist bisher leider noch nicht auf die Untersuchung der Oxydation elektrolytisch polierter Flächen angewendet worden.

der z. B. in eine 3-proz. NaCl-Lösung getauchten Aluminiumoberfläche gegen eine Kalomelelektrode. Bei Messung des Potentials unmittelbar nach der Politur beträgt dieses −1180 mV. Wird die Fläche jedoch der Luft ausgesetzt, so steigt dieses Potential mit der Dauer der Exposition an und erreicht nach etwa 10 Tagen Exposition einen Endwert von −760 mV[19,20]. Aus der Tatsache, daß frisch polierte Aluminiumflächen ein sehr niedriges Potential haben, kann man jedoch nur schließen, daß die Aluminiumfläche mit −1180 mV relativ oxydfrei gegenüber einer Fläche mit −760 mV ist, aber nichts über ihre absolute Oxydfreiheit. Der Nachteil der Methode ist, daß sie keine Messung der Filmdicke erlaubt. Als letzte Möglichkeit ist die Reduktionsmethode (elektrolytische Abtragung des Deckfilmes) zu nennen[21–23], die bisher nur an Kupfer und Silber probiert wurde, und deren Anwendung auf Aluminium noch auf gewisse Schwierigkeiten stößt. Die Ergebnisse an Kupferflächen, auf denen Oxydschichten bis zu wenigen Å nachgewiesen werden konnten[23], lassen die Reduktionsmethode aussichtsreich erscheinen, wenn man von der Möglichkeit absieht, einmal auf der Oberfläche liegende Atome mit dem Elektronenmikroskop zu beobachten.

[19] P. Morize, Métaux et Corros. **23**, 71 [1947].
[20] H. Raether[15].
[21] Bannister u. Evans, Proc. Roy. Soc. [London] **125**, 370 [1929].
[22] Evans u. Miley, Nature [London] **139**, 283 [1937].
[23] Campbell u. Thomas, Trans. electrochem. Soc. **76**, 303 [1939].

Eine Methode zur Messung des Schallstrahlungsdruckes bei Ultraschallwellen*

Von Harald Goetz

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **4a**, 587—588 [1949]; eingegangen am 24. März 1949)

Der Schallstrahlungsdruck wird aus der im Schallfeld erfolgenden Ablenkung kleiner, in Paraffinöl aufsteigender Luftbläschen ermittelt.

Nach einer Idee von E. Meyer wird der Schallstrahlungsdruck eines Ultraschallgebers mit der im folgenden beschriebenen Anordnung bestimmt: Man läßt senkrecht zu einem in einer Flüssigkeit aufsteigenden Luftbläschen einen Ultraschallstrahl auffallen; das Bläschen wird dann infolge des Schallstrahlungsdruckes seitlich abgelenkt. Aus dem Ablenkungswinkel, gegeben durch die horizontale Schallrichtung und die Bahn des Bläschens sowie aus der Auftriebsgeschwindigkeit eines ohne Schalleinwirkung aufsteigenden Bläschens kann dann der Schallstrahlungsdruck bei gegebener Viskosität und Dichte der verwendeten Flüssigkeit ermittelt werden.

Versuchsanordnung (Abb. 1): Ein viereckiger Glastrog G (10 × 10 × 10 cm) mit planparallelen Wänden ist mit Paraffinöl gefüllt, in das eine L-förmig gebogene Kapillare K eintaucht. Diese ist über einen kurzen Gummischlauch und ein größeres Ausgleichsgefäß A mit einem Wasserstrahlgebläse verbunden. Die zeitliche Folge der aus der Kapillare austretenden Bläschen läßt sich mit Hilfe eines unmittelbar am oberen Ende der Kapillare

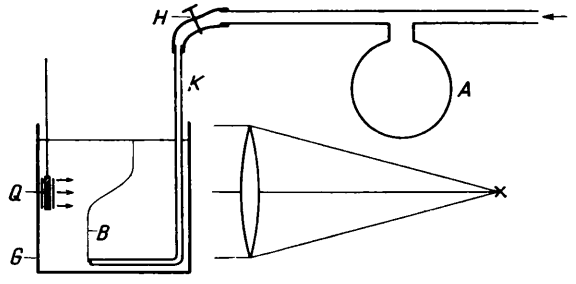


Abb. 1. Versuchsanordnung.

sitzenden Quetschhahnes H so einregulieren, daß sich pro Min. ein Bläschen ablöst.

Als Schallgeber wird ein Piezoquarz Q mit einer Frequenz von 4,2 MHz verwendet, der mit einem Sender von 11,5 Watt Ausgangsleistung angeregt wird. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Öles kann der Piezoquarz ohne Isolationsvorkehrungen in das Paraffinöl hineingehängt werden.

* In Erinnerung an die schöne Zeit, die wir gemeinsam in Tübingen verlebt haben, freut es mich ganz besonders, Dir, lieber Gerlach, zu Deinem Jubiläum eine Arbeit aus meinem Institut widmen zu können. Edgar Meyer.

der z. B. in eine 3-proz. NaCl-Lösung getauchten Aluminiumoberfläche gegen eine Kalomelelektrode. Bei Messung des Potentials unmittelbar nach der Politur beträgt dieses −1180 mV. Wird die Fläche jedoch der Luft ausgesetzt, so steigt dieses Potential mit der Dauer der Exposition an und erreicht nach etwa 10 Tagen Exposition einen Endwert von −760 mV[19,20]. Aus der Tatsache, daß frisch polierte Aluminiumflächen ein sehr niedriges Potential haben, kann man jedoch nur schließen, daß die Aluminiumfläche mit −1180 mV relativ oxydfrei gegenüber einer Fläche mit −760 mV ist, aber nichts über ihre absolute Oxydfreiheit. Der Nachteil der Methode ist, daß sie keine Messung der Filmdicke erlaubt. Als letzte Möglichkeit ist die Reduktionsmethode (elektrolytische Abtragung des Deckfilmes) zu nennen[21–23], die bisher nur an Kupfer und Silber probiert wurde, und deren Anwendung auf Aluminium noch auf gewisse Schwierigkeiten stößt. Die Ergebnisse an Kupferflächen, auf denen Oxydschichten bis zu wenigen Å nachgewiesen werden konnten[23], lassen die Reduktionsmethode aussichtsreich erscheinen, wenn man von der Möglichkeit absieht, einmal auf der Oberfläche liegende Atome mit dem Elektronenmikroskop zu beobachten.

[19] P. Morize, Métaux et Corros. **23**, 71 [1947].
[20] H. Raether[15].
[21] Bannister u. Evans, Proc. Roy. Soc. [London] **125**, 370 [1929].
[22] Evans u. Miley, Nature [London] **139**, 283 [1937].
[23] Campbell u. Thomas, Trans. electrochem. Soc. **76**, 303 [1939].

Eine Methode zur Messung des Schallstrahlungsdruckes bei Ultraschallwellen*

Von Harald Goetz

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **4a**, 587—588 [1949]; eingegangen am 24. März 1949)

Der Schallstrahlungsdruck wird aus der im Schallfeld erfolgenden Ablenkung kleiner, in Paraffinöl aufsteigender Luftbläschen ermittelt.

Nach einer Idee von E. Meyer wird der Schallstrahlungsdruck eines Ultraschallgebers mit der im folgenden beschriebenen Anordnung bestimmt: Man läßt senkrecht zu einem in einer Flüssigkeit aufsteigenden Luftbläschen einen Ultraschallstrahl auffallen; das Bläschen wird dann infolge des Schallstrahlungsdruckes seitlich abgelenkt. Aus dem Ablenkungswinkel, gegeben durch die horizontale Schallrichtung und die Bahn des Bläschens sowie aus der Auftriebsgeschwindigkeit eines ohne Schalleinwirkung aufsteigenden Bläschens kann dann der Schallstrahlungsdruck bei gegebener Viskosität und Dichte der verwendeten Flüssigkeit ermittelt werden.

Versuchsanordnung (Abb. 1): Ein viereckiger Glastrog G (10 × 10 × 10 cm) mit planparallelen Wänden ist mit Paraffinöl gefüllt, in das eine L-förmig gebogene Kapillare K eintaucht. Diese ist über einen kurzen Gummischlauch und ein größeres Ausgleichsgefäß A mit einem Wasserstrahlgebläse verbunden. Die zeitliche Folge der aus der Kapillare austretenden Bläschen läßt sich mit Hilfe eines unmittelbar am oberen Ende der Kapillare

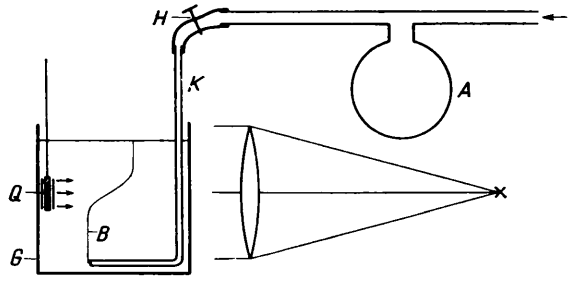


Abb. 1. Versuchsanordnung.

sitzenden Quetschhahnes H so einregulieren, daß sich pro Min. ein Bläschen ablöst.

Als Schallgeber wird ein Piezoquarz Q mit einer Frequenz von 4,2 MHz verwendet, der mit einem Sender von 11,5 Watt Ausgangsleistung angeregt wird. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Öles kann der Piezoquarz ohne Isolationsvorkehrungen in das Paraffinöl hineingehängt werden.

* In Erinnerung an die schöne Zeit, die wir gemeinsam in Tübingen verlebt haben, freut es mich ganz besonders, Dir, lieber Gerlach, zu Deinem Jubiläum eine Arbeit aus meinem Institut widmen zu können. Edgar Meyer.

An der Oberfläche des Luftbläschens (Grenzschicht: Flüssigkeit — Luft) findet wegen des großen Unterschiedes der Schallhärten fast hundertprozentige Reflexion des Schalles statt. Daher kann für die Kraft K, mit der ein senkrecht auftreffender Schallstrahl auf ein Luftbläschen wirkt, angesetzt werden $K = pr^2\pi$, wobei p der einseitig wirkende Schallstrahlungsdruck und r der Radius des Luftbläschens ist.

Nach Stokes erhält man dann für die durch den Schalldruck erzeugte horizontale Geschwindigkeit v_s

$$pr^2\pi = 6\pi\eta r v_s,$$

$$\text{oder:} \qquad v_s = \frac{pr}{6\eta}. \tag{1}$$

Die Radien der Bläschen ($r = 0{,}61$ mm) können während des Aufsteigens als konstant betrachtet werden, da bei der geringen Höhendifferenz von 10 cm sich der Druck in ihrem Innern praktisch nicht ändert. Daß bei unserem Versuch das einfache Stokessche Gesetz gültig ist, zeigt die folgende Überlegung: Das verwendete Paraffinöl hatte bei 18,6° C eine Viskosität $\eta = 0{,}64$ Poise und eine Dichte $\varrho = 0{,}872\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$. Mit diesen Werten und der mit einer Stoppuhr gemessenen Auftriebsgeschwindigkeit $v_A = 1{,}12\ \mathrm{cm\,sec^{-1}}$ ergibt sich für die Reynoldsche Zahl

$$R = r\varrho v_A/\eta = 0{,}093.$$

Ist $R < 1$, so kann die Stokessche Formel ohne Korrektur angewendet werden, wie Arnold und andere Autoren[1] gezeigt haben.

Für die Bewegung eines Bläschens nur unter dem Einfluß des Auftriebes gilt also

$$\frac{4}{3}r^3\pi\,\Delta\varrho\,g = 6\pi\eta r v_A,$$

$$\text{oder:} \qquad v_A = \frac{2}{9}\frac{r^2\Delta\varrho\,g}{\eta}, \tag{2}$$

worin v_A die Auftriebsgeschwindigkeit, r den Kugelradius, $\Delta\varrho$ den Dichteunterschied zwischen dem verwendeten Paraffinöl und Luft, g die Erdbeschleunigung und η die Viskosität des Öles bedeuten.

Die beiden Geschwindigkeitskomponenten v_A und v_s setzen sich vektoriell zur resultierenden Geschwindigkeit v zusammen. Wird der Winkel zwischen der Horizontalen und der Bläschenbahn mit α bezeichnet, so ist

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{v_A}{v_s} = \frac{6\eta r_A}{pr},$$

oder, falls man vermittels Gl. (2) r eliminiert,

$$p = \frac{1}{\mathrm{tg}\,\alpha}\sqrt{8\Delta\varrho\eta g v_A}. \tag{3}$$

Die Schallintensität I ergibt sich sodann nach der Formel von Langevin[2]

$$I = pu,$$

wo u die Schallgeschwindigkeit in Paraffinöl ist.

Die Auftriebsgeschwindigkeit v_A wird mit einer Stoppuhr in der Weise bestimmt, daß der Durchgang eines Bläschens durch zwei am Glastrog angebrachte Marken bekannten Abstandes gemessen wird. Durch seitlich einfallendes paralleles Licht wird ein aufsteigendes Bläschen beleuchtet und von vorn photographiert. In Abb. 1 ist die Bahn B eines Bläschens vom Austritt aus der Kapillare bis zur Flüssigkeitsoberfläche maßstabsgetreu eingezeichnet. Durch Auswertung solcher Aufnahmen kann der Ablenkungswinkel α bestimmt werden, der in dem Versuch, auf den sich die angegebenen Meßdaten beziehen, zu 33° ermittelt wurde. Für den Schallstrahlungsdruck p ergibt sich dann der numerische Wert

$$p = 108\ \mathrm{dyn\,cm^{-2}}.$$

Mit der Schallgeschwindigkeit $u = 1.39 \cdot 10^5\ \mathrm{cm\,sec^{-1}}$, die nach der Methode von Debye und Sears[3] gemessen wurde, findet man für die abgestrahlte Schallenergie

$$I = 1{,}5\ \mathrm{Watt\,cm^{-2}},$$

ein Wert, der mit bekannten Messungen der Größenordnung nach übereinstimmt.

In einer weiteren Arbeit, die in den Helvetica Physica Acta erscheinen wird, soll über die verfeinerte Methode berichtet werden, wobei u. a. auch der Beugung des Schalles an den Kugelrändern Rechnung getragen wird.

Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer und Dr. Bömmel sei an dieser Stelle herzlichst gedankt für das rege Interesse und die vielseitigen Anregungen, mit denen sie den Fortgang der vorliegenden Arbeit förderten.

[1] H. D. Arnold, Philos. Mag. J. Sci. (6), **22**, 755 [1911]; vgl. auch F. S. Schmidt, Zur beschleunigten Bewegung kugelförmiger Körper in widerstehenden Medien, Diss. Leipzig 1919, und Ann. Physik **61**, 633 [1920].

[2] P. Langevin, Rev. d'Acoustique **1**, 93, 315 [1932]; **2**, 288 [1933]; **3**, 104 [1934].

[3] P. Debye u. F. W. Sears, Proc. nat. Acad. Sci. USA **18**, 409 [1932].

Zur Frage des *B*-Koeffizienten der Jones-Dole-Gleichung

Von Erik Asmus*

(Z. Naturforschg. 4a, 589—594 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Für eine größere Anzahl von Elektrolyten werden die *B*-Koeffizienten der Viskositätsgleichung von Jones und Dole bestimmt und daraus die Ionen-*B*-Koeffizienten für 25 °C ermittelt. Letztere werden in Beziehung zu den Abweichungen von der Waldenschen Regel, der Hydratationsentropie und der lyotropen Zahl gebracht. Es wird der Einfluß nichtelektrolytischer Verunreinigungen des Lösungswassers auf die Bestimmung der *A*- und *B*-Koeffizienten diskutiert.

1.

Die relative Viskosität η_r wäßriger Lösungen starker Elektrolyte wird als Funktion der Konzentration c, wie zuerst G. Jones und M. Dole[1] experimentell gezeigt haben, im Gebiete hoher Verdünnungen in einem weiten Konzentrationsbereich durch die Gleichung

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

beschrieben. Trägt man in einem Koordinatensystem $\psi \equiv \frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ auf, so erhält man eine gerade Linie, die durch den Schnitt mit der Ordinatenachse den Wert A festlegt und die Neigung B besitzt. In gewissen Fällen[2,3] beobachtete Abweichungen der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ von der Form einer Geraden sind in der Regel, wie weiter unten gezeigt wird, auf Fremdeinflüsse zurückzuführen, so daß der Gleichung von Jones und Dole eine allgemeine Bedeutung zukommt.

Während der Koeffizient A theoretisch nach H. Falkenhagen und E. L. Vernon[4] berechenbar ist und ein Maß für den auf der interionischen Wechselwirkung beruhenden Viskositätsanteil darstellt, gibt es für die Berechnung von B keinen theoretischen Ansatz. Cox und Wolfenden[2] haben für eine Anzahl von Elektrolyten niederen Valenztyps gezeigt, daß der Wert B eines Salzes sich additiv aus *B*-Werten zusammensetzt, die den einzelnen Ionen, in die das Salz dissoziiert, zugeordnet werden können; sie bestimmten eine Anzahl von Ionen-*B*-Koeffizienten (vgl. Tab. 1, S. 593).

Während die Additivität des *B*-Koeffizienten wohl als sicher bewiesen gelten kann, ist seine Zerlegung in die Ionen-Anteile deswegen nicht sicher, weil mindestens zwei Effekte seinen Wert bedingen. Einerseits ist er ein Maß für das Volumen des hydratisierten Ions, also (bis auf das Eigenvolumen) für die Zahl der angelagerten Hydratwassermoleküle und die Art ihrer Bindung, andrerseits aber auch ein Maß für die Veränderung der Wasserstruktur außerhalb der engeren Hydrathülle durch das Ion (schwarmauflösende Wirkung, Fernwirkung, Lösungsmitteleinfluß).

Eucken[5] hat vor einiger Zeit versucht, diese beiden Anteile voneinander zu trennen und das Viskositätsvolumen aus dem vom Lösungsmitteleinfluß befreiten *B*-Koeffizienten zu berechnen. Er erhält für die *B*-Koeffizienten der Ionen andere Werte als Cox und Wolfenden, die die Zerlegung der *B*-Koeffizienten der Salze in die Ionenanteile einfach unter der Voraussetzung ausführten, daß beim $LiJO_3$, dessen Ionen die Waldensche Regel streng befolgen, die Ionen-*B*-Koeffizienten von Li^+ und JO_3^- sich umgekehrt wie die dritten Potenzen der Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung l_∞ verhalten.

Die so errechneten, nicht sehr zahlreichen Cox-Wolfendenschen Ionen-B_{18}-Werte (für 18 °C) hat Ulich[6] graphisch in Beziehung zu der Größe $F_{18/100} \equiv (\eta_0 l_\infty)_{18^0}/(\eta_0 l_\infty)_{100^0}$, die ein Maß für die Abweichung von der Waldenschen Regel darstellt, gebracht. Es zeigte sich dabei, daß zwischen B_{18} und $F_{18/100}$ ein linearer Zusammenhang besteht. Diese Gegenüberstellung der *B*- und *F*-Werte erstreckte sich allerdings nur auf einige einwertige

* Universität Marburg.

[1] G. Jones u. M. Dole, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2950 [1929].

[2] W. M. Cox u. J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **145**, 475 [1934].

[3] E. Asmus, Ann. Physik **35**, 1 [1939].

[4] H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, Philos. Mag. J. Sci. (7) **14**, 537 [1932].

[5] A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **51**, 6 [1948].

[6] H. Ulich, Z. angew. Chem. **49**, 279 [1936].

positive und negative Ionen, deren F-Werte größer als 1 sind. Weitere Beziehungen des B-Koeffizienten zu anderen Größen waren unbekannt. Es fehlten auch vollständig die B-Werte für mehrfach geladene Ionen.

Es schien daher nicht uninteressant, nach weiteren Zusammenhängen der oben angedeuteten Art zu suchen und zu diesem Zweck eine Reihe bis dahin noch nicht ermittelter B-Koeffizienten zu bestimmen. Es wurde die Viskosität wäßriger Lösungen einer größeren Anzahl von Salzen als Funktion der Konzentration im Gebiete hoher

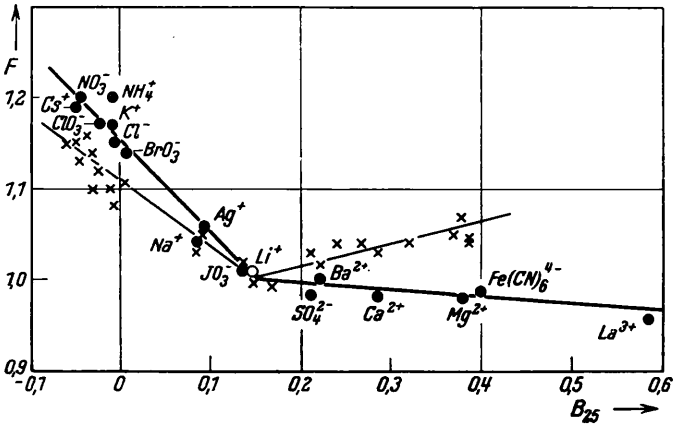


Abb. 1. Der Zusammenhang von $F_{25/100}$ (●) und $F_{0,25}$ (×) mit dem B-Koeffizienten.

Verdünnungen durchgemessen, und zwar bei der Temperatur von 25 °C. Die ermittelten B-Werte der Salze wurden unter Benutzung der Cox-Wolfendenschen Werte in die Ionen-Anteile zerlegt. Zur Bestimmung der Kationen-B-Werte wurden in der Regel die Viskositätsfunktionen der Chloride, Nitrate und gegebenenfalls Sulfate gemessen. Die Anionen-B-Werte ergaben sich aus Messungen an Lösungen der Kalium- oder Natriumsalze. Tab. 1 gibt die Zusammenstellung der ermittelten Ionen-B-Koeffizienten für 25 °C. Die mit * versehenen Zahlen sind der Arbeit von Cox und Wolfenden[2] entnommen.

Trägt man in einem Koordinatensystem, ähnlich wie es Ulich getan hat, die Werte $F_{25/100} = (\eta_0 l_\infty)_{25^0}/(\eta_0 l_\infty)_{100^0}$ gegen B_{25} auf, so erhält man den Kurvenzug der Abb. 1. Man erkennt, daß die Ulichsche Gerade (links von Li^+ liegender, stark ausgezogener Kurvenzweig) beim Li^+ einen Knick aufweist, um dann im Gebiete höherer B_{25}-Werte wesentlich flacher zu verlaufen. Es konnten leider nicht alle ermittelten B_{25}-Werte ausgenutzt werden, da die Berechnung der dazugehörigen $F_{25/100}$-Werte, wegen Fehlens der $l_{\infty\,100}$-Werte, für zahlreiche Ionen nicht durchgeführt werden konnte. Die Sonderstellung des Li^+-Ions ist aber trotzdem deutlich zu erkennen; sie tritt sogar noch deutlicher in Erscheinung, wenn man in gleicher Weise (dünn ausgezogener Kurvenzug) $F_{0/25} = (\eta_0 l_\infty)_{0^0}/(\eta_0 l_\infty)_{25^0}$ gegen B_{25} aufträgt. Die z. Tl. beträchtliche Streuung der Werte ist durch die Fehlergrenzen von l_∞ bedingt und tritt in der Darstellung wegen des großen Ordinatenmaßstabes etwas übertrieben in Erscheinung.

Es soll an dieser Stelle über die Ursache des Knickes keine Hypothese aufgestellt werden. Immerhin kann man der Abb. 1 vielleicht, wie schon auf der Chemiker-Tagung in Bonn erwähnt wurde[7], entnehmen, daß der Knick eine Diskontinuität im Aufbau der Hydrathülle der Ionen beim Überschreiten von $B_{25} = 0{,}15$ (Li^+) andeutet. Es könnte beim Li^+ der Aufbau einer zweiten Hydratationssphäre beginnen, die in ihren Eigenschaften anders als die erste ist.

Da der B-Koeffizient ein, wenn auch nicht ganz einfaches Maß für die Wechselwirkung der Ionen mit dem Lösungsmittel darstellt, ist man leicht geneigt, ihn in Beziehung zur Ionen-Hydratationsentropie S_H zu bringen. Letztere läßt sich allerdings nur für einatomige Ionen berechnen. Trägt man in einem Koordinatensystem $-S_H$ (für 25 ° C) gegen B_{25} auf, so erhält man Abb. 2. Im Funktionsverlauf tritt wiederum beim Li^+ ein Knick auf. Für Ionen, deren Hydrathülle groß gegenüber ihrem Eigenvolumen ist (Li^+ und die Ionen mit $B_{25} > 0{,}15$), scheint nach diesem Befund direkte Proportionalität zwischen $-S_H$ und B zu bestehen. Der Wert für Al^{3+} ist allerdings mit gewisser Vorsicht zu betrachten. Der Wert B_{25} ergab sich für Al^{3+} zwar übereinstimmend aus Viskositätsmessungen an $Al(NO_3)_3$- und $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen, er kann aber wohl nicht einfach dem Al^{3+}-Ion zugeschrieben werden.

Wenn der gestrichelt gezeichnete Verlauf der Geraden (zwischen Cu^{2+} und Al^{3+}) zu Recht besteht, so läßt sich auf Grund des aus Viskositätsmessungen ermittelten B_{25}-Wertes für La^{3+} die experimentell noch nicht bestimmte Hydratationsentropie für das letztere Ion bei 25 °C zu S_H $= -106$ cal/° C angeben.

[7] E. Asmus, Angew. Chem., Abt. A **60**, 66 [1948].

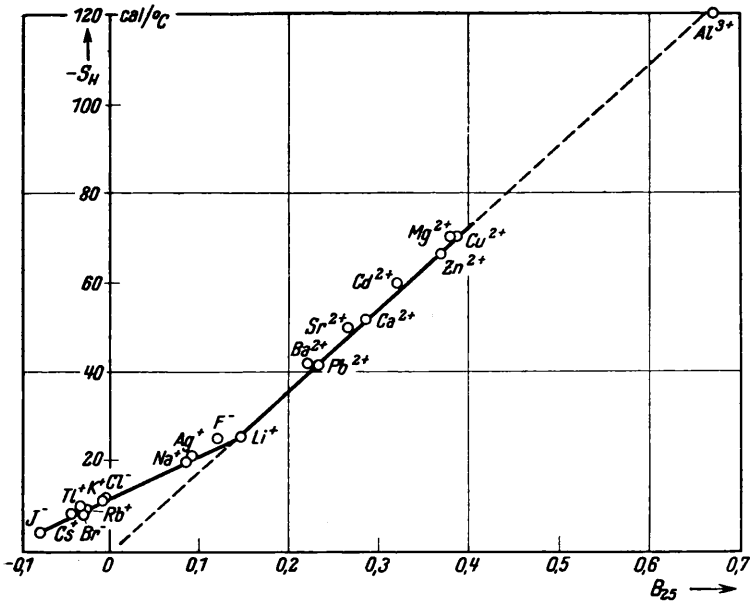


Abb. 2. Der Zusammenhang der Hydratationsentropie einatomiger Ionen mit dem *B*-Koeffizienten.

Je größer das Eigenvolumen eines Ions, verglichen mit demjenigen seiner Hydrathülle, ist, um so mehr weicht der tatsächliche B_{25}-Wert von dem sich aus der Proportionalitätsbeziehung zwischen $-S_H$ und B_{25} ergebenden ab. Ob dabei für die Ionen J^- bis Li^+ wirklich die eingezeichnete Gerade gilt, oder ob letztere nur als Näherung für eine schwach gekrümmte Kurve aufzufassen ist, die bei Li^+ in die durch den Koordinatenursprung verlaufende Gerade einmündet, soll hier nicht entschieden werden.

Von einigem Interesse scheint auch der Zusammenhang des Ionen-*B*-Koeffizienten mit der sogen. lyotropen Zahl zu sein. Ausgehend von Versuchen über die Aussalzung von Agar- und Gelatinesolen, hat Bruins[8] einer Anzahl von Anionen eine lyotrope Zahl zugeordnet, die u. a. ein quantitatives Maß für die flockende Wirkung des Anions ist. Diese steht wiederum im Zusammenhang mit der Wechselwirkung des Ions mit dem Lösungsmittel. Ein Ion, das sich stark hydratisiert, verursacht auch in starkem Maße die Ausflockung eines hydrophilen Sols. Trägt man in einem Koordinatensystem die von Bruins ermittelten lyotropen Zahlen gegen die *B*-Koeffizienten der entsprechenden Ionen auf, so erhält man die in Abb. 3 dargestellte Gerade.

[8] E. M. Bruins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 292 [1934].

Die vorstehend erwähnten Zusammenhänge lassen es lohnend erscheinen, nach weiteren Beziehungen zwischen dem *B*-Koeffizienten und anderen, mit dem Hydratationszustand der Ionen zusammenhängenden Größen zu suchen. Insbesondere wäre das Studium des *B*-Koeffizienten als Funktion der Temperatur lohnend. Auch würde der Übergang vom Wasser zu anderen Flüssigkeiten als Lösungsmittel neue Einblicke in das Wesen des *B*-Koeffizienten geben.

2.

Viskositätsmessungen im Gebiet hoher Verdünnungen, die der Ermittelung der Koeffizienten *A* und *B* der Jones-Dole-Gleichung dienen, sind leider nicht ganz einfach durchzuführen, da es sich ja um die Messung kleiner Differenzeffekte handelt. Aber auch

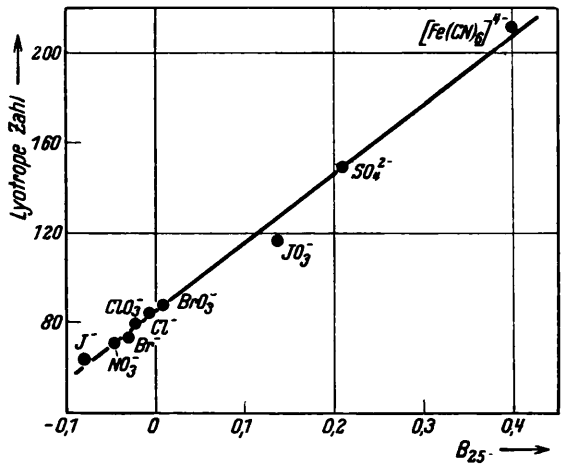


Abb. 3. Der Zusammenhang der lyotropen Zahl mit dem *B*-Koeffizienten.

die Auswertung der erhaltenen Meßergebnisse ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da einerseits echte Abweichungen von der Jones-Dole-Gleichung[9,10], andererseits auch nicht genügend weit in das Gebiet hoher Verdünnungen fortge-

[9] A. Banchetti, Ann. Chim. applicata **26**, 351 [1936].

[10] A. Banchetti, Ann. Chim. applicata **29**, 88 [1939].

setzte Messungen[11,12] zu falschen A- und B-Koeffizienten führen können.

Auch spurenweise elektrolytische Verunreinigungen des als Lösungsmittel benutzten Wassers können, wie ich früher gezeigt habe[13], im Gebiete höchster Verdünnungen zu einer Fälschung der Jones-Dole-Geraden führen, und zwar derart, daß eine Scheinkurve resultiert, die s-förmig ist und durch den Nullpunkt des $\psi, \sqrt{c}$-Koordinatensystems verläuft. Die letztgenannten Rechnungen waren durch Messungen von Cox und Wolfenden[2] und mir[3] sowie durch einen Hinweis von Deubner[14] angeregt worden. Bei der Untersuchung der Viskosität wäßriger Lösungen von $MgSO_4$ fanden die genannten englischen Autoren nämlich statt des theoretisch geforderten Wertes $A_{th} = 0{,}023$ aus ihren Messungen $A_{exp} = 0{,}0066 \pm 0{,}0005$. Die von Cox und Wolfenden ermittelten Viskositätswerte konnten von mir bestätigt werden[3], gleichzeitig konnte ich aber auch zeigen, daß bei Fortsetzung der Messungen in das Gebiet höchster Verdünnungen die Kurve $\psi(\sqrt{c})$ sich so krümmte, daß die Extrapolation für $\sqrt{c} \to 0$ den theoretisch geforderten Wert A ergab. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch bei einigen anderen Elektrolyten. Die Kurven $\psi(\sqrt{c})$ hatten s-förmigen Verlauf, doch konnte diese Form, wie durch Rechnung nachgewiesen wurde[13], nicht durch elektrolytische Verunreinigungen des Lösungswassers bedingt sein, da diese zwar einen ähnlichen, aber doch grundsätzlich anderen Kurvenverlauf verursachen.

Bei den im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen über den B-Koeffizienten ergab sich nun, daß der Wert von B bei $MgSO_4$, der sich auf Grund der Additivitätsregel aus bekannten, an Elektrolyten niederen Valenztyps ermittelten B-Werten berechnen lassen mußte, etwa als $B_{MgSO_4} = B_{MgCl_2} + B_{K_2SO_4} - 2B_{KCl}$, sich weder aus der Anfangsneigung, noch aus derjenigen des scheinbar geradlinigen (Wende-)Teiles der $\psi(\sqrt{c})$-Kurve ergab. Das gleiche Verhalten zeigten auch die anderen Salze höheren Valenztyps. Es hatte jedoch den Anschein, als ob die s-förmigen Kurven im Gebiete höherer Konzentrationen sich asymptotisch einer Geraden anschmiegen würden, deren Neigung den theoretischen B-Wert ergeben könnte. Fortsetzung der Messungen bis etwa $c = 0{,}02$ Mol/l bestätigte die Vermutung (vgl. Abb. 4).

Es ergab sich erneut die Frage, ob die beobachteten s-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven vielleicht doch nur durch sekundäre Effekte vorgetäuscht waren und der wahre Verlauf ein geradliniger wäre. trotz der seinerzeitigen Übereinstimmung der Cox-Wolfendenschen Messungen mit den meinen. Da der Einfluß elektrolytischer Verunreinigungen sowohl aus theoretischen als auch experimentellen Gründen (Leitfähigkeitskontrolle) ausschied, wurde die Annahme gemacht, daß nichtelektrolytische Spurenverunreinigungen des Wassers die Ursache der verzerrten Kurvenform seien.

Es sei c^* die Konzentration, B^* der B-Koeffizient des verunreinigenden Nichtelektrolyten, η_0^* die Viskosität des verunreinigten Lösungsmittels und η^* diejenige der verunreinigten Lösung. Dann ist

$$\eta_0^*/\eta_0 = 1 + B^* c^*, \qquad (1)$$

$$\eta^*/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + B_m (c + c^*). \qquad (2)$$

In Gl. (2) ist die Annahme enthalten, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Elektrolyt und Nichtelektrolyt in der Lösung den für die interionische Wechselwirkung charakteristischen Koeffizienten A nicht beeinflußt, daß aber der B-Koeffizient als Folge einer gewissen Wechselwirkung der gelösten Substanzen einen Wert B_m erhält, dessen Größe sich nicht additiv (unter Berücksichtigung des prozentualen Anteiles an der Gesamtkonzentration) aus den B-Koeffizienten B und B^* zusammensetzt. Bei der Messung wird nun statt η/η_0 der auf die Viskosität des verunreinigten Lösungsmittels bezogene Wert η^*/η_0^* bestimmt. Es ist

$$\frac{\eta^*}{\eta_0^*} - 1 = \frac{\eta^* - \eta_0^*}{\eta_0^*} = \frac{\eta^* - \eta_0^*}{\eta_0} \cdot \frac{\eta_0}{\eta_0^*} = \frac{\eta_0}{\eta_0^*}\left(\frac{\eta^*}{\eta_0} - \frac{\eta_0^*}{\eta_0}\right)$$

$$= \frac{\eta_0}{\eta_0^*}\left[A\sqrt{c} + B_m(c + c^*) - B^* c^*\right]$$

und damit

$$\eta'_{\text{schein}} \equiv \frac{\eta^*/\eta_0^* - 1}{\sqrt{c}} = \frac{\eta_0}{\eta_0^*}\left(A + B_m \frac{c + c^*}{\sqrt{c}} - \frac{B^* c^*}{\sqrt{c}}\right)$$

$$= f\left[A + B_m\sqrt{c} + (B_m - B^*)\frac{c^*}{\sqrt{c}}\right].$$

[11] V. D. Laurence u. J. H. Wolfenden, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1144.

[12] E. Asmus u. S. Eckhard, Naturwiss. **29**, 574 [1941].

[13] E. Asmus, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 365 [1940].

[14] A. Deubner, Die Physik 8, 97 [1940].

Man kann sowohl für $c \ll c^*$ (Fall I), als auch für den umgekehrten Fall II $c^* \ll c$ für B_m eine Reihenentwicklung nach Potenzen des Molenbruches ansetzen:

$$\text{I. } B_m = B^* + B^{*\prime} \frac{c}{c+c^*} + \frac{B^{*\prime\prime}}{2!} \frac{c^2}{(c+c^*)^2} + \dots$$

$$\text{II. } B_m = B + B' \frac{c^*}{c+c^*} + \frac{B''}{2!} \frac{c^{*2}}{(c+c^*)^2} + \dots$$

Im Falle I lautet der Ausdruck für ψ_{schein}

$$\begin{aligned} \psi'_{\substack{\text{schein} \\ c \ll c^*}} &= f\left[A + B^* \sqrt{c} + \frac{B^{*\prime}}{c^*} c^{3/2} + \frac{B^{*\prime\prime}}{2\,c^{*2}} c^{5/2} \right. \\ &\qquad \left. + B^{*\prime} \sqrt{c} + \frac{B^{*\prime\prime}}{2\,c^*} c^{3/2} + \dots\right] \\ &= f\left[A + (B^* + B^{*\prime}) \sqrt{c} \right. \\ &\qquad \left. + \left(\frac{B^{*\prime}}{c^*} + \frac{B^{*\prime\prime}}{2\,c^*}\right) c^{3/2} + \dots\right] \\ &= f\left[A + \beta \sqrt{c} + \gamma\, c^{3/2} + \dots\right], \end{aligned} \tag{3}$$

im Falle II ist hingegen, wie man in entsprechender Weise leicht findet,

$$\begin{aligned} \psi_{\substack{\text{schein} \\ c^* \ll c}} &= f\left[A + B\sqrt{c} - \left(B^* - (B + B')\right) \frac{c^*}{\sqrt{c}} + \dots\right] \\ &= f\left[A + B\sqrt{c} - \frac{\delta c^*}{\sqrt{c}} + \dots\right]. \end{aligned} \tag{4}$$

Gl. (3) beschreibt das Verhalten der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ beim Vorhandensein einer nicht erkannten, nicht elektrolytischen Verunreinigung in der Nähe der Ordinatenachse. Die Kurve wird den seinerzeit bei $MgSO_4$ beobachteten Verlauf (Abb. 4) haben. Da f praktisch den Wert 1 hat, ist

$$\lim_{c \to 0} \psi'_{\text{schein}} = A.$$

Man erhält also auch bei grundsätzlich fehlerhafter Messung durch Extrapolation den *wahren* Wert von A, wenn man nur genügend weit in das Gebiet hoher Verdünnungen vordringt, wie ich es seinerzeit getan habe. Daher behalten auch nach den vorstehenden Überlegungen die mitgeteilten A-Werte ihre Gültigkeit.

Aus Gl. (4) ergibt sich, daß die gekrümmte $\psi_{\text{schein}}(\sqrt{c})$-Kurve bei höheren Konzentrationen sich asymptotisch der *wahren* Geraden

$$\psi' = A + B\sqrt{c}$$

Ion	B_{25}	Ion	B_{25}
* J^-	— 0,079	ClO_4^-	— 0,080
* Cs^+	— 0,046	MnO_4^-	— 0,058
Tl^+	— 0,035	* NO_3^-	— 0,045
* Br^-	— 0,031	* ClO_3^-	— 0,023
* Rb^+	— 0,030	* NH_4^+	— 0,008
* K^+	— 0,008	* BrO_3^-	0,007
* Cl^-	— 0,006	* JO_3^-	0,135
Na^+	0,085	$Fe(CN)_6^{3-}$	0,138
Ag^+	0,093	CrO_4^{2-}	0,168
F^-	0,120	SO_4^{2-}	0,210
* Li^+	0,146	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,400
Ba^{2+}	0,220		
Pb^{2+}	0,233		
Sr^{2+}	0,265		
Ca^{2+}	0,285		
Cd^{2+}	0,320		
Zn^{2+}	0,370		
Mg^{2+}	0,379		
Ni^{2+}	0,384		
Co^{2+}	0,384		
Cu^{2+}	0,385		
La^{3+}	0,585		
Al^{3+}	0,67		

Tab. 1. Zusammenstellung der ermittelten Ionen-B-Koeffizienten für 25 ° C.

nähert, und zwar erfolgt die Annäherung um so früher, je geringer die Verunreinigungskonzentration ist. Man erhält also bei einem Lösungsmittel, das durch einen Nichtelektrolyten verunreinigt ist, den *wahren* Wert B, wenn man bei höheren Konzentrationen (aber noch im Bereich der Gültigkeit der Jones-Dole-Gleichung) die Messungen durchführt. Die Abweichungen von der Form einer Geraden treten, wie man sich an der Gl. (4) leicht überlegen kann, vor allem bei

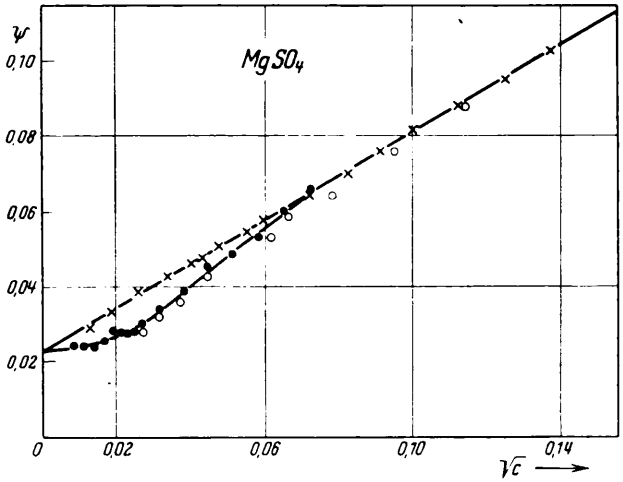


Abb. 4. Die Funktion $\psi(\sqrt{c})$ bei $MgSO_4$. ○ Messungen von Cox und Wolfenden[2], ●- und (×)-Werte des Verfassers.

Elektrolyten mit hohem B-Koeffizienten auf. Daher sind Elektrolyte höheren Valenztyps besonders empfindlich gegen nichtelektrolytische Verunreinigungen des Lösungsmittels.

Die Übereinstimmung der Cox-Wolfendenschen und meiner Werte bei $MgSO_4$ mußte nach dieser theoretischen Überlegung dadurch herbeigeführt worden sein, daß in beiden Fällen Wasser verwendet worden war mit etwa gleicher Verunreinigung durch denselben Nichtelektrolyten. Es war anzunehmen, daß das Wasser durch längeres Stehen mit Luft gesättigt war und so eine Verfälschung des Kurvenverlaufes der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ entstand. Erneute Versuche mit frisch destilliertem, entlüftetem Wasser ergaben jetzt in der Tat statt der s-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven die bekannten Jones-Dole-Geraden. Für $MgSO_4$ sind die Werte in Abb. 4 eingezeichnet.

Es soll damit nicht gesagt sein, daß es keine echten s-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven gibt. Da der B-Koeffizient ein Maß für den Hydratationszustand eines Ions ist, kann eine echte s-förmige $\psi(\sqrt{c})$-Kurve mit konzentrationsabhängigem B-Wert dann auftreten, wenn z. B. Wassermoleküle in einer inneren Sphäre komplex gebunden werden, und die Anzahl dieser Moleküle sich mit der Verdünnung ändert, wie das beim Cr^{3+}-Ion der Fall ist, wo sich dieser Vorgang in einem Farbwechsel der Lösung zeigt.

Thermodynamik und Relaxationserscheinungen

Von Josef Meixner

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 4a, 594—600 [1949]; eingegangen am 18. Mai 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zu seinem 60. Geburtstage gewidmet

Es wird gezeigt, daß man die Relaxationserscheinungen in beliebigen homogenen Systemen nicht nur mit kinetischen Methoden, sondern auch thermodynamisch-phänomenologisch in einfacher Weise behandeln kann. Dabei ergeben sich auch einige allgemeine Aussagen über die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von den äußeren Bedingungen des Systems.

Das Studium der Relaxationserscheinungen ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Erforschung atomarer Eigenschaften und Vorgänge. So gewinnt man beispielsweise aus Messungen der Schallabsorption und -dispersion, die auf der akustischen Relaxation beruhen, darüber Aufschluß, wieviel Stöße ein angeregtes Molekül in einem Gas überlebt, ehe seine Anregungsenergie in Translationsenergie umgewandelt wird. Eine allgemeine Theorie solcher Relaxationserscheinungen auf kinetischer Grundlage hat Kronig[1] gegeben.

Nun kann man aber bei der Untersuchung der Relaxationserscheinungen zwischen der experimentellen Methode und den gemessenen Größen einerseits, der Deutung der Meßergebnisse andererseits unterscheiden. Die gemessenen Größen sind etwa die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und Absorption bei der akustischen Relaxation und der Dielektrizitätskonstanten bzw. magnetischen Permeabilität bei der dielektrischen bzw. paramagnetischen Relaxation.

[1] R. de L. Kronig, Physik. Z. **39**, 823 [1938].

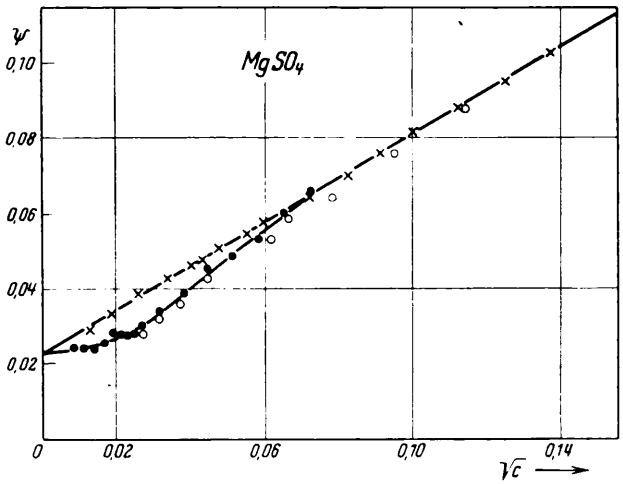


Abb. 4. Die Funktion $\psi(\sqrt{c})$ bei $MgSO_4$. ○ Messungen von Cox und Wolfenden[2], ●- und (×)-Werte des Verfassers.

Elektrolyten mit hohem B-Koeffizienten auf. Daher sind Elektrolyte höheren Valenztyps besonders empfindlich gegen nichtelektrolytische Verunreinigungen des Lösungsmittels.

Die Übereinstimmung der Cox-Wolfendenschen und meiner Werte bei $MgSO_4$ mußte nach dieser theoretischen Überlegung dadurch herbeigeführt worden sein, daß in beiden Fällen Wasser verwendet worden war mit etwa gleicher Verunreinigung durch denselben Nichtelektrolyten. Es war anzunehmen, daß das Wasser durch längeres Stehen mit Luft gesättigt war und so eine Verfälschung des Kurvenverlaufes der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ entstand. Erneute Versuche mit frisch destilliertem, entlüftetem Wasser ergaben jetzt in der Tat statt der s-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven die bekannten Jones-Dole-Geraden. Für $MgSO_4$ sind die Werte in Abb. 4 eingezeichnet.

Es soll damit nicht gesagt sein, daß es keine echten s-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven gibt. Da der B-Koeffizient ein Maß für den Hydratationszustand eines Ions ist, kann eine echte s-förmige $\psi(\sqrt{c})$-Kurve mit konzentrationsabhängigem B-Wert dann auftreten, wenn z. B. Wassermoleküle in einer inneren Sphäre komplex gebunden werden, und die Anzahl dieser Moleküle sich mit der Verdünnung ändert, wie das beim Cr^{3+}-Ion der Fall ist, wo sich dieser Vorgang in einem Farbwechsel der Lösung zeigt.

Thermodynamik und Relaxationserscheinungen

Von Josef Meixner

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 4a, 594—600 [1949]; eingegangen am 18. Mai 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zu seinem 60. Geburtstage gewidmet

Es wird gezeigt, daß man die Relaxationserscheinungen in beliebigen homogenen Systemen nicht nur mit kinetischen Methoden, sondern auch thermodynamisch-phänomenologisch in einfacher Weise behandeln kann. Dabei ergeben sich auch einige allgemeine Aussagen über die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von den äußeren Bedingungen des Systems.

Das Studium der Relaxationserscheinungen ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Erforschung atomarer Eigenschaften und Vorgänge. So gewinnt man beispielsweise aus Messungen der Schallabsorption und -dispersion, die auf der akustischen Relaxation beruhen, darüber Aufschluß, wieviel Stöße ein angeregtes Molekül in einem Gas überlebt, ehe seine Anregungsenergie in Translationsenergie umgewandelt wird. Eine allgemeine Theorie solcher Relaxationserscheinungen auf kinetischer Grundlage hat Kronig[1] gegeben.

Nun kann man aber bei der Untersuchung der Relaxationserscheinungen zwischen der experimentellen Methode und den gemessenen Größen einerseits, der Deutung der Meßergebnisse andererseits unterscheiden. Die gemessenen Größen sind etwa die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und Absorption bei der akustischen Relaxation und der Dielektrizitätskonstanten bzw. magnetischen Permeabilität bei der dielektrischen bzw. paramagnetischen Relaxation.

[1] R. de L. Kronig, Physik. Z. **39**, 823 [1938].

Es handelt sich also durchwegs um phänomenologische Größen und um Meßmethoden aus dem Bereich der phänomenologischen Physik. Solange man von einer atomtheoretischen Deutung der Meßergebnisse absieht, sollte also auch eine phänomenologische Beschreibung des den Messungen zugrunde liegenden Vorgangs möglich sein.

Man muß aber von vornherein abgrenzen, was man in diesem Sinne unter einer atomtheoretischen Deutung verstehen will. Wenn man eine chemische Reaktionsgleichung anschreibt, so stecken in ihr natürlich auch gewisse atomphysikalische Kenntnisse. Sie bestehen darin, daß die Reaktionsgleichungen ganzzahlige Koeffizienten haben, wenn man die umgesetzten Mengen in den Größen mißt, die man als Mole bezeichnet. Doch ist dieser Umstand nicht notwendig für eine phänomenologische Theorie; er kann hier vielmehr als zufällig betrachtet werden. Im übrigen können wir uns die umgesetzten Mengen der einzelnen Reaktionspartner auch in Gramm ausgedrückt denken, dann ist diese Ganzzahligkeit in den Reaktionsgleichungen latent geworden. Daß überhaupt Reaktionsgleichungen mit bestimmten Koeffizienten existieren, ist aber eine *phänomenologische* Erfahrung, ebenso wie die Tatsache, daß es chemische Reaktionen gibt.

Etwas schwieriger zu beantworten ist die Frage, ob man die Prozesse der Dissoziation, Ionisation und Anregung, welche sich ja alle formal durch chemische Reaktionsgleichungen beschreiben lassen, phänomenologisch erfassen kann. Auch hier ist zu unterscheiden zwischen dem, was man unter diesen Prozessen atomtheoretisch versteht, und der Frage, ob sich solche Prozesse in phänomenologischen Untersuchungen äußern. Zur Klärung der letzten Frage brauchen wir aber nur ein einziges Beispiel anzuführen, nämlich die Umwandlung zwischen Para- und Orthowasserstoff, die, atomtheoretisch gesehen, im Übergang von Wasserstoffmolekülen mit geraden Rotationsquantenzahlen in solche mit ungeraden besteht. Auch wenn man keine Atomtheorie hätte, könnte man durch phänomenologische Untersuchungen eine Umwandlung des Wasserstoffs feststellen, z. B. aus der Änderung der spezif. Wärmen bei gewissen Operationen, und für diese Umwandlung eine Reaktionsgleichung mit einer wohldefinierten Reaktionswärme aufstellen.

Bei der Analyse der möglichen Reaktionen eines gegebenen Systems wird man auf atomtheoretische Überlegungen nicht verzichten können. Ist jedoch der Mechanismus, der einem beobachteten Relaxationsvorgang zugrundeliegt, nicht bekannt, so kann eine thermodynamische Analyse unter Ansatz einer oder mehrerer, zunächst nicht näher präzisierter Reaktionen von Nutzen sein und für die kinetische Deutung einen Fingerzeig geben.

Auch bei Systemen, die nicht aus näherungsweise unabhängigen Teilsystemen bestehen, und für welche die Theorie von Kronig in der gegebenen Form daher nicht mehr anwendbar ist (kooperative Phänomene), läßt sich das thermodynamische Verfahren unverändert durchführen. Schließlich sind auch, worauf wir aber hier nicht näher eingehen wollen, Systeme mit Konvektion, Wärmeleitung und Diffusion, aber auch Systeme mit mehreren Phasen (etwa Relaxation der Verdampfung) der thermodynamischen Behandlung zugänglich.

Unser Ziel wird also sein, eine thermodynamisch-phänomenologische Theorie der Relaxationserscheinungen als Gegenstück zur kinetischen Theorie von Kronig zu entwickeln. Dabei beschränken wir uns auf homogene Substanzen, in welchen beliebige Reaktionen ablaufen können. Unter Reaktionen verstehen wir die eigentlichen chemischen Reaktionen, Dissoziation, Assoziation, Ionisation und Anregung, also Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus der einzelnen Molekülarten usw. Der Aggregatzustand kann ein beliebiger sein; doch nehmen wir ihn der Einfachheit halber isotrop an.

1. Die thermodynamischen Grundlagen

Wir betrachten also ein homogenes System, in welchem n voneinander unabhängige Reaktionen ablaufen können. Das Volumen pro Gramm sei V, der Druck p, die Temperatur T. Der chemische Zustand sei durch die Reaktionslaufzahlen γ_1, $\gamma_2, \ldots \gamma_n$ beschrieben; sie geben an, wie oft jede der einzelnen Reaktionen von einem fest gewählten, von V und T unabhängigen Bezugszustand aus abgelaufen ist. Von einem Materieaustausch des Systems mit der Umgebung sei abgesehen. U und S seien die innere Energie und die Entropie pro Gramm. Dann gilt für ihre Differentiale bei einer infinitesimalen Zustandsänderung

$$dU = L^T dT + (K^V + L^V)\, dV + \sum_{i=1}^{n} (K^i + L^i)\, d\gamma_i, \quad (1)$$

$$T\,dS = L^T\,dT + L^V\,dV + \sum_{i=1}^{n} L^i\,d\gamma_i\,. \qquad (2)$$

Die Arbeitskoeffizienten K und die Wärmekoeffizienten L hängen von den Veränderlichen $V, T, \gamma_1, \gamma_2 \ldots \gamma_n$ und im übrigen von den Parametern, welche den Bezugszustand charakterisieren, ab. Da die Veränderlichen Arbeitskoordinaten sind, so konnten wir $K^T = 0$ setzen. Ferner ist

$$K^V = -p\,. \qquad (3)$$

Die Bedingungen für das chemische Gleichgewicht folgen etwa aus der Minimumseigenschaft der freien Energie $F \equiv U - TS$ mit den Nebenbedingungen $dT = 0$, $dV = 0$. Sie lauten:

$$K^i(T, V; \gamma_1, \ldots, \gamma_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \qquad (4)$$

und stellen n Gleichungen zur Bestimmung der Gleichgewichtswerte $\bar{\gamma}_j$ der γ_j in Abhängigkeit von T und V dar. In der Nähe des Gleichgewichts können wir daher die K^i in folgender Weise durch die ersten Glieder einer Taylor-Reihe darstellen:

$$K^i(T, V; \gamma_1, \ldots, \gamma_n) = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial K^i}{\partial \gamma_k}\,[\gamma_k - \gamma_k(T, V)]\,, \qquad (5)$$

wobei in dem Koeffizienten $\partial K^i/\partial \gamma_k$ die Gleichgewichtswerte $\bar{\gamma}_j$ einzusetzen sind. Aus den Differentialbeziehungen (1) und (2) folgt übrigens

$$\frac{\partial K^i}{\partial \gamma_k} = \frac{\partial K^k}{\partial \gamma_i}\,, \qquad (6)$$

und wenn wir diese Größen für den Gleichgewichtsfall mit $b_{ik}(T, V)$ abkürzen, so gilt also

$$b_{ik} = b_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n)\,. \qquad (7)$$

Ebenso können wir die freie Energie bei festem T, V in der Umgebung des Gleichgewichts in einer Taylor-Reihe nach den $\gamma_k - \bar{\gamma}_k$ entwickeln; wegen $dF = \Sigma K^i\,d\gamma_i$ bei festem T, V folgt mit Hilfe von (5):

$$F(T, V; \gamma_1, \ldots, \gamma_n) = F(T, V; \bar{\gamma}_1, \ldots, \gamma_n) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} b_{ik}(\gamma_i - \bar{\gamma}_i)(\gamma_k - \bar{\gamma}_k)\,. \qquad (8)$$

Die Abweichung der freien Energie vom Gleichgewichtswert ist also durch eine quadratische Form in den $\gamma_i - \bar{\gamma}_i$, d. h. in den Abweichungen der Reaktionslaufzahlen vom Gleichgewichtswert gegeben. Wir wollen annehmen, daß das chemische Gleichgewicht für alle T, V stabil ist und daß alle Reaktionen wirklich ablaufen, also keine Hemmungen vorliegen. Dann ist die quadratische Form in (8) positiv definit, da im stabilen Gleichgewicht die freie Energie ein absolutes Minimum hat.

Aus (5) folgt, daß man die $\gamma_k - \bar{\gamma}_k$ auch linear durch die K^i ausdrücken kann; wir setzen

$$\gamma_i - \bar{\gamma}_i = \sum_{k=1}^{n} B_{ik}\,K^k \quad (i = 1, 2, \ldots, n)\,, \qquad (9)$$

wobei die B_{ik} ebenfalls die Eigenschaft

$$B_{ik} = B_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n) \qquad (10)$$

besitzen. Man kann daher die freie Energie in der Umgebung des chemischen Gleichgewichts auch nach den Arbeitskoeffizienten K^i entwickeln und erhält auf ähnliche Weise wie oben

$$F(T, \varrho; \gamma_1, \ldots \gamma_n) = F(T, \varrho; \bar{\gamma}_1, \ldots \bar{\gamma}_n) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} B_{ik}\,K^i\,K^k\,. \qquad (11)$$

Die Abweichung der freien Energie vom Gleichgewichtswert ist hier durch eine quadratische Form in den Arbeitskoeffizienten K^i ausgedrückt. Auch diese quadratische Form ist positiv definit.

Dieser quadratischen Form für die freie Energie stellen wir nun eine andere quadratische Form für die lokale Entropieerzeugung bzw. Energiedissipation gegenüber.

Aus (1) und (2) folgt für die zeitliche Änderung der Entropie

$$T\,dS/dt = dU/dt + p\,dV/dt - \sum_{i=1}^{n} K^i\,d\gamma_i/dt\,. \qquad (12)$$

Die Entropie im System ändert sich also durch die Energiezufuhr von außen, abzüglich der Volumenarbeit, und durch die im System verlaufenden chemischen Reaktionen. Der letzte Anteil hat die Gestalt einer Summe von Produkten aus Arbeitskoeffizient und zugehöriger Reaktionsgeschwindigkeit. Bei geringen Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht läßt sich jede Reaktionsgeschwindigkeit als lineare Funktion aller Arbeitskoeffizienten ausdrücken mit Koeffi-

zienten a_{ik}, welche nur von T und V abhängen.

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -\sum_{k=1}^{n} a_{ik}(T,V)\, K^i(T,V;\gamma_1 \dots \gamma_n) \quad (i=1,2,..,n), \tag{13}$$

wobei das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, oder, in der Sprache der Chemiker, das Prinzip des detaillierten chemischen Gleichgewichts verlangt, daß die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen

$$a_{ik} = a_{ki} \quad (i,k=1,2,..,n) \tag{14}$$

gelten[2]. Dieser lineare Ansatz gilt immer, gleichgültig, ob es sich um Reaktionen erster oder höherer Ordnung handelt, und ob die zugrundegelegten Reaktionen unabhängige Elementarreaktionen oder irgendwelche unabhängige Kombinationen von solchen sind.

Setzt man (13) in (12) ein, so ergibt sich als Energiedissipation pro Gramm (= lokale Entropieerzeugung pro Gramm multipliziert mit T), welche durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen wird.

$$-\sum_{i=1}^{n} K^i \frac{d\gamma_i}{dt} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} a_{ik} K^i K^k. \tag{15}$$

Sie ist nach dem zweiten Hauptsatz positiv und verschwindet, falls keine Hemmungen vorliegen, nur, wenn alle K^i verschwinden, d. h. im chemischen Gleichgewicht. Also ist auch diese Energiedissipation eine positiv definite quadratische Form der Arbeitskoeffizienten K^i.

2. Isotherme Relaxation bei konstantem Volumen

Wir setzen jetzt als äußere Bedingungen für den Ablauf der Reaktionen voraus, daß das Volumen und die Temperatur festgehalten werden; letzteres erfordert, daß die entstehende Reaktionswärme in geeigneter Weise abgeführt wird. Für den zeitlichen Ablauf der Reaktionen gilt dann nach (9) und (13):

$$-\frac{d\gamma_i}{dt} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} K^k \quad (i=1,2,..,n), \tag{16}$$

[2] Vgl. zu (13) und (14) J. Meixner, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 235 [1943], Ann. Physik (5) **43**, 244 [1943]. Dort findet sich auch weitere Literatur.

$$\gamma_i - \bar{\gamma}_i = \sum_{k=1}^{n} B_{ik} K^k \quad (i=1,2,..,n), \tag{17}$$

worin die $\bar{\gamma}$, a_{ik} und B_{ik} nun Konstanten sind. Nach Elimination der γ_i erhält man hieraus

$$-\sum_{k=1}^{n} B_{ik} \frac{dK^k}{dt} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} K^k \quad (i=1,2,..,n). \tag{18}$$

Dies ist ein System von n unabhängigen linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten. Letztere gehören zu zwei positiv definiten quadratischen Formen (11) und (15) und besitzen die Symmetrieeigenschaften (10) und (14).

Statt die Gln. (16) und (17) in ihrer allgemeinen Form zu integrieren, kann man versuchen, sie durch eine Transformation der Reaktionsgleichungen in eine einfachere Form zu bringen. Man kann ja die Reaktionsgleichungen miteinander linear kombinieren, so daß neue Reaktionsgleichungen mit den Reaktionslaufzahlen

$$\gamma'_i = \sum_{k=1}^{n} \zeta_{ik} \gamma_k, \quad \det|\zeta_{ik}| \neq 0 \quad (i=1,2,..,n) \tag{19}$$

entstehen. Sie sind zur Beschreibung des Vorganges ebenso gut geeignet wie die ursprünglichen. Die ζ_{ik} können hierbei willkürliche reelle Koeffizienten sein. Die n unabhängigen Reaktionen, welche zu den γ'_i gehören, brauchen dabei keine unmittelbar anschauliche Bedeutung im chemischen Sinne von Elementarreaktionen zu haben. Für die neuen Arbeitskoeffizienten $K^{i'}$ und Wärmekoeffizienten $L^{i'}$ gilt dann

$$K^i = \sum_{k=1}^{n} \zeta_{ki} K^{k'}, \quad L^i = \sum_{k=1}^{n} \zeta_{ki} L^{k'}, \tag{20}$$

wie man leicht aus den für konstante T, V geltenden Beziehungen $\Sigma K^i d\gamma_i = \Sigma K^{i'} d\gamma'_i$ und $\Sigma L^i d\gamma_i = \Sigma L^{i'} d\gamma'_i$ folgern kann[3].

Es läßt sich nun stets eine Transformation der ursprünglichen Reaktionen, d. h. ein Koeffizientenschema ζ_{ik} finden, so daß in den neuen Reaktionslaufzahlen die Gln. (16) und (17) die besonders einfache Gestalt

$$-\frac{d\gamma'_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} K^{i'}, \quad \gamma'_i - \bar{\gamma}'_i = K^{i'} \quad (i=1,2,..,n) \tag{21}$$

[3] J. Meixner, Ann. Physik (5) **43**, 244 [1943].

haben. Wie Prigogine[4] bemerkt hat, ist eine solche Transformation mit konstanten Koeffizienten ζ_{ik} im allgemeinen nicht möglich; sie werden von der Temperatur und vom Volumen abhängig sein, d. h. die transformierten Reaktionsgleichungen sind bei jeder Temperatur und bei jedem Volumen andere. Doch hat dies auf unsere Überlegungen, bei denen T und V konstant angenommen werden, keinen Einfluß.

Die Transformation, welche auf die einfachen Gln. (21) führt, ist, mathematisch gesprochen, nichts anderes als die gleichzeitige Hauptachsentransformation der beiden positiv definiten quadratischen Formen (11) und (15). Sie gehen dabei über in

$$1/2 \sum_{i=1}^{n} K^{i'} K^{i'} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^{n} K^{i'} K^{i'}/\tau_i . \qquad (22)$$

Da sie auch in der transformierten Form positiv definit sein müssen, folgt unmittelbar, daß alle τ_i reell und positiv sind. Die τ_i lassen sich als Wurzeln der Determinantengleichung

$$\det (B_{ik} - \tau a_{ik}) = 0 \qquad (23)$$

berechnen.

Die Integration der Differentialgleichungen (21) ist nun sehr einfach und liefert

$$\gamma_i' - \bar{\gamma}_i' = (\gamma_i' - \bar{\gamma}_i')_{t=0} \cdot e^{-t/\tau_i} \; (i = 1, 2 \ldots, n) . \qquad (24)$$

Jede der transformierten Reaktionslaufzahlen γ_i' nähert sich also exponentiell mit einer ihr eigenen Relaxationszeit τ_i ihrem Gleichgewichtswert $\bar{\gamma}_i'$. Wegen (19) gilt dann für die ursprünglichen Reaktionszahlen γ_i, daß jedes $\gamma_i - \bar{\gamma}_i$ ein Aggregat von n Exponentialfunktionen e^{-t/τ_i} mit reellen Koeffizienten ist. Daraus folgt nach allgemeinen Sätzen über solche Aggregate von Exponentialfunktionen[5], daß bei beliebiger Wahl der unabhängigen Reaktionsgleichungen und bei beliebigen Anfangsbedingungen (welche aber nicht zu weit von den Gleichgewichtswerten liegen dürfen) jedes γ_i höchstens $(n-1)$-mal durch seinen Gleichgewichtswert hindurchgeht und höchstens $n-1$ Extremalwerte annimmt. — Dieser Satz wurde zusammen mit dem oben gewonnenen Satz, daß die Relaxationszeiten reell und positiv sind, mit etwas anderen Überlegungen von Jost[6] für Systeme von Reaktionen erster Ordnung und für gewisse Systeme mit Reaktionen erster und zweiter Ordnung bewiesen. Unser Beweis gilt für Systeme mit Reaktionen beliebiger Ordnung in der Umgebung des chemischen Gleichgewichts.

[4] J. Prigogine, Bull. Acad. roy. Sci. Belgique (5) **32**, 30 [1946].

3. Adiabatische Relaxation bei konstantem Volumen

Wir setzen jetzt als äußere Bedingungen für den Ablauf der Reaktionen voraus, daß das Volumen festgehalten wird und kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Dann bleiben die Beziehungen (13) und (14) für die Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen. Aus (1) folgt wegen $dU = 0, dV = 0$

$$\frac{dT}{dt} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{K^i + L^i}{L^T} \frac{d\gamma_i}{dt} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{L^i}{L^T} \frac{d\gamma_i}{dt} . \qquad (25)$$

Hierin können wir $K^i = 0$ setzen, da wir wieder geringe Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht voraussetzen, und daher die K^i klein gegen die L^i sind.

Infolge des verhinderten Wärmeaustausches mit der Umgebung wird die Temperatur nicht konstant bleiben, aber sich bei den vorausgesetzten geringen Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht auch nur wenig ändern. Sie wird also stets in der Nähe einer festen Temperatur bleiben, die wir mit T_0 bezeichnen wollen. Dann können wir statt (5) entwickeln

$$K^i(T, V; \gamma_1, \ldots, \gamma_n) \qquad (26)$$
$$= \sum_{k=1}^{n} b_{ik}(T_0, V)[\gamma_k - \bar{\gamma}_k(T_0, V)] + \frac{\partial K^i}{\partial T}(T - T_0) .$$

Nun ist nach den thermodynamischen Differentialbeziehungen $\partial K^i/\partial T = -L^i/T$. Daher ergibt sich aus (13) und (26)

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -\sum_{k=1}^{n} a_{ik} \left[\sum_{l=1}^{n} b_{kl} [\gamma_l - \bar{\gamma}_l(T_0, V)] - \frac{L^i}{T}(T - T_0) \right] \quad (i = 1, 2 \ldots, n). \qquad (27)$$

Diese Gleichungen zusammen mit (25) sind $n+1$ Differentialgleichungen zur Bestimmung von $\gamma_1, \ldots, \gamma_n, T$ als Funktionen der Zeit. In den Koeffizienten a_{ik}, b_{kl} und in den L^i kann in un-

[5] Vgl. G. Polya u. G. Szegö, Aufgaben und Lehrsätze aus der Analysis, 2. Bd., S. 48, Berlin 1925.

[6] W. Jost, Z. Naturforschg. **2a**, 159 [1947].

serer Näherung für T die Temperatur T_0 eingesetzt werden.

Zur Integration dieser Differentialgleichungen nehmen wir wieder an, daß als Reaktionslaufzahlen die zu T_0, V gehörigen Reaktionslaufzahlen γ_i' des letzten Abschnittes gewählt sind. Dann werden alle $b_{kl} = 1$ für $k = l$ und $= 0$ für $k \neq l$ und $a_{ii} = 1/\tau_i$, $a_{ik} = 0$ für $i \neq k$. Somit geht (27) über in

$$\tau_i \frac{d\gamma_i'}{dt} = -\left[\gamma_i' - \gamma_i'(T_0, V)\right] + \frac{L^{i'}}{T}(T - T_0). \quad (28)$$

Eine Lösung von (25) und (28) ist zeitunabhängig und stellt die Gleichgewichtswerte

$$\gamma_i' = \gamma_i'(T_0, V) + \frac{L^{i'}}{T}(T - T_0) = \gamma_i(T, V) \quad (29)$$

zu irgendeiner von T_0 etwas verschiedenen Temperatur T dar. Alle anderen Lösungen klingen exponentiell ab. Wir finden spezielle solche Lösungen durch den Ansatz

$$\gamma_i' - \gamma_i'(T_0, V) = [\gamma_i' - \gamma_i'(T_0, V)]_{t=0} \cdot e^{-t/\sigma},$$
$$(i = 1, 2, \ldots, n) \quad (30)$$
$$T - T_0 = (T - T_0)_{t=0} \cdot e^{-t/\sigma},$$

und erhalten durch Elimination der Temperatur aus (25) und (28) das homogene Gleichungssystem

$$\left(1 - \frac{\tau_i}{\sigma}\right)(\gamma_i' - \gamma_i') + \sum_{j=1}^{n} \frac{L^{i'} L^{j'}}{T L^{T'}} (\gamma_j' - \gamma_j') = 0,$$
$$(i = 1, 2, \ldots, n). \quad (31)$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems muß verschwinden. Ihre Ausrechnung gibt für σ die Gleichung

$$f(\sigma) \equiv 1 + \sum_{i=1}^{n} \frac{L^{i'} L^{i'}}{T L^{T'}} \frac{1}{1 - \frac{\tau_i}{\sigma}} = 0. \quad (32)$$

Dies ist, nach Beseitigung aller Nenner, eine Polynomgleichung in σ. Wir wollen zunächst voraussetzen, daß alle τ_i voneinander verschieden sind. Dann hat diese Polynomgleichung den Grad n und daher n Relaxationszeiten $\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_n$ als Lösungen. Für sie gilt, wenn alle σ_i und τ_i nach wachsender Größe geordnet sind,

$$0 < \sigma_1 < \tau_1 < \sigma_2 < \tau_2 \ldots \ldots < \sigma_n < \tau_n. \quad (33)$$

Das heißt beim Übergang von isothermer zu adiabatischer Relaxation bei konstanter Dichte nehmen alle Relaxationszeiten ab.

Zum Beweis hat man nur zu zeigen, daß in jedem der Intervalle $(0, \tau_1)$, $(\tau_1, \tau_2) \ldots$, (τ_{n-1}, τ_n) ein Vorzeichenwechsel von $f(\sigma)$ eintritt. Das ist aber sofort einzusehen. Am oberen Ende jedes dieser Intervalle wird $f(\sigma) \to -\infty$, am unteren Ende dagegen beim ersten Intervall $f(\sigma) \to 1$, bei den übrigen $f(\sigma) \to +\infty$. Vorausgesetzt ist dabei die selbstverständliche Eigenschaft $L^{T'} > 0$. — Derselbe Satz läßt sich auch für isotherme und adiabatische Relaxation bei konstantem Druck beweisen.

Zu jeder Relaxationszeit σ_i gehört ein Anfangszustand, der genau exponentiell mit dieser Relaxationszeit abklingt; der Reaktionsverlauf zu einem beliebigen Anfangszustand läßt sich als Summe aus einer Konstanten und einem Aggregat von Exponentialfunktionen mit den Exponenten $-t/\sigma_1, \ldots -t/\sigma_n$ darstellen, und auch hier gilt wieder: Es gibt für jedes γ_i (nicht nur für jedes γ_i') höchstens $n-1$ Durchgänge durch den endgültig erreichten Gleichgewichtswert und höchstens $n-1$ extreme Werte. Dasselbe gilt für die Temperatur T.

Sind nicht alle τ_i voneinander verschieden, so sind in (33) an den entsprechenden Stellen Gleichheitszeichen einzuführen; zu einer m-fachen Relaxationszeit τ_i gehört eine ihr gleiche $(m-1)$-fache Relaxationszeit σ_i. Die Zahl der Nulldurchgänge und der Extreme ist dann höchstens gleich der Zahl der verschiedenen σ_i weniger Eins.

4. Relaxation und äußere Einwirkungen

Während wir bisher nur die Einstellung des chemischen Gleichgewichts untersucht haben, setzen wir nun voraus, daß das Gleichgewicht durch eine periodische äußere Einwirkung $f = f_0 \cdot e^{i\omega t}$ gestört wird. f kann etwa eine elektrische oder magnetische Feldstärke bedeuten. Dann tritt zu dU bzw. TdS in (1) und (2) noch ein Term $(K^f + L^f)\,df$ bzw. $L^f df$ hinzu. Alle Arbeits- und Wärmekoeffizienten, somit auch die Lage des chemischen Gleichgewichts, werden im allgemeinen von f abhängen. Die Gln. (13) bleiben bestehen, doch sind auch die a_{ik} jetzt im allgemeinen von f abhängig; wir brauchen dies aber nicht zu berücksichtigen, wenn f hinreichend klein ist.

Wir entwickeln die rechte Seite von (13) in der Umgebung von V_0, T_0 und von $f = 0$. Dann wird,

wenn wir nur die Glieder niedrigster Ordnung berücksichtigen:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = -\sum_{k=1}^{n} a_{ik}\left[\sum_{l=1}^{n} b_{kl}(\gamma_l - \bar{\gamma}_l) + \frac{\partial K^k}{\partial T}(T - T_0) + \frac{\partial K^k}{\partial V}(V - V_0) + \frac{\partial K^k}{\partial f} f\right] \quad (i = 1, 2 .., n). \quad (34)$$

Die $\bar{\gamma}_l$ sind die Gleichgewichtswerte der γ_l für $T = T_0$, $V = V_0$, $f = 0$. Dieses Gleichungssystem enthält $n+2$ Unbekannte, $T - T_0$, $V - V_0$ und die $\gamma_i - \bar{\gamma}_i$; wir brauchen also zu den n Gln. (34) noch zwei weitere. Sie werden durch die äußeren Bedingungen gegeben, unter denen die Reaktionen ablaufen. Sei beispielsweise das Volumen konstant gehalten und der Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung unterbunden, dann ist $V - V_0 = 0$ und $dS/dt = 0$. Die letzte Bedingung ist zwar nicht genau richtig, da ja bei dem irreversiblen Reaktionsablauf die Entropie zunimmt. Doch ist die dadurch bedingte Entropiezunahme pro Zeiteinheit $-\Sigma K^i d\gamma_i/dt$ von zweiter Ordnung klein und kann in unserer Näherung vernachlässigt werden.

Die Lösung dieses Systems von linearen Differentialgleichungen mit praktisch konstanten Koeffizienten läßt sich aus der erzwungenen Schwingung mit der Frequenzabhängigkeit $e^{i\omega t}$ der Unbekannten und der allgemeinen Lösung der homogenen Differentialgleichungen mit $f = 0$ aufbauen. Letztere haben wir in Abschn. 4 untersucht; sie ist eine Summe von abklingenden Exponentialfunktionen mit den Relaxationszeiten $\sigma_1, \sigma_2 \ldots, \sigma_n$. Nach hinreichend langer Zeit bleibt nur die erzwungene Schwingung übrig.

Eine Analyse der Differentialgleichung (34) liefert für die erzwungene Schwingung Ausdrücke der Form

$$\gamma_i - \bar{\gamma}_i = \sum_{k=1}^{n} \frac{C_{ik}}{1 + i\omega\sigma_k} f_0 e^{i\omega t} \quad (i = 1, 2 .., n). \quad (35)$$

Ein ähnlicher Ausdruck ergibt sich für die Temperaturschwankungen. Die C_{ik} hängen nur von T_0 und V_0 ab und lassen sich ebenso wie die Relaxationszeiten σ_k durch die Arbeits- und Wärmekoeffizienten und die phänomenologischen Koeffizienten a_{ik} ausdrücken.

Hätten wir als äußere Bedingungen etwa konstante Temperatur und konstantes Volumen gewählt, so würden sich für die $\gamma_i - \bar{\gamma}_i$ Ausdrücke von derselben Struktur wie (35) ergeben, aber mit anderen Werten der Koeffizienten C_{ik} und mit den zu diesen äußeren Bedingungen gehörenden Relaxationszeiten $\tau_1, \tau_2 \ldots, \tau_n$ des Abschnitts 3.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der akustischen Relaxation. Dort ist $f = 0$, und die äußere Einwirkung beeinflußt direkt eine der Zustandsgrößen des Systems. Man setzt etwa $V - V_0$ proportional zu $e^{i\omega t}$ und hat in (34) zusammen mit der Bedingung $dS/dt = 0$ gerade $n+1$ Gleichungen zur Berechnung von $T - T_0$ und der $\gamma_i - \bar{\gamma}_i$. Aus der Zustandsgleichung des Systems ergibt sich dann die Druckschwankung $p - p_0$, ausgedrückt durch $V - V_0$, und für das Quadrat der komplexen Schallgeschwindigkeit v erhält man schließlich in bekannter Weise

$$v^2 = -V^2 \frac{\partial p}{\partial V} = -V^2 \frac{p - p_0}{V - V_0}. \quad (36)$$

Für ein System, in welchem nur eine einzige Reaktion, gleich welcher Art, abläuft, ergibt sich so

$$v^2 = v_\infty^2 + (v_0^2 - v_\infty^2)/(1 + i\omega\tau). \quad (37)$$

Von der Wiedergabe der Einzelheiten der Rechnung sehen wir ab. In (37) ist

$$v_0^2 = -V^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,K}, \quad v_\infty^2 = -V^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,\gamma}, \quad \frac{1}{a\tau} = \left(\frac{\partial K}{\partial \gamma}\right)_{S,V}. \quad (38)$$

In den Differentialquotienten von p und K ist nach Ausführung der Differentitation der Gleichgewichtswert $\bar{\gamma}(T_0, V_0)$ für γ einzusetzen.

a ist der phänomenologische Koeffizient, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, und welcher nach (13) durch

$$\frac{d\gamma}{dt} = -a(T, V)\, K(T, V, \gamma) \quad (39)$$

definiert ist. Bei K und γ haben wir den Index weggelassen, da wir nicht mehr verschiedene Reaktionen zu unterscheiden brauchen. Damit ist die komplexe Schallgeschwindigkeit tatsächlich durch rein thermodynamische und phänomenologische Größen ausgedrückt.

Die Magnetisierungskurve bei Nickel unter Zug

Von Otto Buhl

Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 601—605 [1949]; eingegangen am 20. März 1949)

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zum 60. Geburtstage

Die von Gerlach eingeführte Methode, die Magnetisierung in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke H/H_c aufzutragen, wurde auf die Neukurven eines Nickeldrahtes angewandt, welcher unter verschiedenen äußeren Zugbelastungen stand. Die unter Zug gemessenen Kurven lassen sich nach diesem Gesichtspunkt vollkommen ineinander überführen, was als Zeichen für die Erhaltung der Verteilung der inneren Spannungen gewertet werden kann. Weiter wird gezeigt, daß auch für die ideale Magnetisierungskurve Transformierbarkeit besteht; im Zusammenhang damit wird ein Ansatz für eine Theorie der idealen Magnetisierung gegeben, welcher auf dem Vorhandensein eines inneren Streufeldes fußt. Daß dieses existiert, wird durch den ähnlichen Verlauf von Entmagnetisierungsfaktor und Koerzitivkraft plausibel gemacht.

Während die reversiblen Magnetisierungsvorgänge vom Standpunkt des Gleichgewichts der dabei in Erscheinung tretenden Kräfte behandelt werden können[1], sind die Verhältnisse im irreversiblen Teil der Magnetisierungskurve nicht ohne weiteres übersehbar. Einen wesentlichen Zugang zum Verständnis dieser Vorgänge liefert die Theorie der Koerzitivkraft (H_c) von Becker[2]. Danach sind für die Größe von H_c örtliche Schwankungen im Verlauf der mechanischen Spannungen maßgeblich, wodurch die Entstehung von Blochschen Wänden begünstigt wird. In gleicher Weise wirken sich nach Kersten[3] Einlagerungen von Fremdstoffbestandteilen in einem ferromagnetischen Material aus. Die Rolle der Koerzitivkraft tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn man nach dem Vorbild von Gerlach[4] die Magnetisierung über der reduzierten Feldstärke H/H_c aufträgt.

Nach diesem Verfahren wurden die Neukurven eines Nickeldrahtes ausgewertet, der wachsenden Zugbeanspruchungen unterworfen wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Während im ursprünglichen und später wieder entlasteten Zustand die Kurven in ihrem Anfangsverlauf miteinander übereinstimmen, ist von $\sigma = 4.5\,\mathrm{kp/mm^2}$ die Transformierbarkeit der unter Last gemessenen Kurven in idealer Weise erfüllt. Da nach Becker[2] die Koerzitivkraft als mittlere Grenzfeldstärke für die Auslösung eines Barkhausen-Sprungs gedeutet werden kann, bedeutet die Transformierbarkeit, daß an der Verteilung der Grenzfeldstärken um H_c nichts geändert wird und damit auch nichts an der Verteilungsfunktion der inneren Spannungen, sofern

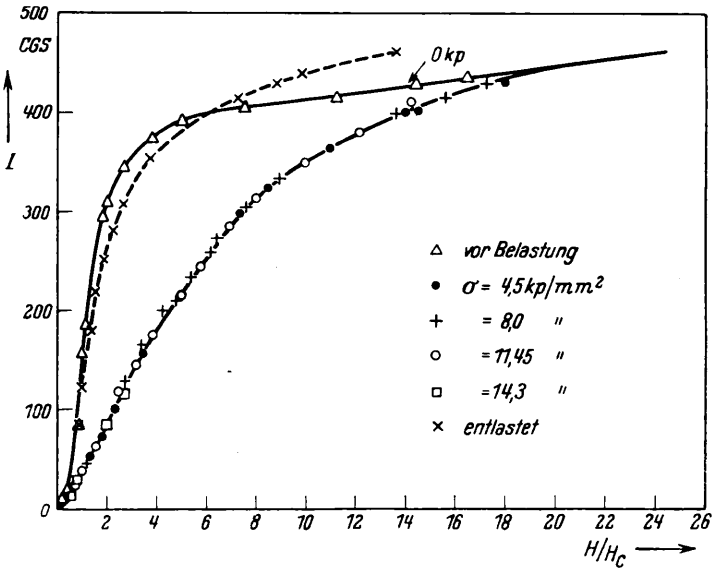


Abb. 1. Magnetisierung J in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke H/H_c bei Nickel unter Zug σ.

[1] S. z. B. Becker-Döring, Ferromagnetismus, Berlin 1939, S. 128 ff.

[2] Becker-Döring[1], S. 213 ff.

[3] M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Leipzig 1944.

[4] W. Gerlach, Metallforschung **2**, 9, 275 [1947].

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
σ kp/mm²	$\varkappa_a$	$\sigma\varkappa_a$ kp/mm²	$\varkappa_m$	$\sigma\varkappa_m$ kp/mm²	H_m Oe	H_c Oe	H_m/H_c	$1/\varkappa_{id}\cdot 10^3$	$H_c/\varkappa_{id}$
0	7,6	—	65,8	—	38	2,6	1,46	1,1	2370
2,2	4,2	9,2	13,65	30	18,6	4,5	1,9	17,8	252
4,57	4,0	18,3	5,63	25,7	24,5	8,1	3,02	43	188
8,0	2,2	17,6	3,26	26,1	46	15,25	3,02	146	104
11,45	1,8	20,6	2,3	26,4	61	19,1	3,19	206	93
14,3	1,47	21,0	—	—	—	24,3	—	247	98
18,5	1,17	21,6	—	—	—	32	—	340	94
entlastet	2,3	—	8,45	—	24,9	16,6	1,5	12,6	

Tab. 1. Meßergebnisse der „Ni unter Zug"-Kurven.

diese, was im folgenden angenommen werden kann, die Grenzfeldstärke wesentlich bedingen. Abb. 1 lehrt daher, daß das Eigenspannungssystem ohne äußere Spannung von dem unter Zug spezifisch ganz verschieden ist, aber von $\sigma = 4{,}5$ kp/mm² bis zu den höchsten angewandten Zugspannungen erhalten bleibt.

Zur Übersicht sind die Meßergebnisse der „Ni unter-Zug"-Kurven in Tab. 1 niedergelegt.

In Spalte I und II sind die angewandten Zugspannungen σ und die Anfangssuszeptibilitäten $\varkappa_a$ aufgeführt. Spalte III verifiziert die Kerstensche Beziehung $\sigma\varkappa_a = \text{const} \approx 21$ kp/mm² bei genügend hohen Spannungen. In Spalte IV ist die maximale Suszeptibilität $\varkappa_m$, auftretend bei der Feldstärke H_m (Spalte VI) angegeben. Wie aus Spalte V ersichtlich ist, strebt auch der Ausdruck $\sigma\varkappa_m$ einem konstanten Endwert von ≈ 26 kp/mm² zu. Das ist einerseits eine Folge des Transformationsprinzips: Da $I = f(H/H_c)$ eine generelle Funktion des Arguments H/H_c ist, so ist es auch $\varkappa H_c = I H_c/H = F(H/H_c)$. Andererseits nimmt H_c (Spalte VII) hinlänglich genau proportional σ zu (s. auch Abb. 4), so daß $\varkappa\sigma = \varphi(H/H_c)$ gesetzt werden kann. Die zu der maximalen Suszeptibilität $\varkappa_m$ gehörige Feldstärke H_m steht nun bei einheitlichem Spannungszustand in einem konstanten Verhältnis zu H_c (s. Spalte VIII): Unter Last ist $H_m/H_c \approx 3$ gegenüber 1.5 ohne Last (vor und nach der Deformation durch die Belastung gemessen, letzterer Wert in Übereinstimmung mit Bittel[5]). Daher muß $\varkappa_m\sigma = \varphi(H_m/H_c)$ mit H_m/H_c konstant werden.

Da I mit H/H_c monoton anwächst, so ist H/H_c eine eindeutige Funktion von I, so daß man auch setzen kann: $\varkappa\sigma = \psi(I)$. Diese Beziehung ist in Abb. 2 geprüft, wo die Suszeptibilität $\varkappa$ gegen die Magnetisierung I aufgetragen ist. Bei der schwachen Belastung von 2,2 kp/mm² bereits verschiebt sich das Suszeptibilitätsmaximum zu kleineren I-Werten und läßt das ursprüngliche Maximum

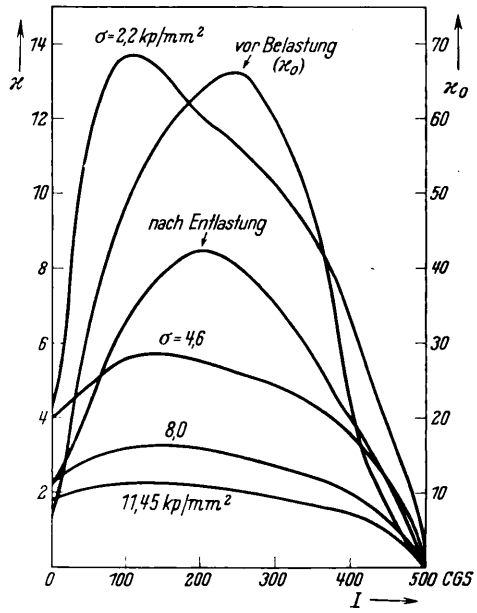


Abb. 2. Suszeptibilität ohne und unter Belastung.

(ohne Belastung) nur in Form eines Wendepunktes erkennen. Bei höheren Belastungen ergibt sich dasselbe Bild, wobei die $\varkappa$-Kurven umgekehrt proportional zur Spannung σ erniedrigt werden. Dagegen wird nach der Entlastung die Kurve wieder der ursprünglichen ähnlich. Schließlich enthält Spalte IX der Tab. 1 die reziproke Anfangsneigung $1/\varkappa_{id}$ der idealen Magnetisierungskurve, die erhalten wird durch Überlagerung eines zuerst großen, dann allmählich auf Null abnehmenden Wechselfeldes über das jeweilige Gleichfeld. Wie

[5] H. Bittel, Z. Physik **116**, 349 [1940].

Spalte X zeigt, ist auch auf die idealen Kurven oberhalb von $\sigma = 8\,\mathrm{kp/mm^2}$ das Transformationsprinzip anwendbar. Zur Begründung dieses Zusammenhangs soll auf das Zustandekommen der idealen Kurve näher eingegangen werden. Die Tatsache der Idealisierbarkeit unter Zug beweist, daß auf der Neukurve sich die Bereiche keineswegs in einer Gleichgewichtslage befinden, wie es die Becker-Kerstensche Theorie verlangt, sondern daß zum mindesten ein Teil der Bereiche etwa unter dem Einfluß von Spannungen 2. Art regellos orientiert ist. Unter dieser Annahme müßte sich eine Idealisierung ergeben mit einem allerdings unendlich steilen Anstieg im Anfangsteil. Im entmagnetisierten Zustand liegen nämlich die Spitzen der Magnetisierungsvektoren gleichmäßig verteilt auf der positiven und negativen Schale einer Kugel, für die die Feldrichtung die Achse ist. Ein unendlich kleines Zugfeld bewirkt daher beim Idealisieren ein Umklappen der zum Feld ungünstig liegenden Bereiche um 180°, d. h. die Gesamtheit der Bereiche füllt nunmehr nur die positive Halbkugel aus, wobei ihre potentielle Energie ein absolutes Minimum darstellt. Im unendlich kleinen Außenfeld wird daher durch die Idealisierung ein endliches Umklappvolumen geschaffen, die ideale Magnetisierungskurve müßte im Anfangsteil unendlich steil verlaufen. Man ist daher auf Grund der Beobachtungen zu einer weiteren Zusatzannahme genötigt, welche schon in Überlegungen von Gans[6] eine Rolle spielt, die Einführung eines inneren Streufeldes. Zwar geht Gans bei der Berechnung des Streufeldes aus dem Verlauf der idealen Kurve bei hohen Feldern von der irrtümlichen Voraussetzung aus, daß die Elementarbezirke stets in Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit liegen, weswegen seinen Überlegungen nur qualitative Bedeutung beigemessen werden kann, andererseits gibt es Vorgänge — es sei etwa an die Deutung der Rayleigh-Schleife durch Preisach[7] erinnert —, die ohne das Vorhandensein eines Streufeldes nicht befriedigend gedeutet werden können. Im vorliegenden Fall läßt sich das Zustandekommen der Idealisierung danach wie folgt erklären: Indem man mit Preisach die vereinfachende Annahme macht, daß die Verteilungswahrscheinlichkeit der Streufelder etwa zwischen den Grenzfeldstärken $\pm H_1$ konstant und außerhalb derselben gleich 0 ist (s. Abb. 3), läßt sich nach folgender Rechnung eine Abschätzung über die Größe des Streufeldes geben: Die Wahrscheinlichkeit $f(H)dH$ dafür, daß ein Bezirk im Streufeld zwischen H und $H+dH$ liegt, soll demnach gegeben sein durch

$$f(H) = \begin{cases} c \text{ für } H < H_1, \\ 0 \text{ für } H > H_1. \end{cases} \tag{1}$$

c ist normiert durch die Bedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} f(H)\,dH = 2cH_1 = 1$, d. h. $c = 1/2H_1$. In einem kleinen Außenfeld dH überwiegen die in einem positiven Gesamtfeld liegenden Bezirke die „negativen" um $2c\,dH \cdot Z$ Bezirke (Z = Gesamtzahl der regellos

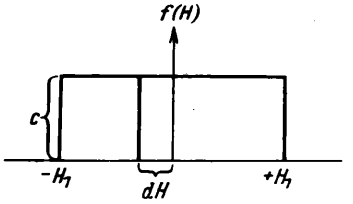


Abb. 3. Verteilungswahrscheinlichkeit $f(H)$ der Streufelder.

orientierten Bezirke/cm³). Von diesen Bezirken klappen die im Winkelbereich zwischen $\vartheta = \pi/2$ und $\vartheta = \pi$ (ϑ = Winkel gegen die Richtung des äußeren Feldes) gelegenen bei der Idealisierung um und ergeben pro Bezirk einen Magnetisierungszuwachs von $-2J_\infty \cos\vartheta$ (J_∞ = Sättigungsmagnetisierung). Die gesamte Zunahme der Magnetisierung beträgt dann, wenn V das mittlere Volumen eines Elementarbezirks ist:

$$dJ_{\mathrm{id}} = -2c\,dH \cdot ZJ_\infty V \int_{\pi/2}^{\pi} \sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta = \frac{2cZJ_\infty V}{2}\,dH = \frac{ZJ_\infty V}{2H_1}\,dH. \tag{2}$$

Für den Fall, daß sämtliche Bezirke regellos verteilt sind, ist $ZV = 1$. Jedoch trifft dies für Zugbeanspruchung sicher nicht zu, und zwar ist, wie aus Untersuchungen des Verf.[8] über die Einmündung in die magnetische Sättigung hervorgeht, hier der Anteil der regellos verteilten Bereiche durch die remanente Magnetisierung J_R gegeben. (Bei idealer Querstellung der Ni-Bereiche unter Zug müßte nämlich die Remanenz verschwinden.) Somit gilt allgemein: $ZV = 2J_R/J_\infty$.

[6] R. Gans, Schr. Königsb. Gel. Ges. **1929**, S. 59 ff.
[7] Preisach, Z. Physik **94**, 277 [1935].
[8] O. Buhl, Z. Physik **126**, 84 [1949].

Damit wird aus Gl. (2):

$$dJ_{id}/dH = J_R/H_1 = \varkappa_{id}, \quad \text{d.h. } H_1 = J_R/\varkappa_{id}, \quad (3)$$

oder, da J_R praktisch stets $^1/_{10} J_\infty$ gefunden wurde[8]:

$$H_1 = \frac{J_\infty}{10}\,\frac{1}{\varkappa_{id}} = \frac{J_\infty}{10}\,N. \quad (4)$$

N ist der üblicherweise definierte Entmagnetisierungsfaktor, der hier praktisch ausschließlich strukturgebunden, d. h. durch das innere Streufeld bestimmt ist, wogegen der geometrische Anteil des Entmagnetisierungsfaktors, insbesondere bei höheren Zugbelastungen, überhaupt nicht ins Gewicht fällt. Auf Grund von (4) liegt nach den Angaben der Tab. 1 bei $\sigma = 18{,}5$ kp/mm² die Grenze der inneren Streufelder bei ungefähr 16 Oe.

Auf der anderen Seite findet Lorenz[9] aus Messungen der Verteilung der Magnetisierung über die Probenlänge praktisch keine Änderung von N mit der Zugbelastung. Das ist auch verständlich, denn durch diese Meßmethode wird nur der geometrische Entmagnetisierungsfaktor erfaßt, während das strukturgebundene innere Feld, das über die Länge der Probe als konstant angenommen werden kann, auf die Verteilungskurve ohne Einfluß bleibt.

Eine wesentliche Stütze erhält die Streufeldhypothese durch den proportionalen Verlauf von Koerzitivkraft und Entmagnetisierungsfaktor N (beginnend von $\sigma = 8$ kp/mm², s. Tab. 1, Spalte X und Abb. 4). Da nach Becker für H_c die Schwankungen der inneren Spannungen σ_i verantwortlich sind, bedeutet dies, daß diese mit der äußeren Zugspannung anwachsen, was auch durch die Messung der Einmündungskonstanten unter Zug bestätigt wird (Buhl[8]). Andererseits sind Spannungsschwankungen mit einem steten Wechsel der Vorzugslage der Magnetisierungsvektoren verbunden, und es ist einleuchtend, daß, je schroffer dieser Wechsel von Ort zu Ort erfolgt, desto größer das Streufeld ist, das ein Bereich an der Stelle seines Nachbarn erzeugt.

Einen recht instruktiven Beweis für das Vorhandensein spannungsbedingter Schwankungen der Vorzugslagen lieferte folgendes Experiment (s. Abb. 5): Die Probe wurde unter dem Zug 2.2 kp/mm² in einem äußeren Feld magnetisiert und daraufhin in demselben Feld entlastet. Die Magnetisierung stieg auf den Wert der Neukurve, die man nach Entlastung erhält. Wird nun — bei einem gleichbleibenden Feld — erneut belastet, so geht die Magnetisierung nicht mehr auf den ursprünglichen Wert zurück, sondern der Rückgang beträgt nur etwa $^2/_3$ des gesamten Magnetisierungsunterschieds. Das bedeutet, daß es Bereiche gibt, welche unter anfänglichem Zuge einen stumpfen

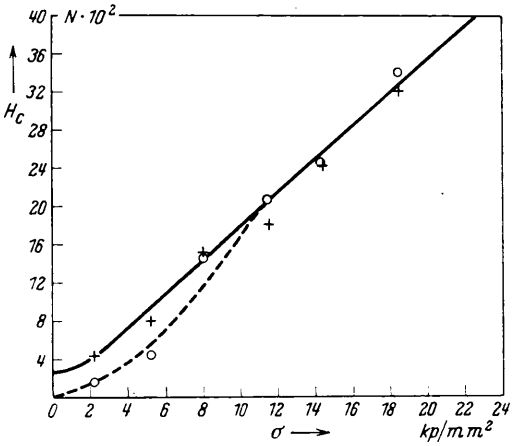


Abb. 4. Koerzitivkraft H_c (++) und Entmagnetisierungsfaktor N (○○) in Abhängigkeit von der Zugspannung σ (H_c in Oe gemessen).

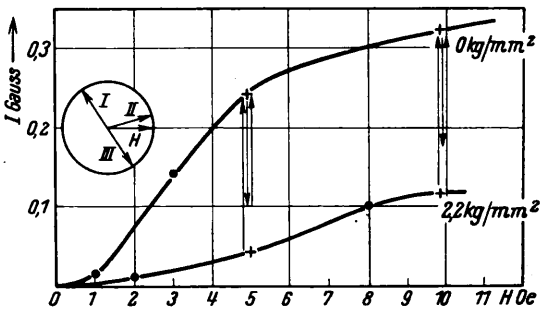


Abb. 5. Magnetisierung beim Zyklus Belastung → Entlastung → Belastung.

Winkel zur Feldrichtung bilden (I). Diese drehen sich nach Aufhören des Zuges mehr oder weniger in Feldrichtung ein (II), um bei Wiederanlegen der Zugspannung die zu I entgegengesetzte, zum Feld günstigere Lage III einzunehmen. Von nun an verläuft der Vorgang Entlastung — Belastung reversibel.

Die Beziehung $H_c \sim N$ ist bei zunehmender Spannung erfüllt, jedoch nicht bei Entlastung. Das kann jedoch kein Gegenbeweis des oben Gesagten sein, denn bei Entlastung erfährt der ganze Spannungszustand eine Umwandlung, was sich

[9] A. Lorenz, Diss. Universität München 1948.

darin äußert, daß sich, verbunden mit einer vermutlichen Vergrößerung der Eigenspannungswellenlänge, die unter Last sich nur über einen Teilquerschnitt erstreckende Spannungsinhomogenität über den ganzen Querschnitt ausbreitet, was sich bezüglich H_c in einer starken Erhöhung gegenüber dem unverformten Ausgangszustand auswirkt, während sich diese Einflüsse auf das Streufeld weniger bemerkbar machen, ja sogar sich gegenseitig kompensieren können.

Über das innere Magnetfeld in ferromagnetischen Materialien

Von Werner Döring*

(Z. Naturforschg. **4a**, 605—610 [1949]; eingegangen am 12. April 1949)

In einem ferromagnetischen Polykristall, in welchem der Einfluß der Kristallenergie über den der inneren Spannungen überwiegt, entsteht infolge der Abweichungen der Magnetisierungsverteilung von einer quellenfreien Verteilung an den inneren Kristalloberflächen ein inneres entmagnetisierendes Feld. Außerdem erzeugen die inneren Spannungen ein unregelmäßiges inneres Feld. Je nach der Größe der Kristallite ist der erste oder zweite Umstand von überwiegendem Einfluß auf die Magnetisierungsvorgänge. Bei sehr kleinen Kristalliten sollte demnach die Permeabilität und Koerzitivkraft nur von der mittleren Größe der Kristallite abhängen, bei großen Kristalliten dagegen von den inneren Spannungen. Ferner werden einige Folgerungen über die Dispersion der ferromagnetischen Permeabilität aus diesen Betrachtungen gezogen.

Herr Prof. Gerlach hat durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Aufklärung der ferromagnetischen Magnetisierungsvorgänge Wesentliches beigetragen. Diese ihm gewidmete Arbeit soll durch theoretische Überlegungen, wenn auch in bescheidenem Maße, dem gleichen Zwecke dienen. Da die Zusammenarbeit zwischen Theoretiker und Experimentator vielfach durch die Formelsprache des Theoretikers erschwert wird, sei es hier einmal gestattet, fast ohne Formeln die Diskussion über eine Vorstellung fortzuführen, welche von Néel in letzter Zeit in ausführlichen theoretischen Arbeiten entwickelt worden ist.

Erfahrungsgemäß hängt die Anfangspermeabilität eines chemisch homogenen ferromagnetischen Materials von einer gewissen Größe ab, der inneren Spannung, welche ein Maß für die Abweichungen des Kristalls von dem idealen Verhalten darstellt. Das gilt auch noch dann, wenn, wie bei weichem Eisen, die inneren Spannungen in ihrem Einfluß auf die Magnetisierungsrichtung von der Kristallenergie weit übertroffen werden. Man hat sich diese Tatsache meist so erklärt, daß die inneren Spannungen kleine energetische Unterschiede zwischen den verschiedenen, kristallographisch gleichwertigen Vorzugsrichtungen der Kristallenergie erzeugen. Man nahm an, daß im entmagnetisierten Zustand die spontane Magnetisierung überall in der energetisch günstigsten leichten Richtung liegt. Die Wände zwischen den Weißschen Bezirken liegen demnach immer an den Stellen, wo die Differenz zwischen den Minimalwerten der freien Energie in verschiedenen Vorzugsrichtungen das Vorzeichen wechselt. Da sich diese Stellen beim Einschalten eines Magnetfeldes verschieben, ruft ein äußeres Feld Wandverschiebungen und daher eine pauschale Magnetisierung hervor. Diese Vorstellung lag erheblichen Teilen des Buches von R. Becker und dem Verf.[1] über Ferromagnetismus zugrunde; sie hat sich in ihren Konsequenzen weitgehend bewährt.

Trotzdem kann heute kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß sie in dieser Form falsch ist, weil dabei der Einfluß des unregelmäßigen inneren magnetischen Feldes nicht berücksichtigt worden ist. Beim Entmagnetisieren werden sich die Wände so lange verschieben, bis das Magnetfeld an ihrer Oberfläche überall mindestens bis auf die Größenordnung der Koerzitivkraft gesunken ist. Dann aber ist beim Vektor der Induktion $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}$ der zweite Summand vom Betrag $4\pi J_s$ sehr groß gegen den ersten. Wegen der Quellenfreiheit der Induktion muß also auch die Verteilung der Magnetisierungsvektoren nahezu quellenfrei sein.

* Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

[1] R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin 1939.

darin äußert, daß sich, verbunden mit einer vermutlichen Vergrößerung der Eigenspannungswellenlänge, die unter Last sich nur über einen Teilquerschnitt erstreckende Spannungsinhomogenität über den ganzen Querschnitt ausbreitet, was sich bezüglich H_c in einer starken Erhöhung gegenüber dem unverformten Ausgangszustand auswirkt, während sich diese Einflüsse auf das Streufeld weniger bemerkbar machen, ja sogar sich gegenseitig kompensieren können.

Über das innere Magnetfeld in ferromagnetischen Materialien

Von Werner Döring*

(Z. Naturforschg. **4a**, 605—610 [1949]; eingegangen am 12. April 1949)

In einem ferromagnetischen Polykristall, in welchem der Einfluß der Kristallenergie über den der inneren Spannungen überwiegt, entsteht infolge der Abweichungen der Magnetisierungsverteilung von einer quellenfreien Verteilung an den inneren Kristalloberflächen ein inneres entmagnetisierendes Feld. Außerdem erzeugen die inneren Spannungen ein unregelmäßiges inneres Feld. Je nach der Größe der Kristallite ist der erste oder zweite Umstand von überwiegendem Einfluß auf die Magnetisierungsvorgänge. Bei sehr kleinen Kristalliten sollte demnach die Permeabilität und Koerzitivkraft nur von der mittleren Größe der Kristallite abhängen, bei großen Kristalliten dagegen von den inneren Spannungen. Ferner werden einige Folgerungen über die Dispersion der ferromagnetischen Permeabilität aus diesen Betrachtungen gezogen.

Herr Prof. Gerlach hat durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Aufklärung der ferromagnetischen Magnetisierungsvorgänge Wesentliches beigetragen. Diese ihm gewidmete Arbeit soll durch theoretische Überlegungen, wenn auch in bescheidenem Maße, dem gleichen Zwecke dienen. Da die Zusammenarbeit zwischen Theoretiker und Experimentator vielfach durch die Formelsprache des Theoretikers erschwert wird, sei es hier einmal gestattet, fast ohne Formeln die Diskussion über eine Vorstellung fortzuführen, welche von Néel in letzter Zeit in ausführlichen theoretischen Arbeiten entwickelt worden ist.

Erfahrungsgemäß hängt die Anfangspermeabilität eines chemisch homogenen ferromagnetischen Materials von einer gewissen Größe ab, der inneren Spannung, welche ein Maß für die Abweichungen des Kristalls von dem idealen Verhalten darstellt. Das gilt auch noch dann, wenn, wie bei weichem Eisen, die inneren Spannungen in ihrem Einfluß auf die Magnetisierungsrichtung von der Kristallenergie weit übertroffen werden. Man hat sich diese Tatsache meist so erklärt, daß die inneren Spannungen kleine energetische Unterschiede zwischen den verschiedenen, kristallographisch gleichwertigen Vorzugsrichtungen der Kristallenergie erzeugen. Man nahm an, daß im entmagnetisierten Zustand die spontane Magnetisierung überall in der energetisch günstigsten leichten Richtung liegt. Die Wände zwischen den Weißschen Bezirken liegen demnach immer an den Stellen, wo die Differenz zwischen den Minimalwerten der freien Energie in verschiedenen Vorzugsrichtungen das Vorzeichen wechselt. Da sich diese Stellen beim Einschalten eines Magnetfeldes verschieben, ruft ein äußeres Feld Wandverschiebungen und daher eine pauschale Magnetisierung hervor. Diese Vorstellung lag erheblichen Teilen des Buches von R. Becker und dem Verf.[1] über Ferromagnetismus zugrunde; sie hat sich in ihren Konsequenzen weitgehend bewährt.

Trotzdem kann heute kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß sie in dieser Form falsch ist, weil dabei der Einfluß des unregelmäßigen inneren magnetischen Feldes nicht berücksichtigt worden ist. Beim Entmagnetisieren werden sich die Wände so lange verschieben, bis das Magnetfeld an ihrer Oberfläche überall mindestens bis auf die Größenordnung der Koerzitivkraft gesunken ist. Dann aber ist beim Vektor der Induktion $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}$ der zweite Summand vom Betrag $4\pi J_s$ sehr groß gegen den ersten. Wegen der Quellenfreiheit der Induktion muß also auch die Verteilung der Magnetisierungsvektoren nahezu quellenfrei sein.

* Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

[1] R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin 1939.

was im allgemeinen der obigen Annahme widerspricht. Die Bedingungen, daß div $\mathfrak{J}$ klein sein muß, und daß bei überwiegendem Einfluß der Kristallenergie über die inneren Spannungen $\mathfrak{J}$ überall nahezu in einer leichten Richtung liegen muß, bestimmen in einem Polykristall mit gegebener Orientierung der Kristallitoberflächen im wesentlichen die Lage der Wände. Diesen Schluß haben erstmalig wohl Landau und Lifschitz[2] gezogen in einer Arbeit, in welcher sie u. a. die Verteilung der Weißschen Bezirke in Einkristallen auf Grund dieser Vorstellung berechnet haben. In neueren Arbeiten von Néel[3] ist dieser Gedanke ausführlich weiterverfolgt worden. Die Pulverdiagramme haben in einer Reihe von Fällen die Richtigkeit dieser theoretisch gewonnenen Resultate bestätigt[4]. In großen Kristalliten bilden danach die Weißschen Bezirke eine Art Schichtenstruktur, an die sich in der Nähe der Oberfläche eines Kristalles zum Zwecke des Abschlusses des Induktionsflusses „dreiecksförmige" Bezirke anschließen (vgl. Abb. 1). Die meisten Wände, insbesondere im Kristallinnern, sind 180°-Wände. Die 90°-Wände sind dagegen selten und häufen sich in der Nähe der Kristallitoberflächen. Eine vollständige Quellenfreiheit der Magnetisierungsverteilung, wie sie in der dargestellten Verteilung erreicht ist, kann bei willkürlicher Lage der Kristallitgrenzen, insbesondere bei gekrümmten Oberflächen nicht erreicht werden, es sei denn, daß die Wände sehr zahlreich und die Weißschen Bezirke sehr klein sind, was wegen des Energieinhaltes der Wände energetisch ungünstig ist. Es bleibt ein magnetisches Restfeld übrig, welches hauptsächlich von den restlichen Quellen der Magnetisierung in der Nähe der Kristallitoberflächen ausgeht und im folgenden als „inneres entmagnetisierendes Feld" $\mathfrak{H}_e$ bezeichnet werden soll. Die Verteilung der Weißschen Bezirke ergibt sich in erster Näherung daraus, daß die Summe aus dem Energieinhalt dieses Feldes, der Wandenergie und der Kristallenergie ein Minimum wird. Die Wände sind bei dieser Gleichgewichtsanordnung fast überall eben, und ihre Normale liegt in der winkelhalbierenden Ebene zwischen den Magnetisierungsrichtungen der angrenzenden Bezirke. Nur in der Nähe der Kristallitoberflächen sind merkliche Abweichungen davon zu erwarten. Dort ist das innere entmagnetisierende Feld relativ am stärksten und kann ein merkliches Herausdrehen der Magnetisierungsvektoren aus der leichten Richtung sowie eine Krümmung der Wände bewirken.

Daneben macht sich der Einfluß der inneren Spannungen erst in zweiter Linie bemerkbar. Wie Néel[5] bewiesen hat, wirken sie auf die 180°-Wände im Innern der Kristallite nicht nur dadurch ein, daß sie eine gewisse Ortsabhängigkeit der Wandenergie verursachen, wie es Kersten[6] in seiner Theorie der Koerzitivkraft angenommen hat, sondern viel stärker dadurch, daß sie ein unregelmäßiges inneres Magnetfeld erzeugen. In einem ausgedehnten Weißschen Bezirk, in welchem die Magnetisierung überall nahezu in ein und derselben leichten Richtung der Kristallenergie liegt, bewirken die inneren Spannungen kleine Auslenkungen der spontanen Magnetisierung aus der Vorzugslage, wodurch Quellen der Magnetisierung entstehen und daher ein unregelmäßiges inneres Magnetfeld gebildet wird. Bezeichnet man mit H_i die Wurzel aus dem mittleren Quadrat dieses inneren Feldes, $H = \sqrt{\mathfrak{H}^2}$, so gilt in einem Gebiet, wo dieses Feld nicht durch Wände beeinflußt wird, unter den bei Eisen vorliegenden Symmetrieverhältnissen

$$H_i J_s = \sqrt{6}\, \lambda_{111}\, \sigma_i . \qquad (1)$$

Der Beweis dieser Beziehung gelingt ziemlich einfach nach den Methoden, die Néel in seiner Arbeit entwickelt hat.

Für die Theoretiker sei der Beweis hier kurz angedeutet. Man betrachtet einen großen Weißschen Bezirk, in dem kein äußeres Magnetfeld und kein ortsveränderliches entmagnetisierendes Feld vorhanden sei, und grenzt in ihm ein würfelförmiges Volumen (Kantenlänge L) ab von solcher Größe, daß sich der Zustand in seinem Innern nicht merklich ändert, wenn man in seinem Außenraum die wirkliche Magnetisierungsverteilung durch eine periodische Fortsetzung des Grundgebietes ersetzt. Es seien α, β und γ die Richtungskosinusse der spontanen Magneti-

[2] L. Landau u. E. Lifschitz, Physik. Z. Sowjetunion **8**, 153 [1935]; vgl. auch E. Lifschitz, J. Physics **8**, 337 [1944].

[3] L. Néel, J. Physique Radium Ser. (VIII) **5**, 241 [1944]; Cah. physique **25**, 1, 21 [Déc. 1944].

[4] W. C. Elmore, Physic. Rev. **62**, 486 [1942]; H. J. Williams, Physic. Rev. **71**, 646 [1947]; H. J. Williams u. R. M. Bozorth, Physic. Rev. **73**, 1246 [1948].

[5] L. Néel, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**, 141, 198 [1946]; Ann. Univ. Grenoble **22**, 299 [1947].

[6] M. Kersten in „Probleme der technischen Magnetisierungskurve", herausgegeben von R. Becker, Berlin 1938. M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Leipzig 1944.

sierung, von denen im ganzen Grundgebiet γ fast 1 und $\alpha \ll 1$, $\beta \ll 1$ sei. Die Austauschenergie, Kristallenergie, Feldenergie und Spannungsenergie im Grundgebiet beträgt dann bei Vernachlässigung aller höheren als quadratischen Glieder in α und β und aller höheren als der ersten Potenzen von α und β bei Produkten mit den kleinen Komponenten $\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ der inneren Spannungen

$$E = \int dV \left\{ \frac{Aa^2n}{4} (\mathrm{grad}^2\,\alpha + \mathrm{grad}^2\,\beta) + K(\alpha^2+\beta^2) + \frac{1}{8\pi}\mathfrak{H}^2 + 3\lambda_{111}(\tau_{xz}\alpha + \tau_{yz}\beta) \right\} \qquad (2)$$

(A = Austauschintegral; a = Gitterkonstante; n = Zahl der Spins pro Volumeneinheit; K = Konstante der Kristallenergie; λ_{111} = Sättigungsmagnetostriktion in der schweren Richtung [111]).

Entwickelt man α, β, τ_{xz} und τ_{yz} in komplexe Fourier-Reihen, also

$$\alpha = \sum_k A(k) \exp i(k\mathfrak{r}), \quad \beta = \sum_k B(k) \exp i(k\mathfrak{r}), \qquad (3)$$
$$\tau_{xz} = \sum_k \sigma_1(k) \exp i(k\mathfrak{r}), \quad \tau_{yz} = \sum_k \sigma_2(k) \exp i\,(k\mathfrak{r}).$$

(k = Vektor, dessen Komponenten k_x, k_y und k_z ganzzahlige Vielfache von $2\pi/L$ sind), so liefert die Poissonsche Gleichung die Fourier-Komponenten des magnetischen Feldes bzw. seines Potentials. Der obige Ausdruck wird dann eine Summe über lineare und quadratische Ausdrücke in den Koeffizienten $A(k)$ und $B(k)$, deren Minimum ihre wirklichen Werte liefert. Unter Berücksichtigung der Realitätsforderung, daß $A(-k)$ das konjugiert Komplexe von $A(k)$ ist, ergibt sich daraus

$$A(k) = -\frac{3}{2}\lambda_{111} \frac{\sigma_1(k)\left(K + 2\pi J_s^2 \frac{k_y^2}{k^2} + \frac{Aa^2n}{4}k^2\right) - \sigma_2(k)\,2\pi J_s^2 \frac{k_x k_y^2}{k^2}}{\left(K + \frac{Aa^2n}{4}k^2\right)\left(2\pi J_s^2 + K + \frac{Aa^2n}{4}k^2\right)} \qquad (4)$$

und ein entsprechender Ausdruck für $B(k)$. Für die mittlere Feldenergie erhält man damit

$$\frac{1}{8\pi}\overline{\mathfrak{H}^2} = 2\pi J_s^2 \sum_k \frac{|k_x A(k) + k_y B(k)|^2}{k^2} = \frac{9\pi}{2} J_s^2 \lambda_{111}^2 \sum_k \frac{|k_x \sigma_1(k) + k_y \sigma_2(k)|^2}{k^2\left(2\pi J_s^2 + K + \frac{Aa^2n}{4}k^2\right)^2}. \qquad (5)$$

Definiert man die mittlere innere Spannung σ_i durch

$$\sigma_i^2 = \frac{3}{2}\sum_k \left|\frac{k_x}{k}\sigma_1(k) + \frac{k_y}{k}\sigma_2(k)\right|^2 \left(\frac{2\pi J_s^2}{2\pi J_s^2 + K + \frac{Aa^2n}{4}k^2}\right)^2, \qquad (6)$$

so ergibt sich die obige Gleichung. Diese Definition von σ_i hat den folgenden Sinn: Normalerweise ist $K \ll 2\pi J_s^2$, so daß man im Nenner K vernachlässigen kann. Bei Eisen beträgt $Aa^2n/4 = 2\cdot 10^{-6}$ erg/cm und $2\pi J_s^2 = 1{,}8\cdot 10^7$ erg/cm³. Der letzte Bruch in (6) ist also bei kleinen Werten von k praktisch gleich 1. Erst bei Werten von k^2 in der Größenordnung von $k_g^2 = 8\pi J_s^2/(Aa^2n)$ beginnt er abzusinken und wird mit weiter wachsendem k rasch sehr klein. Diesem charakteristischen Wert k_g entspricht eine Wellenlänge $\lambda_g = 2\pi/k_g$, welche für Eisen die Größe $\lambda_g = 1{,}8\cdot 10^{-6}$ cm besitzt, also in der Größenordnung der Wanddicke liegt. Wenn demnach die Komponenten der inneren Spannungen τ_{xz} und τ_{yz} keine Fourier-Komponenten haben, welche so kurzen Wellenlängen wie die Wanddicke entsprechen, so kann man den letzten Faktor in (6) gleich 1 setzen. Nimmt man außerdem τ_{xz} und τ_{yz} als isotrop an, so gilt wegen $\overline{(k_x/k)^2} = \overline{(k_y/k)^2} = 1/3$

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{2}\sum_k (|\sigma_1(k)|^2 + |\sigma_2(k)|^2) = \frac{1}{2}\left(\tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2\right). \qquad (7)$$

Treten in der Fourier-Analyse der inneren Spannungen noch kürzere Wellenlängen als λ_g wesentlich auf, so schneidet der durch (6) definierte Mittelwert diese kürzeren Wellenlängen sozusagen als unwirksam für die Magnetisierungsverteilung ab. Das hat Néel in seinen Rechnungen ebenfalls schon hervorgehoben.

Ebenso wie die hier allein betrachteten inneren Spannungen rufen auch alle sonstigen Unregelmäßigkeiten des Gitters, wie z. B. örtliche Schwankungen der Sättigungsmagnetisierung infolge von Verunreinigungen, Mosaikstruktur usw., ein inneres Magnetfeld H_i hervor. Neben dem entmagnetisierenden inneren Magnetfeld beeinflußt dieses in zweiter Linie auch die Lage der Wände, aber wahrscheinlich viel weniger entscheidend. Es wird sich hauptsächlich im Innern der Kristallite auswirken, wo das entmagnetisierende Magnetfeld klein ist, und wird dort kleine Durchbeulungen der 180°-Wände verursachen. Dadurch entstehen an den Wänden neue kleine Quellen der

Magnetisierung, welche ihrerseits wieder ein Magnetfeld erzeugen. Die Beulen werden sich gerade so ausbilden, daß der Energieinhalt des Gesamtfeldes möglichst klein wird. Dadurch werden gewisse Lagen der Wand energetisch bevorzugt. Das innere Magnetfeld erzeugt daher bei der Bewegung der Wand ebenso eine Reibung wie nach der Kerstenschen Theorie der Koerzitivkraft die Ortsabhängigkeit der Wandenergie. Nach den Rechnungen von Néel ist dieser Einfluß des inneren magnetischen Feldes viel wichtiger.

Daneben muß man aber auch das innere entmagnetisierende Feld berücksichtigen. Es ist das eigentliche Anliegen dieser Arbeit, auf dessen Einfluß hinzuweisen. Bei einem Polykristall mit kleinen Kristalliten, deren Durchmesser nicht wesentlich größer ist als der mittlere Abstand der Wände, also bei Eisen etwa 10^{-3} cm oder weniger, liegt bei einer Wandverteilung von der vorn dargestellten Art die Ausdehnung der 180°-Wände im Innern der Kristallite in der gleichen Größenordnung wie die der 90°-Wände im Gebiet der dreiecksförmigen Bezirke an den Kristallitoberflächen. Eine merkliche Verschiebung der Wände ist dann nicht möglich ohne eine starke Vergrößerung des Energieinhaltes des entmagnetisierenden Feldes, und daher ist bei kleinen Kristalliten dieses allein für die Permeabilität und die Koerzitivkraft wesentlich. Das besagt aber, daß bei genügend kleinen Kristalliten diese Größen gar nicht von den inneren Spannungen abhängen, sondern von dem mittleren Durchmesser der Kristallite. Nur bei großen Kristalliten sind im Polykristall die inneren Spannungen bzw. Unvollkommenheiten des Kristallgitters für die magnetischen Eigenschaften maßgebend.

Man kann sich diesen Tatbestand noch in anderer Weise klarmachen. In einem Polykristall, in dem, wie bei weichem Eisen, die Kristallenergie groß gegen die Spannungsenergie der inneren Spannungen ist, wird durch ein Magnetfeld von etwa der doppelten oder dreifachen Größe der Koerzitivkraft nahezu im ganzen Material die Magnetisierung in die zum Feld am günstigsten gelegene leichte Richtung gedreht. Wenn das exakt der Fall wäre, würde bei regelloser Verteilung der Orientierung der Kristallite an den Korngrenzen ein inneres entmagnetisierendes Feld von der Größenordnung $2\pi J_s$ vorhanden sein. Unter den bei Eisen vorliegenden Verhältnissen ist dieses Feld schon größer als das, welches die Magnetisierung in die schwere Richtung der Kristallenergie zu drehen vermag. Durch Drehprozesse aus der leichten Richtung heraus wird also in diesem Zustand das innere entmagnetisierende Feld herabgesetzt auf einen Wert der Größenordnung $K/3J_s$. Dieses Feld ist aber bei überwiegendem Einfluß der Kristallenergie noch immer sehr viel größer als das von den inneren Spannungen hervorgerufene innere Magnetfeld von der Größenordnung $H_i \sim \frac{\lambda_{111}\sigma_i}{J_s}$. Bei genügend kleinen Kristalliten ist auch noch das räumliche Mittel über das innere entmagnetisierende Feld groß gegen das innere Magnetfeld H_i. Das besagt aber: Bei genügend kleinen Kristalliten hängt im Polykristall die Arbeit zur Erzeugung einer pauschalen Magnetisierung von etwa der Größe der halben Sättigung nicht von den inneren Spannungen ab, sondern von dem Energieaufwand zur Erzeugung des inneren entmagnetisierenden Feldes, welches durch die Kristallenergie und die mittlere Größe der Kristallite gegeben ist.

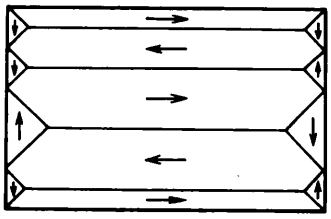


Abb. 1. Schema einer quellenfreien Magnetisierungsverteilung in einem quaderförmigen Eiseneinkristall (nach Landau, Lifschitz und Néel).

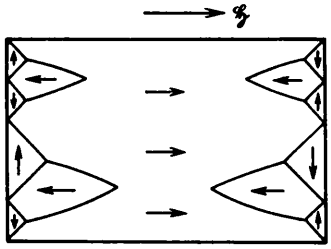


Abb. 2. Schema der Wandverteilung in dem gleichen Kristallit wie in Abb. 1 in einem kleinen Magnetfeld nach rechts, welches die Koerzitivkraft merklich überschreitet.

Bei großen Kristalliten liegt es dagegen anders. Bei ihnen können sich die 180°-Wände im Innern durchbeulen und zusammenfließen, und auf diese Weise kann im größten Teil des Volumens schon die Magnetisierung in die zum äußeren Feld am

günstigsten gelegene leichte Richtung übergehen, ohne daß die dreiecksförmigen Weißschen Bezirke an den Kristallitoberflächen verschwinden (vgl. Abb. 2). Die Zunahme des Energieinhaltes des entmagnetisierenden Feldes ist in diesem Falle viel geringer als bei kleinen Kristalliten. Bei großen Kristalliten ist daher für die Permeabilität und die Koerzitivkraft die Größe des inneren Magnetfeldes H_i bzw. die der inneren Spannungen oder sonstigen Unvollkommenheiten des Kristallgitters maßgebend. Bei genügend großen Kristalliten spielt es keine große Rolle, daß die 180°-Wände im Innern an ihren Rändern durch die schwerer verschieblichen 90°-Wände an den Kristallitoberflächen festgehalten werden. Nur dann können die Rechnungen von Néel über die Koerzitivkraft zutreffen, weil bei ihnen nur das unregelmäßige innere Magnetfeld H_i, nicht der Randeinfluß bzw. das innere entmagnetisierende Feld H_e berücksichtigt worden ist.

Diese qualitativen Betrachtungen besagen nicht, daß bei sehr feinkristallinen Polykristallen die aus der älteren Theorie abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Anfangspermeabilität, ΔE-Effekt, Remanenzverschiebung durch Zug usw. vollständig ungültig werden. Bei diesen wird ja lediglich der Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes mit demjenigen einer äußeren Zugspannung verglichen. Sie besagen lediglich, daß bei kleinen Kristalliten die innere Spannung, welche man unter Verwendung der Becker-Kerstenschen Formel aus der Anfangspermeabilität ermitteln kann, in Wirklichkeit gar kein Maß für die Größe der kleinen Kristallbaufehler ist, sondern von der mittleren Größe der Kristallite abhängt.

Ein Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und den magnetischen Eigenschaften, wie er durch die obigen Überlegungen theoretisch wahrscheinlich gemacht wird, ist experimentell schon oft als vorhanden festgestellt worden[7]. Bei der Diskussion dieser Arbeiten ist aber schon oft darauf hingewiesen worden, daß es fraglich ist, ob dabei ein direkter Zusammenhang zwischen der Korngröße und den magnetischen Eigenschaften festgestellt worden ist. Die mechanisch-thermischen Verfahren, die zur Erzeugung großer Kristallite angewandt werden, bewirken zugleich stets, daß die inneren Spannungen abnehmen und die Verunreinigungen aus dem Kristallinnern an die Korngrenzen geschoben werden. Ein großer Teil der gefundenen Effekte muß auf solche sekundären Einflüsse zurückgeführt werden. Ein Experiment, welches die Entscheidung herbeiführen könnte, scheint mir durch Ausnutzung des Einflusses kleinster Verunreinigungen von C oder N auf die magnetischen Eigenschaften von Carbonyleisen möglich. Nach Snoek[8] können diese Verunreinigungen durch verhältnismäßig kurzzeitiges Glühen in ganz reinem oder verunreinigtem Wasserstoff in das Material heraus- oder hineingebracht werden; sie vermindern in einem gewissen Frequenzbereich die Permeabilität erheblich. Wenn die hier erörterte Vorstellung zutrifft, sollte bei einem sehr feinkristallinen Material dieser Effekt nicht oder nur schwach auftreten, vorausgesetzt, daß die thermische Behandlung die mittlere Kristallitgröße nicht wesentlich beeinflußt.

In den obigen Betrachtungen scheint mir ferner eine einfache Deutungsmöglichkeit für die von Strutt und Snoek festgestellte Dispersion der ferromagnetischen Permeabilität bei niedrigen Frequenzen gegeben zu sein. In Wechselfeldern, denen im Vakuum eine Wellenlänge von einigen Metern entspricht, dringt das Magnetfeld in ferromagnetische Leiter wegen des Skin-Effektes nur sehr wenig ein. Bei einer Permeabilität von $\mu \approx 100$ beträgt die Eindringtiefe bei Eisen bei $\lambda = 100$ m Vakuumwellenlänge nur noch etwa 10^{-3} cm. Bei höheren Frequenzen mißt man also nur die magnetischen Eigenschaften einer dünnen Oberflächenschicht. Bei einer Wandverteilung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist, können aber nur bei sehr wenigen Kristalliten die 180°-Wände bis an die Oberfläche des Materials reichen, nämlich nur bei solchen Kristalliten, deren Oberfläche eine (100)-Ebene ist. Bei den weitaus meisten Kristal-

[7] W. E. Ruder, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **47**, 569 [1914]; F. C. Thompson, Philos. Mag. J. Sci. (6) **31**, 360 [1916]; T. D. Yensen, J. Amer. Inst. electr. Engr. **43**, 455 [1924], Elektrotechn. Z. **45**, 534 [1924]; K. Daeves, Stahl u. Eisen **44**, 1283 [1924], Z. techn. Physik **10**, 67 [1929]; K. Honda, S. Kaya u. Y. Masuyama, Nature [London] **117**, 753 [1926]; K. Honda u. S. Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **15**, 721 [1926]; W. Sucksmith u. H. H. Potter, Nature [London] **118**, 730 [1926]; O. v. Auwers, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **7**, 197 [1928], Z. techn. Physik **9**, 475 [1928] u. **10**, 68 [1929]; G. Eichenberg u. W. Oertel, Stahl u. Eisen **47**, 262 [1927]; G. J. Sizoo, Z. Physik **51**, 557 [1928]; W. v. Moos, W. Oertel u. R. Scherer, Stahl u. Eisen **48**, 477 [1928]; O. v. Auwers u. G. J. Sizoo, Z. Physik **60**, 576 [1930]. Vgl. auch W. Gerlach, Z. Physik **38**, 828 [1926] u. **39**, 327 [1926].

[8] J. L. Snoek, Physica **6**, 161 [1939].

liten müssen an der Oberfläche Wandverteilungen von der Art der dreiecksförmigen Bezirke von Abb. 1 vorliegen, bei denen wegen des großen Einflusses des entmagnetisierenden Feldes nach obigen Überlegungen die Verschiebbarkeit nur gering ist. Das besagt aber, daß im Fall überwiegenden Einflusses der Kristallenergie bei hohen Frequenzen die Permeabilität nicht mehr von den inneren Spannungen abhängt und wesentlich kleiner ist als bei kleinen Frequenzen, bei denen die leicht verschiebbaren 180°-Wände im Kristallinnern erheblich dazu beitragen. Nach den Messungen von Strutt und Knol[9] beträgt die Permeabilität von sorgfältig ausgeglühtem Carbonyleisendraht im Frequenzgebiet von 10^7 bis 10^8 Hz bei Zimmertemperatur nur etwa 175, während Snoek[10] an einem Bündel gleichbehandelter Drähte des gleichen Materials ballistisch eine Permeabilität von fast 2000 gemessen hat. Snoek schließt daraus, daß im Frequenzgebiet zwischen 10^3 bis 10^6 Hz eine Dispersion der Permeabilität vorhanden sein muß, für die eine Deutung bisher fehlte. Auch die Meßergebnisse von Rado, Johnson und Maloof[11] scheinen die Existenz eines solchen Dispersionsgebietes zu beweisen.

Wenn die hier entwickelten Vorstellungen zutreffen, sollte eine Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Größe der Kristallite eines Polykristalles nur bei solchen Materialien auftreten, bei denen der Einfluß der Kristallenergie über den der inneren Spannungen überwiegt. Es bedarf noch genauerer Überlegungen, um festzustellen, bei welcher angenäherten Kristallitgröße das für kleine Kristallite typische Verhalten, bei welchem die Kristallitgröße die maßgebende Konstante ist, in das für große Kristallite charakteristische Verhalten übergeht, bei dem es auf die inneren Spannungen bzw. auf kleine Kristallbaufehler ankommt. Die Grenze muß noch von den inneren Spannungen selbst abhängen. Überwiegt dagegen der Einfluß der inneren Spannungen über den der Kristallenergie, so ist keine Abhängigkeit von der Kristallitgröße zu erwarten. Ein von den inneren Spannungen abhängiges inneres Magnetfeld H_i, das größenordnungsmäßig durch (1) gegeben ist, muß natürlich auch in diesem Fall existieren. An der bisherigen Theorie der ferromagnetischen Permeabilität wird es aber keine wesentlichen Änderungen bedingen. Denn für die Theorie der Drehprozesse unter der Wirkung eines kleinen äußeren Magnetfeldes oder einer äußeren Zugspannung spielt es keine wesentliche Rolle, ob die Vorzugslagen allein durch die inneren Spannungen festgelegt werden oder durch das Zusammenwirken der inneren Spannungen mit einem von ihnen abhängigen inneren Magnetfeld. Nur an einer Stelle scheint eine wesentliche Änderung notwendig. Der Schluß, daß die Remanenz gleich der halben Sättigungsmagnetisierung sein sollte, ist nicht mehr zwingend. Denn beim Vorhandensein eines inneren Magnetfeldes ist es nicht mehr richtig, daß bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes an jeder Stelle für die spontane Magnetisierung jede Richtung mit ihrer Gegenrichtung energetisch gleichwertig ist. Bei sehr kleinem Einfluß der Kristallenergie und isotroper Verteilung der inneren Spannungen muß das innere Magnetfeld im Sinne einer Verkleinerung der Remanenz unter den Wert $J_s/2$ wirken. Das hat kürzlich Bozorth[12] ebenfalls gefolgert, und zwar ebenfalls unter Hinweis auf die Existenz eines entmagnetisierenden inneren Feldes.

[9] M. J. O. Strutt u. K. S. Knol, Physica **7**, 145, 635 [1940].
[10] J. L. Snoek, Physica **7**, 515 [1940].
[11] G. T. Rado, M. H. Johnson u. M. Maloof, Physic. Rev. **71**, 322, 472 [1947]; **72**, 173 [1947].
[12] R. M. Bozorth, Z. Physik **124**, 519 [1947].

Feldmechanische Wellengleichungen für Elementarteilchen verschiedenen Spins

Von Fritz Bopp und Friedrich L. Bauer

(Z. Naturforschg. 4 a, 611—625 [1949]; eingegangen am 24. März 1949)

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

Kürzlich ist die Diracsche Wellengleichung aus der Feldmechanik abgeleitet worden unter der Voraussetzung, daß die Schrödingersche Zittergeschwindigkeit gleich der Lichtgeschwindigkeit sei. Im folgenden wird dieselbe Bewegungsgleichung ohne einschränkende Nebenbedingung untersucht. Es zeigt sich, daß man ganz allgemein neben anderen Wellengleichungen wieder die Diracsche erhält, obwohl die Zittergeschwindigkeit von c verschieden sein kann. Das ist möglich, weil die Dirac-Matrizen und deren Verwandte nicht die Vierergeschwindigkeit darzustellen brauchen. Neben der Dirac-Gleichung erhält man zugleich die Kemmer-Gleichungen und Gleichungen für Teilchen mit höherem Spin. Die Matrizen der Wellengleichung genügen den Madhavaraoschen Vertauschungsrelationen und lassen sich mit der de Broglieschen Fusionsmethode bestimmen. Sie sind die Basismatrizen der infinitesimalen Drehungen im R_6. Das Massenspektrum der Teilchen hängt von der speziellen Gestalt der zugrundeliegenden Feldtheorie ab. Jede Teilchenmasse trägt also zu dessen Bestimmung bei. Mikrowellenfeinstruktur und Aufspaltung der Mesonenmasse liegen außerhalb der folgenden Betrachtung. Im einzelnen enthält die Arbeit in § 1: Ableitung der klassischen Bewegungsgleichungen für Teilchen mit Spin in kanonischer Form; § 2: Darstellung der kanonischen Variabeln durch Belinfantesche Undoren; § 3: Übergang zur Wellengleichung, welche sich nach Teilchen verschiedenen Spins separiert. Jeder Darstellung der Drehgruppe im R_6 entspricht eine bestimmte Wellengleichung. In § 4 werden die wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Darstellungen der Drehgruppen, vor allem der Drehgruppe im R_6 referiert, und in § 5 sind für die einfachsten Darstellungen die Matrizen und die zugehörigen Wellengleichungen explizit angegeben.

Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach zum 60. Geburtstag gewidmet. Einen unmittelbaren experimentellen Zugang zur Bestimmung des magnetischen Moments und des Spins von Atomen, Kernen und Elementarteilchen liefert seit den ersten Versuchen von Stern und Gerlach[1] die Methode der Ablenkung von Atomstrahlen in inhomogenen magnetischen Feldern. Ihrer sei am 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach besonders gedacht durch die Widmung der vorliegenden Arbeit über den Spin der Elementarteilchen, in der die von Schrödinger angeregte, feldtheoretisch begründbare und damit klassisch verständliche Vorstellung des Elektronenspins als Folge einer Mikrobewegung diskutiert wird.

Bekanntlich gibt die Diracsche Wellengleichung eine bis zu feinen Einzelheiten ausreichende Beschreibung der Eigenschaften des Spinelektrons. Ihre Leistungsfähigkeit ist trotz ihrer heute bekannten Grenzen wunderbar. Man braucht nur an den Vorgang der Paarerzeugung zu denken, um sich die Kraft einer Theorie zu vergegenwärtigen, die man durch kühne Verallgemeinerung gewonnen hat, ohne eine rechte Vorstellung von ihrem eigentlichen Inhalt zu haben. Das oft genannte Goudsmit-Uhlenbecksche Bild eines rotierenden Elektrons gibt bekanntlich keine quantitativ brauchbare Vorstellung vom Spin. Es ist beinahe ebenso unzureichend wie die historische Vorstellung, nach der die Spinmomente Eigenschaften des Atomrumpfes wiedergeben sollen. Nur das Faktum, daß der Spin eine Elektroneneigenschaft ist, wird von dem Rotationsmodell erfaßt.

Der Weg, der von der nach Schrödinger[2] aus der Diracschen Wellengleichung folgenden Zitterbewegung zur Feldvorstellung des Elektronenspins führt, ist an anderer Stelle beschrieben[3]. Danach ist der Spin eine Folge der Wechselwirkung eines geladenen Teilchens mit seinem eigenen Feld, und zwar mit dessen konservativem Anteil, der um die Ladung fluktuiert, ohne ausgestrahlt zu werden. Quantenmechanisch ist also der Spin eine Folge der Emissions-Reabsorptionsprozesse, die eine ständige Verschiebung des Energiemittel-

[1] O. Stern, Z. Physik, Z. **7**, 249 [1921]; W. Gerlach u. O. Stern, ebenda 8, 110 [1921].

[2] E. Schrödinger, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1930**.

[3] F. Bopp, Z. angew. Physik **1**, 387 [1949].

punktes gegen den Ort der Ladung und damit eine Rotation der Ladung um einen außerhalb liegenden Schwerpunkt bewirken. Nach Hönl[4] kann man die Trennung von Ladungs- und Massenmittelpunkt formal durch ein Massendipolmoment beschreiben. Die konsequente Durchführung der Feldtheorie zeigt, daß das Massendipolmoment in erster Näherung der Beschleunigung proportional ist. Eine Ableitung der Dirac-Gleichung aus der Feldmechanik ist in der Sommerfeld-Festschrift[5] gegeben worden.

Diese Ableitung beschränkt sich auf den Grenzfall, daß die Mikrogeschwindigkeit um den Schwerpunkt wie bei der Schrödingerschen Zitterbewegung gleich der Lichtgeschwindigkeit sei. Wenn man die feldmechanische Bewegungsgleichung allgemein (also auch für $v \neq c$) diskutiert, erhält man neben der Dirac-Gleichung verschiedene diracähnliche Gleichungen für Teilchen mit höherem Spin und mit einer von der des Elektrons verschiedenen Masse. Bekanntlich gibt es mehrere formale Methoden, diracähnliche Wellengleichungen für Teilchen mit höherem Spin zu konstruieren, die je nach der Art der Erweiterung zu verschiedenen Ergebnissen führen. Unser feldmechanisches Modell läßt keinen Zweifel, welches die richtigen verallgemeinerten Wellengleichungen sind. Im wesentlichen ergeben sich die Vertauschungsrelationen und Wellengleichungen von Madhavarao[6] und Bhabha[7]. Auch de Broglies Fusionsmethode[8] liefert dasselbe Ergebnis, wenn man von der explizit lorentzinvariant geschriebenen Form der Dirac-Gleichung ausgeht und nicht von der Hamilton-Funktion, in der die Zeit formal eine ausgezeichnete Rolle spielt. Im folgenden wird also die allgemeine Wellengleichung der Feldmechanik diskutiert.

1. Die kanonische Bewegungsgleichung der Feldmechanik

Sei $z_\alpha(s)$ die Bahnkurve eines Elementarteilchens im Minkowski-Raum, sei also $(z_\alpha) = (x, y, z, ict)$, sei ferner $u_\alpha = \dot{z}_\alpha(s)$ die Vierergeschwindigkeit in bezug auf den willkürlichen Parameter s und $A_\alpha(z)$ das elektromagnetische Viererpotential am Ort des Teilchens, so lautet das gewöhnliche Hamiltonsche Variationsprinzip $\delta \int L_0 ds = 0$.

[4] H. Hönl u. A. Papapetrou, Z. Physik **112**, 512 [1939]; **114**, 478 [1939]; **116**, 154 [1940].

[5] F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948]; zitiert als A.

und die Lagrange-Funktion L_0 ist

$$L_0 = -m_0 c \sqrt{-u_\alpha^2(s)} - (e/c)\, u_\alpha(s)\, A_\alpha(z). \quad (1)$$

Der Parameter braucht dabei keineswegs die Eigenzeit zu sein, weil das Wirkungsintegral $\int L_0 ds$ gegen Parametertransformationen invariant ist. Die Variation ergibt die gewöhnlichen Lorentzschen Bewegungsgleichungen in relativistischer Form.

Wir kommen zur feldmechanischen Grundgleichung, wenn wir den Einfluß der Emissions-Reabsorptionsprozesse berücksichtigen. Er modifiziert allein das erste Glied in Gl. (1), welches die Wechselwirkung des Teilchens mit seinem eigenen Feld in gewisser Näherung beschreibt. (Das zweite Glied gibt nur die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld wieder.) Da es bei gleichförmig geradlinig bewegten Teilchen keine Strahlungsprozesse gibt, hängen diese von der Beschleunigung $\dot{u}_\alpha(s)$ und evtl. noch von höheren Zeitableitungen ab. Die einzige Modifikation der Lagrange-Funktion besteht also darin, daß neben die Masse noch ein Faktor tritt, der in lorentzinvarianter Weise von der Beschleunigung und von höheren Zeitableitungen abhängt. Beschränken wir uns in erster Näherung allein darauf, den Einfluß der Beschleunigung zu berücksichtigen, so lautet die Lagrange-Funktion

$$L_0 = -m_0 c\, F(Q) \sqrt{-u_\alpha^2} - \frac{e}{c} u_\alpha(s) A_\alpha(z). \quad (2)$$

Darin ist Q die einzige aus der Beschleunigung zu bildende *lorentz-* und zugleich *parameterinvariante* Größe:

$$Q = \frac{l^2}{\sqrt{-u_\alpha^2}^4} \left\{ \dot{u}_\alpha^2 + \left(\frac{u_\alpha \dot{u}_\alpha}{\sqrt{-u_\alpha^2}} \right)^2 \right\}. \quad (3)$$

Die Länge l ist ein beliebiger Dimensionsfaktor, den wir später so wählen, wie es bequem erscheint; und $F(Q)$ ist eine unbestimmte Funktion, die von der Art der Feldgleichungen abhängen wird, von denen die Feldmechanik ausgeht. Sie wird die Familie der aus Gl. (2) folgenden Elementarteilchen charakterisieren und soll empirisch bestimmt werden. Sie spielt für die Theorie

[6] B. S. Madhavarao, V. R. Thiruvenkatachar u. K. Venkatachaliengar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **187**, 385 [1946]; vgl. auch B. S. Madhavarao, Proc. Indian Acad. Sci. **15**, 139 [1942].

[7] H. Bhabha, Rev. mod. Physics **17**, 200 [1945]; Proc. Indian Acad. Sci. **21**, 264 [1945].

[8] L. de Broglie, Théorie générale des particules à spin, Paris 1943.

der Elementarteilchen eine ähnliche Rolle wie das Potential im Atom, das man sich empirisch durch das Eigenwertspektrum bestimmt denken kann. Der Zusammenhang von $F(Q)$ mit der Feldtheorie ist in A behandelt.

Zur Formulierung der Wellengleichung brauchen wir die Hamiltonschen Gleichungen. Ihre Ableitung schließt sich eng an A an, nur daß jetzt nicht der Grenzübergang $v \to c$ vollzogen wird. Genau wie in A ist es bequem, vorübergehend die Koordinate t als Parameter einzuführen. In diesem Fall ist

$$L_0 = -m_0 c^2 F(Q) \sqrt{1-\beta^2} + e\varphi(\mathfrak{r},t) - \frac{e}{c}(\mathfrak{v}, \mathfrak{A}(\mathfrak{r},t)),$$

$$Q = \frac{l^2}{c^4(\sqrt{1-\beta^2})^4}\left\{\dot{\mathfrak{v}}^2 + \left(\frac{\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}}}{c\sqrt{1-\beta^2}}\right)^2\right\}. \quad (4)$$

Da die Lagrange-Funktion, außer vom Ort $\mathfrak{r}$ und der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, auch noch von der Beschleunigung $\dot{\mathfrak{v}}$ abhängt, sind $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{v}$ frei variierbar. Und es gibt die zu beiden kanonisch konjugierten Größen:

$$\mathfrak{p} = \frac{\partial L_0}{\partial \mathfrak{v}} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L_0}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}, \quad \mathfrak{s} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}. \quad (5)$$

Darin ist $\mathfrak{p}$ der gewöhnliche Impuls und $\mathfrak{s}$ das Hönlsche Massendipolmoment. Die Hamilton-Funktion folgt aus $H = \mathfrak{v}\mathfrak{p} + \dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{s} - L$ nach Elimination von $\dot{\mathfrak{v}}$. Nach Gl. (4) ist

$$H = -e\varphi + \left(\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) + \dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{s} + m_0 c^2 F(Q)\sqrt{1-\beta^2}. \quad (6)$$

Die Beschleunigung ergibt sich nach Gl. (5) aus

$$\mathfrak{s} = -\frac{2m_0 l^2/c^2}{\sqrt{1-\beta^2}^3} F'(Q)\left\{\dot{\mathfrak{v}} + \frac{(\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}})\mathfrak{v}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}\right\}.$$

Daraus folgt zunächst

$$\dot{\mathfrak{v}} = -\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{2m_0 l^2/c^2}\frac{1}{F'(Q)}\left\{\mathfrak{s} - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{s})\mathfrak{v}\right\}.$$

Diese Gleichung reicht noch nicht zur Elimination von $\dot{\mathfrak{v}}$ aus, weil sie noch Q enthält. Multiplizieren wir jedoch die beiden letzten Gleichungen beziehungsweise mit $\dot{\mathfrak{v}}$ und $\mathfrak{s}$, so ergeben sich zwei Ausdrücke für $\dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{s}$, die wir mit der wichtigen Abkürzung

$$g_5^2 = R = \frac{1}{4m_0^2 l^2}\left\{\mathfrak{s}^2 - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{s})^2\right\}\sqrt{1-\beta^2}^2 \quad (7)$$

folgendermaßen schreiben können:

$$\dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{s} = -2m_0 c^2 Q F'(Q)\sqrt{1-\beta^2} = -2m_0 c^2 \frac{R\sqrt{1-\beta^2}}{F'(Q)}$$

oder

$$R = Q[F'(Q)]^2 = g_5^2, \quad (8)$$

woraus Q durch Auflösung als Funktion von R folgt. Die Hamilton-Funktion nimmt danach folgende Form an:

$$H = -e\varphi + \left(\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) + m_0 c^2 \frac{G(g_5)}{g_5}\sqrt{1-\beta^2}. \quad (9)$$

Darin ist der Ausdruck

$$\frac{G(g_5)}{g_5} = F(Q) - 2QF'(Q). \quad (10)$$

Der Übergang zur Viererschreibweise kann zunächst unter Beibehaltung der Koordinatenzeit als Parameter geschehen. In diesem Fall tritt die Zeit zugleich als Koordinate und Parameter auf. Ist die zur Zeit kanonisch konjugierte Größe $p_0 = -E$, so lautet die kanonische Funktion, die an die Stelle der Hamilton-Funktion tritt, $K = p_0 + H(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}; \mathfrak{v}, \mathfrak{s})$, oder

$$K = (p_0 - e\varphi) + \left(\mathfrak{v}, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) + m_0 c^2 \frac{G(g_5)}{g_5}\sqrt{1-\beta^2}. \quad (11)$$

Die kanonischen Gleichungen für t und p_0 lauten:

$$dp_0/dt = -\partial K/\partial t = 0, \quad dt/dt = +\partial K/\partial p_0 = 1.$$

Die letzte Gleichung ist identisch erfüllt. Aus der ersten folgt $p_0 = \text{const}$ und, wenn wir die Konstante $K = 0$ setzen:

$$p_0 = -H = -E = \text{const}.$$

Wenn wir das Viererpotential A_μ einführen, $(p_\mu) = (p_1 \ldots p_4) = (\mathfrak{p}, -ip_0/c)$ und $(v_\mu) = (v_1 \ldots v_4) = (\mathfrak{v}, ic)$ setzen, ist

$$K = \left(v_\mu, p_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + m_0 c^2 \frac{G(g_5)}{g_5}\sqrt{1-\beta^2} = 0. \quad (12)$$

Dieser Ausdruck ist noch nicht explizit lorentzinvariant. Das liegt an der Auszeichnung der Koordinatenzeit im Parameter. Änderung des Parameters bedeutet wegen $K = 0$ einfach die Multiplikation von K mit einem Faktor. Betrachten wir statt K als kanonische Funktion $K' = \Lambda K$, in der Λ eine beliebige Funktion der kanonischen Variabeln sei, dann lauten die kanonischen Gleichungen mit Benützung der Poisson-Klammern

$$\{A, B\} = \left(\frac{\partial A}{\partial p_\mu}\frac{\partial B}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A}{\partial x_\mu}\frac{\partial B}{\partial p_\mu}\right) + \left(\frac{\partial A}{\partial \mathfrak{s}}\frac{\partial B}{\partial \mathfrak{v}} - \frac{\partial A}{\partial \mathfrak{v}}\frac{\partial B}{\partial \mathfrak{s}}\right)$$

folgendermaßen:

$$\frac{dA}{ds} = \{K, A\} = \{AK, A\}$$
$$= \{A, A\}K + A\{K, A\} = A\{K, A\} = A\frac{dA}{dt}.$$

Daraus folgt:

$$s = \int \frac{dt}{A}. \tag{13}$$

Als besonders einfacher Parameter bietet sich in unserem Fall nicht etwa die Eigenzeit, sondern der aus

$$A = \frac{1}{m_0 l}\sqrt{\mathfrak{s}^2 - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{s})^2} \tag{14}$$

folgende Ausdruck. Das Massendipolmoment bestimmt also das Zeitmaß. Die Zitterbewegung wird zur Uhr für das Teilchen. Multiplizieren wir K mit obigem Faktor, so erhalten wir, wenn wir analog zu g_5

$$(g_\alpha) = (g_1 \dots g_5) \tag{15}$$
$$= \frac{1}{m_0 l c}\{r_1, r_2, r_3, ic, c\sqrt{1-\beta^2}\}\sqrt{\mathfrak{s}^2 - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{s})^2}$$

setzen:

$$K = c\left(g_\mu p_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + m_0 c^2 G(g_5) = 0. \tag{16}$$

Die Bedeutung von $g_\alpha (\alpha = 1 \dots 5)$ folgt aus den Bewegungsgleichungen von x_μ und der aus Gl. (15) folgenden Identität[9])

$$g_\alpha{}^2 = 0. \tag{17}$$

Die Bewegungsgleichungen ergeben

$$\frac{dx_\mu}{ds} = \frac{\partial K}{\partial p_\mu} = c\, g_\mu$$

Definieren wir noch x_5 durch die analoge Gleichung $\frac{dx_5}{ds} = c\, g_5$, so haben wir allgemein

$$g_\alpha = \frac{1}{c}\frac{dx_\alpha}{ds} \tag{18}$$

und

$$\left(\frac{dx_\alpha}{ds}\right)^2 = 0, \quad dx_5 = \sqrt{-dx_\mu^2}. \tag{19}$$

Es ist also dx_5 bis auf einen Faktor die Eigenzeit, und die g_α sind im wesentlichen projektive Koordinaten der Geschwindigkeit. Die gewöhnliche Vierergeschwindigkeit lautet:

$$u_\mu = \frac{c\, g_\mu}{g_5}. \tag{20}$$

Die Komponente g_5 ist lorentzinvariant, und (g_μ) ist ein Vierervektor. Das folgt so: Nach Gl. (20) ist sicher g_μ/g_5 ein Vierervektor. Wenn wir Gl. (16) durch g_5 dividieren, ist also der erste Summand lorentzinvariant und damit auch der zweite. Da letzterer nur von g_5 abhängt, ist der Beweis erbracht.

2. Transformation der Spinvariabeln

Die Größen g_α sind Funktionen von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$. Zusammen mit den Poisson-Klammern

$$m_0 l c\{g_\alpha, g_\beta\} = g_{\alpha\beta} \tag{21}$$

bilden sie ein algebraisch abgeschlossenes System, derart, daß die Poisson-Klammern von je zwei dieser 15 Funktionen g_α und $g_{\alpha\beta}$ lineare Funktionen derselben sind. Aus den Definitionsgleichungen (15) von g_α folgt:

$$m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_\gamma\} = g_\alpha \delta_{\beta\gamma} - g_\beta \delta_{\alpha\gamma} \tag{22}$$

und

$$m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_{\alpha'\beta'}\} = g_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'} - g_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - g_{\beta\beta'}\delta_{\alpha\alpha'} + g_{\beta\alpha'}\delta_{\alpha\beta'}. \tag{23}$$

Bedeuten verschiedene Buchstaben verschiedene Indizes, so schreiben sich diese Gleichungen durchsichtiger. Es ist:

$$\begin{aligned} m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_\gamma\} &= 0, \quad m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_\beta\} = g_\alpha; \\ m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_{\alpha'\beta'}\} &= 0, \quad m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_{\beta\gamma}\} = g_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \tag{24}$$

Setzen wir $g_\alpha = i g_{\alpha 0} = -i g_{0\alpha}$ per definitionem, so fassen sich die Poisson-Klammern weiter zusammen. Laufen die Indizes ϱ, σ, τ von 0 bis 5, so ist

$$m_0 l c\{g_{\varrho\sigma}, g_{\varrho'\sigma'}\} = 0; \quad m_0 l c\{g_{\varrho\tau}, g_{\tau\sigma}\} = g_{\varrho\sigma}. \tag{25}$$

Die Gleichungen zeigen also eine 6-dimensionale Symmetrie. Die fünfzehn Komponenten $g_{\varrho\sigma}$ entsprechen, wie wir sehen werden, den fünfzehn Parametern der Drehgruppe im R_6, welche ihrerseits der Gruppe der Kugelverwandtschaften im R_4 isomorph ist. Einen ersten Anhaltspunkt für die Bedeutung der Drehgruppe im R_6 vermittelt

[9]) Indizes α, β, γ mögen von 1 bis 5 laufen; Indizes λ, μ, ν von 1 bis 4 und i, k, l von 1 bis 3. Über gleichlautende Indizes wird in allen Fällen summiert. Es ist also $g\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^{5} g_\alpha{}^2 = 0$.

eine Bemerkung von Bateman[10], nach der die Maxwellschen Gleichungen nicht nur gegen Transformationen der Lorentz-Gruppe invariant sind, sondern sogar gegen Transformationen der fünfzehnparametrigen Gruppe der Kugelverwandtschaften.

Zunächst müssen wir die Gl. (23) beweisen. Zur Ableitung dieser Gleichungen sind folgende Abkürzungen bequem:

$$\begin{aligned}(v_\varrho) &= (v_1 \dots v_5) = (v_x, v_y, v_z, ic, c\sqrt{1-\beta^2}),\\ (s_\varrho = (s_1 \dots s_5) &= (s_x, s_y, s_z, (i/c)(\mathfrak{v}\mathfrak{s}), 0).\end{aligned} \tag{26}$$

Die Komponenten v_ϱ und s_ϱ sind nicht unabhängig, vielmehr gilt

$$v_\varrho^2 = 0, \quad v_\varrho s_\varrho = 0, \quad s_\varrho^2 = \mathfrak{s}^2 - (1/c^2)(\mathfrak{v}\mathfrak{s})^2. \tag{27}$$

Die Definitionsgleichungen (15) lauten nach (27):

$$g_\varrho = \frac{v_\varrho}{m_0 l c}\sqrt{s_\sigma^2}. \tag{28}$$

Daraus folgt:

$$m_0 l c\{g_\alpha, g_\beta\} = \frac{1}{m_0 l c}\left\{v_\alpha \frac{\partial \sqrt{\ }}{\partial \mathfrak{s}}\left(\frac{\partial v_\beta}{\partial v}\sqrt{\ } + v_\beta \frac{\partial \sqrt{\ }}{\partial \mathfrak{v}}\right) - \dots\right\}.$$

Dazu kommt noch die schiefsymmetrische Ergänzung in α, β, so daß der symmetrische Term $v_\alpha v_\beta$ herausfällt. Es ist also

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_0 l c}\left\{v_\alpha \frac{\partial v_\beta}{\partial \mathfrak{v}} - v_\beta \frac{\partial v_\alpha}{\partial \mathfrak{v}}\right\}\left(\mathfrak{s} - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{v}\mathfrak{s})\mathfrak{v}\right),$$

oder

$$g_{\alpha\beta} = (1/m_0 l c)(v_\alpha s_\beta - v_\beta s_\alpha). \tag{30}$$

Der Beweis von Gl. (22) ergibt sich durch direkte Ausrechnung. Wir betrachten nur ein typisches Beispiel; es ist:

$$\begin{aligned} m_0 l c\{g_{i0}, g_0\} &= (1/m_0 l c)\{-v_0 s_i, v_0\sqrt{s_\gamma^2}\}\\ &= -\frac{v_0}{m_0 l c}\sqrt{s_\gamma^2}\{s_i, v_0\} - \frac{v_0^2}{m_0 l c}\{s_i, \sqrt{s_\gamma^2}\} - \frac{s_i v_0}{m_0 l c}\{v_0, \sqrt{s_\gamma^2}\}\\ &= g_i + \frac{v_0^2}{m_0 l c}\frac{(\mathfrak{v}\mathfrak{s})s_i}{c^2\sqrt{s_\gamma^2}} - \frac{s_i v_0}{m_0 l c v_0}\frac{(\mathfrak{v}\mathfrak{s})v_0^2}{c^2\sqrt{s_\gamma^2}} = g_i. \end{aligned}$$

Gl. (23) ergibt sich rein algebraisch; es ist z. B.:

$$\begin{aligned} m_0 l c\{g_{\alpha\beta}, g_{\beta\gamma}\} &= m_0^2 l^2 c^2\left\{g_{\alpha\beta}\{g_\beta, g_\gamma\}\right\}\\ &= m_0^2 l^2 c^2\left\{\{g_{\alpha\beta}, g_\beta\}g_\gamma\right\} + m_0^2 l^2 c^2\left\{g_\beta\{g_{\alpha\beta}, g_\gamma\}\right\} = m_0 l c\{g_\alpha, g_\gamma\} = g_{\alpha\gamma}. \end{aligned}$$

Es ist bequem, nunmehr die Bewegungsgleichungen statt für die sechs Variabeln $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$ für die fünfzehn g_α und $g_{\alpha\beta}$ zu formulieren. Die kanonische Funktion in Gl. (16) liefert

$$\begin{aligned}\dot{g}_\alpha &= -(1/m_0 l)(g_{\alpha\beta} P_\beta);\\ \dot{g}_{\alpha\beta} &= -(1/m_0 l)(g_\alpha P_\beta - g_\beta P_\alpha).\end{aligned} \tag{31}$$

Darin ist

$$P_\mu = p_\mu + (e/c)A_\mu, \quad P_5 = m_0 c\, G'(g_5). \tag{32}$$

Dazu kommen die gewöhnlichen Bewegungsgleichungen für x_μ und p_μ. Es ist

$$\frac{dx_\mu}{ds} = c g_\mu, \quad \frac{dp_\mu}{ds} = -e\frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} g_\nu, \tag{33}$$

oder mit $f_{\mu\nu} = \dfrac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \dfrac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu}$,

$$\frac{dP_\mu}{ds} = -e f_{\mu\nu} g_\nu. \tag{34}$$

Spingleichungen vom Typ der Gl. (31) hat bereits Wessel diskutiert[11].

Die Algebra der Bewegungsgleichungen (31) ist offenbar umfassender als die Ausdrücke g_α und $g_{\alpha\beta}$ in den Gln. (28) und (30), die statt von fünfzehn nur von sechs Variabeln abhängen. Gl. (31) enthält also überzählige Variabeln. Aus Gl. (31) folgt

$$A = g_\alpha^2 - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}^2 = \text{const.} \tag{35}$$

Die Poisson-Klammern dieses Integrals mit sämtlichen g verschwinden. Es ist

$$\{A, g_\alpha\} = 0, \quad \{A, g_{\alpha\beta}\} = 0. \tag{36}$$

[10] F. Klein, Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert II, Berlin 1927, S. 78.

[11] W. Wessel, Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946]; Wessel kennt bereits alle Poisson-Klammern (25). Bei ihm sind $g_\mu = j_\mu/\Gamma m_0 l c$, $g_{\mu\nu} = -M_{\mu\nu}/\Gamma\Lambda m_0 l c$, $g_5 = -J/\Gamma m_0 l c$, $g_{\mu 5} = k_\mu/\Gamma m_0 l c$.

Die Reduktion der überzähligen Variabeln auf die gewöhnliche Anzahl ergibt sich aus speziellen Integralen. Wir bilden

$$B = g_\alpha^2: \quad B_\alpha = (m_0 l c/2)\,\{B, g_\alpha\} = g_\beta g_{\beta\alpha}:$$

$$B_{\alpha\beta} = m_0 l c\,\{B_\alpha, g_\beta\} = g_{\gamma\alpha} g_{\gamma\beta} - g_\alpha g_\beta + g_\gamma^2\,\delta_{\alpha\beta}\,.$$

Ihre zeitliche Änderung ist nach Gl. (31)

$$\frac{dB}{ds} = -\frac{2}{m_0 l} B_\alpha P_\alpha, \quad \frac{dB_\alpha}{ds} = -\frac{1}{m_0 l} B_{\alpha\beta} P_\beta\,,$$

$$\frac{dB_{\alpha\beta}}{ds} = -\frac{1}{m_0 l}\{B_\alpha P_\beta + B_\beta P_\alpha + 2\delta_{\alpha\beta}(B_\gamma P_\gamma)\}.$$

Mit diesen Gleichungen sind folgende spezielle Integrale verträglich:

$$\begin{aligned} B = g_\alpha^2 = 0, \quad B_\alpha = g_{\beta\alpha} g_\beta = 0, \\ B_{\alpha\beta} = g_{\gamma\alpha} g_{\gamma\beta} - g_\alpha g_\beta + g_\gamma^2\,\delta_{\alpha\beta} = 0. \end{aligned} \tag{37}$$

Diese Gleichungen gelten z. B. für die speziellen g-Funktionen in den Gln. (28) und (30). Sie reichen aber noch nicht zur Kennzeichnung der speziellen Lösung aus. Es gibt noch weitere Integrale.

Man rechnet leicht nach, daß nach den Gln. (28) und (30) auch folgende Ausdrücke verschwinden können:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma} = g_\alpha g_{\beta\gamma} + g_\beta g_{\gamma\alpha} + g_\gamma g_{\alpha\beta} = 0, \\ C_{\alpha\beta\gamma\varepsilon} = g_{\alpha\varepsilon} g_{\beta\gamma} + g_{\beta\varepsilon} g_{\gamma\alpha} + g_{\gamma\varepsilon} g_{\alpha\beta} = 0. \end{aligned} \tag{38}$$

Sie sind ebenfalls Integrale der Bewegungsgleichung. Denn es ist

$$\dot{C}_{\alpha\beta\gamma} = -(1/m_0 l)\, C_{\alpha\beta\gamma\varepsilon} P_\varepsilon,$$

$$\dot{C}_{\alpha\beta\gamma\varepsilon} = -(1/m_0 l) \times$$
$$\{C_{\alpha\beta\gamma} P_\varepsilon - P_\alpha C_{\beta\gamma\varepsilon} - P_\beta C_{\gamma\alpha\varepsilon} - P_\gamma C_{\alpha\beta\varepsilon}\}.$$

Die Bedingungsgleichungen (37) und (38) sind nicht voneinander unabhängig. Aus der ersten Gl. (38) folgt, wenn wir $\gamma = 5$ setzen:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{g_\alpha g_{5\beta} - g_\beta g_{5\alpha}}{g_5}. \tag{39}$$

Danach berechnen sich alle $g_{\alpha\beta}$ aus g_α und $g_{5\alpha}$. Das sind neun Größen. Die übrigen Gln. (38) liefern keine Einschränkungen mehr. Sie sind mit (39) verträglich. Gehen wir mit diesem Ansatz in Gl. (37) ein, so folgt

$$B_\alpha = \frac{B g_{5\alpha} + B_5 g_\alpha}{g_5};$$

$$B_{\alpha\beta} = (1/g_5^2)\{(g_{5\alpha} g_{5\beta} - g_\alpha g_\beta + g_\gamma^2\,\delta_{\alpha\beta}) B + (g_\alpha g_{5\beta} + g_\beta g_{5\alpha}) B_5 + g_\alpha g_\beta B_{55}\}.$$

Danach sind die Bedingungsgleichungen (37) erfüllt, wenn

$$B = g_\alpha^2 = 0, \quad B_5 = g_\alpha g_{\alpha 5} = 0, \quad B_{55} = g_{\alpha 5} g_{\alpha 5} = 0 \tag{40}$$

ist. Von den neun Größen g_α, $g_{\alpha 5}$ sind also gerade sechs voneinander unabhängig.

Im folgenden betrachten wir die Bewegungsgleichungen (32) und (33) ohne die einschränkenden Bedingungen (39) und (40), suchen also ein verallgemeinertes dynamisches System. Dann brauchen wir im ganzen nicht sechs kanonische Koordinaten, sondern fünfzehn bzw. sechzehn. Es ist praktisch, dafür Spinvariable einzuführen, wie es Wessel[11] tat. Statt der Spinoren ist die Benützung der Belinfanteschen Undoren bequem. Als unabhängige Größen betrachten wir vier komplexe Größen und ihre konjugierten:

$$\xi = (\xi_1\, \xi_2\, \xi_3\, \xi_4), \quad \xi^* = (\xi_1^*\, \xi_2^*\, \xi_3^*\, \xi_4^*). \tag{41}$$

Die kanonisch zugeordneten Größen seien

$$\eta^* = (\eta_1^*\, \eta_2^*\, \eta_3^*\, \eta_4^*), \quad \eta = (\eta_1\, \eta_2\, \eta_3\, \eta_4). \tag{42}$$

Der kanonische Charakter werde durch die Poisson-Klammern bestimmt. Die nicht verschwindenden Klammern zwischen ξ, ξ^*, η und η^* lauten

$$\{\eta_\varrho^*, \xi_\sigma\} = \delta_{\varrho\sigma}, \quad \{\eta_\varrho, \xi_\sigma^*\} = \delta_{\varrho\sigma}. \tag{43}$$

Allgemein gilt für zwei beliebige Funktionen der Undoren ξ und ξ^* in Diracscher Matrixschreibweise:

$$\{A, B\} = \frac{\partial B}{\partial \xi}\frac{\partial A}{\partial \xi^*} - \frac{\partial A}{\partial \xi}\frac{\partial B}{\partial \eta^*} + \frac{\partial A}{\partial \eta}\frac{\partial B}{\partial \xi^*} - \frac{\partial B}{\partial \eta}\frac{\partial A}{\partial \xi^*}. \tag{44}$$

Wenn wir g_α und $g_{\alpha\beta}$ als Funktionen von ξ, ξ^*, η und η^* darstellen, derart, daß die Poisson-Klammern der g gelten, liegt eine kanonische Transformation von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$ in überzählige Variabeln vor. Sie ist durch folgenden Ansatz gegeben:

$$g_\alpha = (1/2 m_0 c l)\,(\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_4 \eta \pm \eta^* \gamma_\alpha \xi), \tag{45}$$

$$g_{\alpha\beta} = (1/2 m_0 c l)\,(\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_\beta \gamma_4 \eta - \eta^* \gamma_\alpha \gamma_\beta \xi) \quad \text{für } \alpha \neq \beta.$$

Die Indizes laufen von 1 bis 5; γ_1 bis γ_4 ist ein gewöhnlicher Satz Diracscher Matrizen; $\gamma_5 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4$. Man bestätigt leicht die Gültigkeit der Poisson-Klammern. Es ist z. B. für $\alpha \neq \beta$

Von den 16 Undorvariabeln ξ_1 bis ξ_4^* sind nur

$$m_0 l c \{g_\alpha, g_\beta\} = (1/4 m_0 c l)(\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_4 \{\eta, \xi^*\} \gamma_4 \gamma_\beta \gamma_4 \eta - \xi^* \gamma_4 \gamma_\beta \gamma_4 \{\eta, \xi^*\} \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_4 \eta + \eta^* \gamma_\alpha \{\xi, \eta^*\} \gamma_\beta \xi - \eta^* \gamma_\beta \{\xi, \eta^*\} \gamma_\alpha \xi) = (1/2 m_0 c l)(\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_\beta \gamma_4 \eta - \eta^* \gamma_\alpha \gamma_\beta \xi) = g_{\alpha\beta}.$$

15 wesentlich. Ein gemeinsamer Phasenfaktor hebt sich heraus, so daß die Undoren gerade die volle Mannigfaltigkeit der g-Größen beschreiben.

3. Die Wellengleichung der Feldmechanik

Im folgenden wird die zur kanonischen Funktion K in Gl. (16) gehörige Wellengleichung im System der kanonischen Undorvariabeln dargestellt. An die Stelle der kanonischen Größen treten also die Operatoren

$$p_\mu = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu}, \quad \eta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \xi^*}, \quad \eta^* = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \xi}. \tag{46}$$

Die Wellenfunktion hängt außer von den Raum-Zeitkoordinaten x_μ von den Undoren ξ und ξ^* ab. Es ist also

$$\Psi = \Psi(x, \xi, \xi^*), \tag{47}$$

und die Wellengleichung lautet

$$\frac{1}{c} K \Psi \equiv \left[\left(g_\mu, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} A_\mu\right) + m_0 c\, G(g_5)\right] \Psi = 0. \tag{48}$$

Die Operatoren g_α sind gemäß Gl. (45) durch

$$g_\alpha = \frac{\hbar}{2 i m_0 c l}\left[\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_4 \frac{\partial}{\partial \xi^*} - \frac{\partial}{\partial \xi} \gamma_\alpha \xi\right] \tag{49}$$

definiert. Da $\xi^* \eta$ und $\eta^* \xi$ mit K vertauschbar sind, sind sie Konstante der Bewegung. Das bedeutet, daß es als partikuläre Lösungen der Wellengleichung homogene Funktionen m-ten und n-ten Grades in ξ und ξ^* gibt. Je nach dem Grad erhält man Teilchen mit verschiedenem Spin.

Den linearen Ansatz $m = 0$, $n = 1$ haben wir im wesentlichen bereits in A behandelt. Aus

$$\Psi_{0,1} = \xi^* \gamma_4 \Psi(x) \tag{50}$$

folgt

$$g_\alpha \Psi_{0,1} = \frac{\hbar}{2 i m_0 c l} \xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \Psi(x),$$

$$g_\alpha^2 \Psi_{0,1} = \frac{-\hbar^2}{4 m_0^2 c^2 l^2} \xi^* \gamma_4 \Psi(x)$$

usw. (keine Summation über α!). Hier ist es bequem, über den willkürlichen Längenfaktor zu verfügen, und zwar so, daß $l = \hbar / m_0 c$ ist. Wir haben also

$$g_\alpha = -\frac{i}{2}\left(\xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \gamma_4 \frac{\partial}{\partial \xi^*} - \frac{\partial}{\partial \xi} \gamma_\alpha \xi\right) \tag{51}$$

und

$$g_\alpha \Psi_{0,1} = -\frac{1}{2} \xi^* \gamma_4 \gamma_\alpha \Psi(x), \quad g_\alpha^2 \Psi_{0,1} = -1/4 \Psi_{0,1}.$$

Denken wir uns $G(g_5)$ als Potenzreihe dargestellt:

$$G(g_5) = a_0 + a_1 g_5 + a_2 g_5^2 + \ldots, \tag{52}$$

so ist, da g_5^2 äquivalent $-1/4$ ist,

$$G(g_5) \Psi_{0,1} = (\mathrm{A}_0 + 2 \mathrm{A}_1 g_5) \Psi_{0,1} \tag{53}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathrm{A}_0 &= a_0 - 1/4 a_2 + 1/16 a_4 - + \ldots, \\ \mathrm{A}_1 &= 1/2 a_1 - 1/8 a_3 + 1/32 a_5 - + \ldots \end{aligned} \tag{54}$$

Aus (Gl. 48) folgt dann die Wellengleichung für $m = 0$, $n = 1$:

$$\xi^* \gamma_4 \left[\gamma_\mu \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} A_\mu\right) + 2 i m_0 c (\mathrm{A}_0 - i \mathrm{A}_1 \gamma_5)\right] \psi(x) = 0.$$

Ableitung nach den Komponenten von ξ^* und Multiplikation mit γ_4 ergibt die Dirac-Gleichung

$$[\gamma_\mu P_\mu + 2 i m_0 c (\mathrm{A}_0 - i \mathrm{A}_1 \gamma_5)] \psi(x) = 0. \tag{55}$$

Darin steht zur Abkürzung

$$P_\mu = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} A_\mu. \tag{56}$$

In A haben wir nun den speziellen Ansatz $A_0 = 1/2$, $A_1 = 0$ behandelt, also die höheren Entwicklungsglieder in Gl. (52) vernachlässigt. Die verallgemeinerte Form der Dirac-Gleichung ist mit der gewöhnlichen äquivalent. Speziell erhält man als Masse des kräftefreien Teilchens

$$P_\mu^2 = -M^2 c^2, \quad M = 2 m_0 \sqrt{\mathrm{A}_0^2 + \mathrm{A}_1^2}. \tag{57}$$

Multiplizieren wir Gl. (55) von links mit

$$(\mathrm{A}_0 + i \mathrm{A}_1 \gamma_5) / \sqrt{A_0^2 + A_1^2},$$

so ergibt sich die Dirac-Gleichung in gewöhnlicher Form:

$$(\gamma_\mu P'_\mu + iMc)\,\psi(x) = 0, \tag{58}$$

da auch die neuen Matrizen

$$\gamma'_\mu = \frac{A_0\,\gamma_\mu + iA_1\,\gamma_5\gamma_\mu}{\sqrt{A_0^2 + A_1^2}} \tag{59}$$

die Diracschen Vertauschungsrelationen befriedigen.

Die Untersuchung des quadratischen Ansatzes verläuft parallel zu einer Arbeit von Hönl[12], in der er die Kemmerschen Gleichungen für Mesonen vom Spin 0 bis 1 mit der de Broglieschen Methode der Verschmelzung behandelt.

Seine Betrachtungen unterscheiden sich von denen Kemmers und de Broglies durch Ansatz einer Operatormasse. Bei Hönl erscheint ähnlich wie hier eine Massenfunktion $G(g_5)$, in der er g_5 gemäß Gl. (20) durch $\sqrt{-g_\mu{}^2}$ ersetzt. Im Operatorbereich können wir aber Gl. (20) nicht ohne weiteres benützen, weil der Gl. (20) analoge Operatorausdruck kein Integral der Bewegung ist. Der Ansatz für die Wellenfunktion lautet im Falle $m = 0$, $n = 2$

$$\psi_{0,2} = \xi^*_\varrho\,\xi^*_{\varrho'}\,\gamma_4{}^{\varrho\sigma}\,\gamma_4{}^{\varrho'\sigma'}\,\psi_{\sigma\sigma'}(x'). \tag{60}$$

Mit den Kroneckerschen *Verschmelzungsprodukten*[13] können wir ihn folgendermaßen schreiben:

$$\psi_{0,2} = (\xi^* \times \xi^*)\,(\gamma_4 \times \gamma_4)\,\psi(x). \tag{61}$$

Aus Gl. (51) ergibt sich

$$g_\alpha\,\psi_{0,2} = -i(\xi^* \times \xi^*)\,(\gamma_4 \times \gamma_4)\,\beta_\alpha\,\psi(x). \tag{62}$$

Darin ist β_α der Fusionsoperator

$$\beta_\alpha = 1/2\,(1 \times \gamma_\alpha + \gamma_\alpha \times 1). \tag{63}$$

Bei Iteration des Operators g_α ergeben sich Potenzen von β_α. Es ist

$$\begin{aligned} g_\alpha{}^2\,\psi_{0,2} &= -(\xi^* \times \xi^*)\,(\gamma_4 \times \gamma_4)\,\beta_\alpha{}^2\,\psi, \\ g_\alpha{}^3\,\psi_{0,2} &= +i(\xi^* \times \xi^*)\,(\gamma_4 \times \gamma_4)\,\beta_\alpha{}^3\,\psi \end{aligned} \tag{64}$$

usw. Von der dritten Potenz an wiederholen sich die Matrizen. Denn es ist

$$\beta_\alpha{}^2 = 1/2\,(1 \times 1 + \gamma_\alpha \times \gamma_\alpha), \quad \beta_\alpha{}^3 = \beta_\alpha. \tag{65}$$

[12] H. Hönl, Z. Naturforschg. **3a**, 573 [1948].

[13] Diese bestehen darin, daß man die eine Matrix als Übermatrix auffaßt, in deren Felder Zahlenvielfache der anderen Matrix stehen: vgl. Anm. 20.

Die Wellengleichung lautet also

$$[\beta_\mu P'_\mu + im_0 c\,(A_0' - iA_1'\,\beta_5 - A_2'\,\beta_5{}^2)]\,\psi = 0. \tag{66}$$

Darin ist

$$A_0' = a_0, \quad A_1' = a_1 - a_3 + - \cdots, \quad A_2' = a_2 - a_4 + \cdots. \tag{67}$$

Es treten also andere Kombinationen der Entwicklungskoeffizienten der Massenfunktion auf, woraus andere Massen resultieren. Die Operatorterme im Massenglied haben übrigens zur Folge, daß es mehr irreduzible Darstellungen gibt als bei Kemmer. Das wird ausführlich im nächsten Abschnitt behandelt.

Diese Verschmelzungsverfahren kann man fortsetzen. Der Ansatz

$$\psi_{0,n} = (\xi^* \times \cdots \times \xi^*)_n \cdot (\gamma_4 \times \cdots \times \gamma_4) \cdot \psi(x) \tag{68}$$

führt zu folgender Wellengleichung

$$\{\beta_\mu P'_\mu + im_0 c\,G(-i\beta_5)\}\,\psi = 0. \tag{69}$$

Darin sind die β_α ähnlich wie bei Kramers, Belinfante und Lubanski[14] durch die Kronecker-Produkte

$$\begin{aligned} \beta_\alpha = 1/2\,[&(\gamma_\alpha \times 1 \times \cdots \times 1) \pm (1 \times \gamma_\alpha \times \cdots \times 1) \\ &\pm \cdots \pm (1 \times 1 \times \cdots \times \gamma_\alpha)] \end{aligned} \tag{70}$$

bestimmt. Sie genügen Vertauschungsrelationen, die unmittelbar den Poisson-Klammern in den Gln. (22) und (23) entsprechen, wenn man für $\{A, B\} = C$ wie gewöhnlich die Vertauschungsrelationen $[A.B] = (\hbar/i)\,C$ setzt. Die nicht verschwindenden Kommutatoren heißen also

$$\begin{aligned} [\beta_\alpha, \beta_\beta] &= +i\beta_{\alpha\beta}; \quad [\beta_{\alpha\beta}, \beta_\beta] = -i\beta_\alpha; \\ [\beta_{\alpha\beta}, \beta_{\beta\gamma}] &= -i\beta_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \tag{71}$$

Man überzeugt sich leicht und findet es in B bewiesen, daß die Kronecker-Produkte in Gl. (70) wirklich diese Vertauschungsrelationen befriedigen. Die Untersuchung der Wellengleichung (69) auf der Basis der Vertauschungsrelationen wird in den nächsten Abschnitten in Anlehnung an die klassischen Arbeiten von Cartan und Weyl durchgeführt. Es wird sich zeigen, daß beide Methoden völlig äquivalent sind. Nur muß man neben Gl. (63) auch die mit negativem Zeichen benutzen. Sonst

[14] H. A. Kramers, F. J. Belinfante u. J. K. Lubanski, Physica 8, 597 [1941]; zit. als B.

kann die Hälfte der Darstellungen ausfallen. Im Fall der Mesonen zeigt dies Gleichung (79a, b). Die Verschmelzungsprodukte $^1/_2(1\times\gamma_\lambda+\gamma_\alpha\times 1)$ und $^1/_2(1\times\gamma_\alpha-\gamma_\alpha\times 1)$ liefern bzw. nur die Darstellungen $D(1,1,1)$ und $D(1,0,0)$ mit zehn und sechs Komponenten oder $D(1,1,0)$ und $D(0,0,0)$ mit 15 Komponenten und einer; letztere ist trivial.

Zum Schluß wollen wir auch noch die Masse für das Meson angeben. Es genügt dazu, das kräftefreie makrophysikalisch ruhende Teilchen zu betrachten, für das $P_1=P_2=P_3=0$ und $P_4=iMc=\text{const}$ ist. Die Wellengleichung lautet in diesem Falle einfach

$$\{M\beta_4+m_0(\mathrm{A_0}'-i\,\mathrm{A_1}'\beta_5-\mathrm{A_2}'\beta_5^2)\}\psi=0.$$

Da nur zwei Matrizen vorkommen, sind die Darstellungen mit den gewöhnlichen Drehimpulsmatrizen äquivalent. Man kann z. B.

$$\beta_4=\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix};\quad \beta_5=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix};\quad \beta_5^2=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

setzen und erhält daraus als Bestimmungsgleichung für die Eigenwerte M:

$$\det[M\beta_4+m_0(\mathrm{A_0}'-i\,\mathrm{A_1}\beta_5-\mathrm{A_2}'\beta_5^2)]$$
$$=\begin{vmatrix} m_0\mathrm{A_0}' & M & 0\\ M & m_0(\mathrm{A_0}'-\mathrm{A_2}') & -im_0\mathrm{A_1}'\\ 0 & -im_0\mathrm{A'_1} & m_0(\mathrm{A_0}'-\mathrm{A_2}')\end{vmatrix}=0.$$

Es ist also

$$M_{\mathrm{mes}}=m_0\sqrt{\mathrm{A_0}'(\mathrm{A_0}'-\mathrm{A_2}')+\mathrm{A_0}'\mathrm{A_1}'^2/(\mathrm{A_0}'-\mathrm{A_2}')}. \tag{72}$$

Wir erhalten nur eine einzige Mesonenmasse. Die tatsächliche Verschiedenheit der Massen der Mesonen vom Spin 0 und 1 ergibt sich ebensowenig wie die Mikrowellenfeinstruktur des Wasserstoffatoms. Auf diese Fragen sei hier nicht eingegangen. Es ist leicht zu sehen, wie im Prinzip jedes neue Teilchen neue Kombinationen der Entwicklungskoeffizienten von $G(g_5)$ liefert. Man kann diese so wählen, daß sich aus Gl. (57) die Elektronenmasse und aus Gl. (72) die eines Mesones ergibt.

4. Irreduzible Wellengleichungen

Unser Ziel muß weiterhin sein, die nach den Vertauschungsrelationen möglichen verschiedenen Wellengleichungen zu untersuchen. Dabei sind die Wellengleichungen, die von den Verschmelzungsprodukten geliefert werden, keineswegs die einfachsten; denn es ist aus B bekannt[14], daß die durch Verschmelzung gewonnenen Matrizensysteme einerseits nicht irreduzibel sind, und daß andererseits die irreduziblen Bestandteile einer Lösung nicht miteinander kombinieren, so daß jeder irreduzible Lösungsanteil ein isoliertes physikalisches Gebilde darstellt, ein eigenes Elementarteilchen. Es ergibt sich somit die Aufgabe, von vornherein die irreduziblen Darstellungen der Vertauschungsrelationen (71) aufzusuchen. Es wird sich im weiteren Verlauf ergeben, daß diese Vertauschungsrelationen hinsichtlich der Darstellungen, die sie liefern, gleichwertig mit den Verschmelzungsprodukten sind.

Klassifizierung der Darstellungen. Zusammengefaßt lauten die Vertauschungsrelationen (mit Indizes von 0 bis 5 gemäß Gl. (25)):

$$[\beta_{\mu\nu}\beta_{\varrho\sigma}] = -i(\beta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\varrho}+\beta_{\nu\varrho}\delta_{\mu\sigma}-\beta_{\mu\varrho}\delta_{\nu\sigma}-\beta_{\nu\sigma}\delta_{\mu\varrho}). \tag{73}$$

Das ist gerade die Strukturrelation der Gruppe $\mathfrak{d}_6$ der infinitesimalen Drehungen im R_6, einem Sonderfall der von Cartan[15] und Weyl[16] untersuchten halbeinfachen Gruppen. Lubanski[17] hat speziell den Fall der infinitesimalen Drehungen im R_5 betrachtet. Es wird für uns zweckmäßig sein, uns nicht auf eine bestimmte Dimensionszahl n festzulegen[18].

Jede Permutation der Matrizen $\beta_{\mu\nu}$ in (73) liefert wieder ein Matrizensystem, welches den Vertauschungsrelationen genügt. Die Matrizen sind also ineinander transformierbar (*austauschbar*) und haben damit dieselben Eigenwerte. Kehren wir in allen Matrizen unseres Systems, die einen bestimmten Index gemeinsam haben, das Vorzeichen um, so bleiben die Vorzeichen der übrigen Matrizen ungeändert. Es müssen also die Eigenwerte jeder Matrix mit denen der negativen übereinstimmen, d. h. jeder positive Eigenwert muß in gleicher Vielfachheit auch negativ vorkommen. Speziell verschwindet die Spur, was ja für jedes Kommutatorprodukt zutrifft. Man kann nun aus den Vertauschungsrelationen weiterhin unmittelbar ableiten, daß die Eigenwerte einer irreduziblen Darstellung, von Vielfachheit abgesehen, eine lückenlose Kette von Zahlen im Abstand 1 durchlaufen und damit alle ganzzahligen oder alle halbzahligen Werte zwischen einem maxi-

[15] E. Cartan, Bull. Soc. math. France **41**, 53 [1913].
[16] H. Weyl, Math. Z. **23**, 271 [1925]; **24**, 328 [1925].
[17] J. K. Lubanski, Physica 8, 44 [1941].
[18] Die folgenden Überlegungen stützen sich auf noch nicht publizierte Rechnungen des einen von uns (F.L.B.), die im Anschluß an die Arbeit Anm. 17 durchgeführt wurden.

malen $+r$ und dem entgegengesetzten $-r$ annehmen.

Unter den $n(n-1)/2$ Matrizen $\beta_{\mu\nu}$, die die $\mathfrak{d}_n$ darstellen, gibt es im *geradzahligen* Fall $n=2\nu$ und im *ungeradzahligen* Fall $n=2\nu+1$ gerade ν Matrizen, also etwa den Satz

$$\mathbf{H}=(\beta_{12},\beta_{34},\ldots\ldots\beta_{2\nu-1,2\nu}) \tag{74}$$

von untereinander indexfremden und vertauschbaren. Damit gehören zu dem Satz eine Reihe von Eigenvektoren $\mathfrak{e}_{(i)}$, die allen Matrizen gemeinsam sind. Zu jedem solchen gehört ein Satz von Eigenwerten

$$\mathbf{M}_{(i)}=(m_{12}^{(i)},m_{34}^{(i)},\ldots\ldots m_{2\nu-1,2\nu}^{(i)}). \tag{75}$$

Man kann die Eigenvektoren so numerieren, daß die Eigenwertsätze, mit dem größten Eigenwert beginnend, lexikographisch geordnet sind. Cartan[15] hat gezeigt, daß durch den obersten Eigenwertsatz eine Darstellung vollständig gekennzeichnet wird. Dieser *kennzeichnende Eigenwertsatz* hat im allgemeinen lauter nichtnegative, fallende Eigenwerte. Im geradzahligen Fall kann die letzte Komponente auch negativ sein. Die beiden Darstellungen, die sich nur im Vorzeichen der letzten Komponente unterscheiden, sind bezüglich Drehungen äquivalent und nur bezüglich Spiegelungen verschieden. Eine volle Darstellung der Drehgruppe umfaßt Drehungen und Spiegelungen, also, wenn *positive* und *negative* Darstellungen nebeneinander bestehen, beide. In diesem Fall ist die volle Darstellung nicht irreduzibel.

Wir wollen den kennzeichnenden Eigenwertsatz an das Symbol D einer Darstellung anhängen. Ein Doppelstrich weist dabei auf die volle Darstellung hin. Ein Index links oben gibt die Dimensionszahl n der Drehgruppe $\mathfrak{d}_n$ an, ein Index links unten evtl. den Grad der Darstellung, d. h. die Zahl der Zeilen und Spalten in den Matrizen. Für die Darstellungsgrade N erhält man

$$n=2 \quad N=1; \qquad n=3 \quad N=2m_{12}+1; \tag{76a,b}$$

$$n=4 \quad N=(m_{12}+m_{34}+1)(m_{12}-m_{34}+1); \tag{76c}$$

$$n=5 \quad N=(1/6)(2m_{12}+3)(2m_{34}+1)(m_{12}+m_{34}+2)(m_{12}-m_{34}+1); \tag{76d}$$

$$n=6 \quad N=(1/12)(m_{12}+m_{34}+3)(m_{12}+m_{56}+2)(m_{34}+m_{56}+1)(m_{12}-m_{34}+1)(m_{12}-m_{56}+2)(m_{34}-m_{56}+1). \tag{76e}$$

	$n=7$	$n=6$		$n=5$	$n=4$		$n=3$	$n=2$
$(m_{12}\,m_{34}\,m_{56})$	N	N	$(m_{12}\,m_{34})$	N	N	(m_{12})	N	N
(0 0 0)	1	1	(0 0)	1	1	(0)	1	1
(1/2 1/2 1/2)	8	4	(1/2 1/2)	4	2	(1/2)	2	1
(1 0 0)	7	6	(1 0)	5	4	(1)	3	1
(1 1 0)	21	15	(1 1)	10	3			
(1 1 1)	35	10						
(3/2 1/2 1/2)	48	20	(3/2 1/2)	16	6	(3/2)	4	1
(3/2 3/2 1/2)	112	36	(3/2 3/2)	20	4			
(3/2 3/2 3/2)	112	20						
(2 0 0)	27	20	(2 0)	14	9	(2)	5	1
(2 1 0)	105	64	(2 1)	35	8			
(2 1 1)	189	45						
(2 2 0)	168	84	(2 2)	35	5			
(2 2 1)	378	70						
(2 2 2)	294	35						

Tab. 1. Grade der Darstellungen ${}^{n}D(\mathbf{M})$. Die in der Tabelle nicht eingetragenen negativen Darstellungen haben denselben Darstellungsgrad wie die zugehörigen positiven.

Struktur der Darstellungen. Tab. 1 läßt erkennen, wie sich die Darstellungen, die zum selben maximalen Eigenwert gehören, mit wachsender Dimensionszahl, also mit der Zahl der Basismatrizen entfalten. Der Fortfall einer Basismatrix bedeutet, daß die zugehörige Drehachse festgehalten wird und hat zur Folge, daß das Restsystem reduzibel wird. Die folgenden Formeln zeigen, wie sich die Darstellungen bei Hinzunahme oder Wegfall einer Basismatrix verkoppeln bzw. wie sie zerfallen.

$$ {}^{2\nu+1}D(m_{12}, m_{34}, \ldots m_{2\nu-1,2\nu}) = \sum_{m_{12}'=m_{34}}^{m_{12}} \sum_{m_{34}'=m_{56}}^{m_{34}} \cdots \sum_{m_{2\nu-1,2\nu}'=-m_{2\nu-1,2\nu}}^{m_{2\nu-1,2\nu}} {}^{2\nu}D(m_{12}' \ldots m_{2\nu-1,2\nu}') \tag{77a} $$

$$ {}^{2\nu}D(m_{12}, m_{34}, \ldots m_{2\nu-1,2\nu}) = \sum_{m_{12}'=m_{34}}^{m_{12}} \sum_{m_{34}'=m_{56}}^{m_{34}} \cdots \sum_{m_{2\nu-3,2\nu-2}'=m_{2\nu-1,2\nu}}^{m_{2\nu-3,2\nu-2}} {}^{2\nu-1}D(m_{12}' \ldots m_{2\nu-3,2\nu-3}') \tag{77b} $$

Das Summenzeichen soll Verkopplung von Darstellungen bedeuten. Im zweiten Ausdruck ist die letzte Verkopplung des ersten ausgefallen. Die für die Theorie des Mesons wichtigen Darstellungen ${}^{5}_{5}D(1,0)$ und ${}^{5}_{10}D(1,1)$ sind die bisherigen Kemmerschen Darstellungen mit fünf und zehn Komponenten, die zum skalaren und vektoriellen Meson gehören. Die Wellengleichung der Feldmechanik liefert drei Darstellungen ${}^{6}_{6}D(1.0,0)$, ${}^{6}_{15}D(1,1,0)$ und ${}^{6}_{10}D(1,1,1)$, von denen die fünfzehnkomponentige besonders interessant ist, weil sie eine Verkopplung der skalaren und vektoriellen Mesonentheorie bringt[19]. Die sechskomponentige Darstellung liefert neben der gewöhnlichen skalaren Theorie die triviale Darstellung ${}^{5}_{1}D(0,0)$, also nichts wesentlich Neues. Die zehnkomponentige zerfällt nicht. Wir haben also speziell gemäß (77b)

$$ {}^{6}_{6}D(1,0,0) = {}^{5}_{5}D(1,0) + {}^{5}_{1}D(0,0) $$
$$ {}^{6}_{15}D(1,1,0) = {}^{5}_{10}D(1,1) + {}^{5}_{5}D(1,0) $$
$$ {}^{6}_{10}D(1,1,1) = {}^{5}_{10}D(1,1). $$

Die Tab. 2 und 3 zeigen neben dem Mesonenfall weitere Zerlegungen für ganzzahlige und halbzahlige Darstellungen. In jedem Kästchen steht in Klammern der kennzeichnende Eigenwertsatz und darunter der Darstellungsgrad. Die Buchstaben *hinter* den Kästchen verweisen auf die entsprechenden Buchstaben *vor* den Kästchen der nächsten Spalte und geben den Zerfall gemäß (77) an. Ein doppelt unterstrichener Buchstabe bezeichnet das Auftreten der vollen Darstellung mit verdoppeltem Darstellungsgrad. In jeder Zeile wiederholt sich derselbe Zerfalltypus, bis die Darstellungen aufhören.

Führt man die Zerfällung einer irreduziblen Darstellung in dieser Weise konsequent durch, so kann man die Vielfachheit der Eigenwerte feststellen. Beispielsweise sind die Eigenwerte 0, ± 1, ± 2 der Matrizen für die Darstellung ${}^{6}D(2,0,0)$ beziehungsweise zehnfach und je vier- und einfach.

$n=6$	$n=5$	$n=4$	$n=3$	$n=2$
$\left[\begin{smallmatrix}(000)\\1\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(00)\\1\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(00)\\1\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(0)\\1\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(0)\\1\end{smallmatrix}\right]$
$\left[\begin{smallmatrix}(100)\\6\end{smallmatrix}\right]$ a b	b $\left[\begin{smallmatrix}(10)\\5\end{smallmatrix}\right]$ a b	b $\left[\begin{smallmatrix}(10)\\4\end{smallmatrix}\right]$ a b	b $\left[\begin{smallmatrix}(1)\\3\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a b}}}$	b $\left[\begin{smallmatrix}(1)\\1\end{smallmatrix}\right]$
$\left[\begin{smallmatrix}(110)\\15\end{smallmatrix}\right]$ b c	c $\left[\begin{smallmatrix}(11)\\10\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{b c}}}$	c $\left[\begin{smallmatrix}(11)\\3\end{smallmatrix}\right]$ b		
$\left[\begin{smallmatrix}(111)\\10\end{smallmatrix}\right]$ c				
$\left[\begin{smallmatrix}(200)\\20\end{smallmatrix}\right]$ a b e	e $\left[\begin{smallmatrix}(20)\\14\end{smallmatrix}\right]$ a b e	e $\left[\begin{smallmatrix}(20)\\9\end{smallmatrix}\right]$ a b e	e $\left[\begin{smallmatrix}(2)\\5\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a b e}}}$	e $\left[\begin{smallmatrix}(2)\\1\end{smallmatrix}\right]$
$\left[\begin{smallmatrix}(210)\\64\end{smallmatrix}\right]$ b c e f	f $\left[\begin{smallmatrix}(21)\\35\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{b c e f}}}$	f $\left[\begin{smallmatrix}(21)\\8\end{smallmatrix}\right]$ b e		
$\left[\begin{smallmatrix}(211)\\45\end{smallmatrix}\right]$ c f				
$\left[\begin{smallmatrix}(220)\\84\end{smallmatrix}\right]$ e f h	h $\left[\begin{smallmatrix}(22)\\35\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{e f h}}}$	h $\left[\begin{smallmatrix}(22)\\5\end{smallmatrix}\right]$ e		
$\left[\begin{smallmatrix}(221)\\70\end{smallmatrix}\right]$ f h				
$\left[\begin{smallmatrix}(222)\\35\end{smallmatrix}\right]$ h				

Tab. 2. Struktur ganzzahliger Darstellungen.

n = 6	n = 5	n = 4	n = 3	n = 2
$\left[\begin{smallmatrix}(1/2\ 1/2\ 1/2)\\4\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(1/2\ 1/2)\\4\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a}}}$	a $\left[\begin{smallmatrix}(1/2\ 1/2)\\2\end{smallmatrix}\right]$ a	a $\left[\begin{smallmatrix}(1/2)\\2\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a}}}$	a $\left[\begin{smallmatrix}(1/2)\\1\end{smallmatrix}\right]$
$\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 1/2\ 1/2)\\20\end{smallmatrix}\right]$ a b	b $\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 1/2)\\16\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a b}}}$	b $\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 1/2)\\6\end{smallmatrix}\right]$ a b	b $\left[\begin{smallmatrix}(3/2)\\4\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{a b}}}$	b $\left[\begin{smallmatrix}(3/2)\\1\end{smallmatrix}\right]$
$\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 3/2\ 1/2)\\36\end{smallmatrix}\right]$ b c	c $\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 3/2)\\20\end{smallmatrix}\right]$ $\underline{\underline{\text{b c}}}$	c $\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 3/2)\\4\end{smallmatrix}\right]$ b		
$\left[\begin{smallmatrix}(3/2\ 3/2\ 3/2)\\20\end{smallmatrix}\right]$ c				

Tab. 3. Struktur halbzahliger Darstellungen.

[19] Samelson verdanken wir den Hinweis, daß diese Verkopplung im wesentlichen mit der kombinierten Mesonentheorie von Møller und Rosenfeld übereinstimmt, in der die Dipolwechselwirkung ausfällt.

Verschmelzung. Der Zusammenhang zwischen den Darstellungen, die innerhalb einer Spalte in Tab. 1 stehen, also zur selben Dimensionszahl gehören, wird durch einen Prozeß erklärt, der es erlaubt, Darstellungen höheren Grades aus solchen niedrigeren Grades zu verschmelzen. Diese Verschmelzung wird durch Kronecker-Produkte[20] der darstellenden Matrizen bewirkt. Sind $\beta_{\mu\nu}^{(u)}$ die u-reihigen Matrizen einer irreduziblen Darstellung vom Grad u, $\beta_{\mu\nu}^{(v)}$ die v-reihigen einer solchen vom Grad v, $1^{(u)}$ und $1^{(v)}$ u- bzw. v-reihige Einheitsmatrizen, so kann man zeigen, daß

$$\beta_{\mu\nu}^{(uv)} = 1^{(u)} \times \beta_{\mu\nu}^{(v)} \pm \beta_{\mu\nu}^{(u)} \times 1^{(v)} \tag{78}$$

im wesentlichen die einzige Linearkombination der Kronecker-Produkte ist, die ebenfalls noch den Vertauschungsrelationen (73) genügt. Diese Matrizen bilden also eine Darstellung vom Grad $u \cdot v$; wir schreiben die Verschmelzung der Darstellungen ${}_{uv}D = {}_{u}D \times {}_{v}D$. Das Verschmelzungsprodukt ist assoziativ, die Verallgemeinerung auf N Faktoren ergibt sich sofort.

Natürlich sind diese Verschmelzungsprodukte im allgemeinen reduzibel; die Ausreduktion läßt sich einfach angeben bei Verschmelzungen mit der Darstellung ${}^{n}D(1/2, 1/2 \ldots 1/2)$, die wir diracartig nennen. Es ist

$${}^{n}D(m_{12}, m_{34}, \ldots m_{2\nu-1,2\nu}) \times {}^{n}D(1/2, 1/2, \ldots 1/2) = \sum_{(m_{ik}')} {}^{n}D(m_{12}' \ldots m_{2\nu-1,2\nu}'), \tag{79}$$

wobei $m_{ik}' = m_{ik} \pm 1/2$ (Vorzeichenkombination beliebig) ist; jedoch muß wegen der lexikographischen Ordnung $m_{12} \geqq m_{34} \geqq m_{56} \ldots$ sein. Es fallen also gewisse Darstellungen aus, falls der kennzeichnende Eigenwertsatz $\mathbf{M}$ gleiche Komponenten enthält.

Durch Induktion zeigt man, daß man mit einem N-fachen Verschmelzungsprodukt aus diracartigen Darstellungen sämtliche Darstellungen erhält, die Eigenwerte $N/2$ haben. Wir nennen eine Darstellung vom maximalen Eigenwert $r = N/2$ deshalb Darstellung N-ter Verschmelzungsstufe. Alle Darstellungen lassen sich somit durch Verschmelzung diracartiger Darstellungen gewinnen.

[20] Das Kronecker-Produkt zweier Matrizen besteht darin, daß die eine Matrix als Übermatrix aufgefaßt wird, in jede ihrer Komponenten tritt die andere Matrix ein.

In Abschn. 3 waren die Matrizen der Wellengleichungen zunächst durch die Verschmelzung von Dirac-Matrizen definiert. Wir erkennen jetzt, daß umgekehrt die daraus abgeleiteten Vertauschungsrelationen wieder auf die Verschmelzung führen. Die „méthode de fusion" ist also eine Folge der Vertauschungsrelationen, die ihrerseits erst der allgemeine Ausdruck eines Naturgesetzes sind.

Die Verschmelzung von Darstellungen mit der Darstellung ${}^{n}D(1, 0, \ldots 0)$ läßt sich ebenfalls noch verhältnismäßig leicht allgemein behandeln. Verschmelzungen mit höheren Darstellungen geben im allgemeinen ein kompliziertes Bild. Jedoch ist jede ganzzahlige Darstellung durch fortgesetzte Verschmelzung von ${}^{n}D(1, 0, \ldots 0)$ erzielbar. Allgemein entspricht einer Verschmelzung von Darstellungen das tensorielle oder undorielle Produkt der Wellenkomponenten in der zugehörigen Wellengleichung. Die zu irreduziblen Darstellungen gehörenden Tensoren und Undoren sind jedoch nicht die allgemeinsten, sondern sie werden in der Anzahl ihrer Kennzahlen durch Symmetrie- und Spurbedingungen eingeschränkt.

Abschließend führen wir einige einfache Beispiele an[21]:

$${}^{6}_{4}D(1/2, 1/2, 1/2) \times {}^{6}_{4}D(1/2, 1/2, 1/2) = {}^{6}_{10}D(1, 1, 1) + {}^{6}_{6}D(1, 0, 0) \tag{79a}$$

$${}^{6}_{4}D(1/2, 1/2, 1/2) \times {}^{6}_{4}D(1/2, 1/2, -1/2) = {}^{6}_{15}D(1, 1, 0) + {}^{6}_{1}D(0, 0, 0) \tag{79b}$$

$${}^{6}_{6}D(1, 0, 0) \times {}^{6}_{6}D(1, 0, 0) = {}^{6}_{20}D(2, 0, 0) + {}^{6}_{15}D(1, 1, 0) + {}^{6}_{1}D(0, 0, 0). \tag{79c}$$

Abspaltung. Von Wichtigkeit ist der von Madhavarao und Mitarbb. einerseits, von Hönl und Boerner[22] andererseits an einem Spezialfall entdeckte Umstand, daß alle halbzahligen Darstellungen nach geeigneter Permutation eine Abspaltung von diracartigen Matrizen erlauben, derart, daß die Matrix der halbzahligen Darstellung ein gewöhnliches Kronecker-Produkt (kein Verschmelzungsprodukt) aus einer reduzierten

[21] Die beiden Möglichkeiten der Verschmelzung in Gl. (79a u. b) entsprechen der Wahl des doppelten Vorzeichens in Gl. (63).

[22] H. Hönl u. H. Boerner, Zur de Broglieschen Theorie der Elementarteilchen. Noch nicht publiziert. Hrn. Hönl danken wir herzlich für die Überlassung des Skriptums.

Matrix und einer diracartigen Matrix ist

$$\beta_{\mu\nu}^{(\text{halbzahlig})} = \hat{\beta}_{\mu\nu} \times \gamma_{\mu\nu}. \tag{80}$$

Für die $\hat{\beta}_{\mu\nu}$ gelten die neuen Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \{\hat{\beta}_{\mu\nu}\hat{\beta}_{\varrho\sigma}\} &= \hat{\beta}_{\mu\nu}\hat{\beta}_{\varrho\sigma} + \hat{\beta}_{\varrho\sigma}\hat{\beta}_{\mu\nu} = \hat{\beta}_{\mu\sigma} \\ &\text{für } \nu = \varrho \\ [\hat{\beta}_{\mu\nu}\hat{\beta}_{\varrho\sigma}] &= \hat{\beta}_{\mu\nu}\hat{\beta}_{\varrho\sigma} - \hat{\beta}_{\varrho\sigma}\hat{\beta}_{\mu\nu} = 0 \\ &\text{für } \nu \neq \varrho \end{aligned}\right\} \begin{matrix}\mu \neq \nu \\ \varrho \neq \varrho\end{matrix}. \tag{81}$$

Die Eigenwerte von $\hat{\beta}_{\mu\nu}$ bilden (von Vielfachheit abgesehen) die lückenlose Reihe r, r-2, r-4. ..... $-(r$-3), $-(r$-1). Die Division des Darstellungsgrades durch den Grad der abgespaltenen diracartigen Darstellung bringt auch praktische Vorteile. Aus den Eigenwerten folgt für alle Matrizen mit dem größten Eigenwert r eine minimale Identität, die charakteristische Gleichung

$$\hat{P}(\hat{\beta}_{\mu\nu}) \equiv (\hat{\beta}_{\mu\nu} - r)(\beta_{\mu\nu} - (r-2)) \ldots (\hat{\beta}_{\mu\nu} - (r+1)) = 0. \tag{82}$$

Für die Matrizen $\beta_{\mu\nu}$ besteht die umfassendere

$$P(\beta_{\mu\nu}) \equiv ((\beta_{\mu\nu})^2 - r^2)(\beta_{\mu\nu}{}^2 - (r-1)^2) \ldots ((\beta_{\mu\nu})^2 - 1/4) = 0 \quad \text{für halbzahlige } r; \tag{83}$$

$$P(\beta_{\mu\nu}) \equiv ((\beta_{\mu\nu})^2 - r^2)((\beta_{\mu\nu})^2 - (r-1)^2) \ldots ((\beta_{\mu\nu})^2 - 1)\,\beta_{\mu\nu} = 0 \quad \text{für ganzzahlige } r.$$

Es ist

$$P(\alpha) = \hat{P}(\alpha)\,\hat{P}(-\alpha). \tag{84}$$

Durch die charakteristischen Gleichungen lassen sich Funktionen und Polynome höheren Grades auf Polynome von kleinerem Grad als $2r+1$ bzw. $r+1/2$ zurückführen.

5. Spezielle Darstellungen und Wellengleichungen

Zum Schluß geben wir noch einige einfache Darstellungen explizit an. Spezielle Repräsentationen für ${}^{6}_{4}D\,(1/2, 1/2, 1/2)$ sind durch die bekannten Formen der Dirac-Matrizen $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$, und $\gamma_5 = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_3 \cdot \gamma_4$ bestimmt. Für ${}^{6}_{6}D\,(1,0,0)$, ${}^{6}_{15}D\,(1,1,0)$ und ${}^{6}_{10}D\,(1,1,1)$ erhält man brauchbare Repräsentationen ähnlich wie Kemmer[23].

Die Basismatrizen für ${}^{6}_{6}D\,(1,0,0)$ lauten:

$$\beta_1 = \begin{vmatrix} . & 1 & . & . & . & . \\ 1 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \beta_2 = \begin{vmatrix} . & . & 1 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ 1 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \beta_3 = \begin{vmatrix} . & . & . & 1 & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ 1 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \beta_4 = \begin{vmatrix} . & . & . & . & 1 & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ 1 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \beta_5 = \begin{vmatrix} . & . & . & . & . & 1 \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ 1 & . & . & . & . & . \end{vmatrix}.$$

Bezeichnet man die sechs Komponenten der Wellenfunktion der Reihe nach mit U, G_1 bis G_4 und iG, so folgen die Wellengleichungen aus Gl. (66). Es ist

$$\begin{aligned} &(1/i m_0 c)\, P_\mu\, G_\mu + (A_0' - A_2')\, U + A_1'\, G = 0, \\ &(1/i m_0 c)\, P_\mu\, U + A_0'\, G_\mu = 0, \\ &A_1'\, U - (A_0' - A_2')\, G = 0. \end{aligned} \tag{85}$$

Die sechste Gleichung ist trivial, G läßt sich algebraisch eliminieren. Die übrigen Gleichungen sind die bekannten für skalare Mesonen, die zur fünfkomponentigen Darstellung ${}^{5}_{5}D\,(1,0)$ gehören.

Für die zehnkomponentige Darstellung ${}^{5}_{10}D\,(1,1,1)$ stimmen die ersten vier Basismatrizen vollkommen mit denen der Kemmerschen Darstellung ${}^{5}_{10}D\,(1,1)$ überein. Man erhält als Basismatrizen für ${}^{6}_{10}D\,(1,1,1)$

$$\beta_1 = \begin{vmatrix} . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 1 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & 1 & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & 1 & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & 1 & . & . & . & . & . & . & . \\ . & 1 & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 1 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}, \quad \beta_2 = \begin{vmatrix} . & . & . & . & . & . & . & -1 & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & 1 & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & 1 & . & . \\ . & . & 1 & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ -1 & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 1 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{vmatrix},$$

[23] N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **173**, 91 [1939].

$$\beta_3 = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \quad \beta_4 = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \quad \beta_5 = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}.$$

Die Wellenfunktion besteht aus einem Vierervektor U_μ und einem Sechservektor $G_{\mu\nu}$. Das Glied $-i\,A_1'\,\beta_5$ in der Wellengleichung (66) bewirkt, daß neben dem Tensor $G_{\mu\nu}$ auch der duale Tensor $\widetilde{G}_{\mu\nu}$ vorkommt. Wir erhalten

$$\begin{aligned} &(1/i m_0 c)\, P_\mu\, G_{\mu\nu} + A_0'\, U_\nu = 0, \\ &(1/i m_0 c)\,(P_\mu\, U_\nu - P_\nu\, U_\mu) + (A_0' - A_2')\, G_{\mu\nu} \\ &\qquad - i\,A_1'\,\widetilde{G}_{\mu\nu} = 0. \end{aligned} \tag{86}$$

Die Matrizen der fünfzehnkomponentigen Darstellung ${}^{6}_{15}D\,(1,1,0)$ werden nicht mehr explizit angeschrieben. Die Wellenfunktion enthält neben dem Sechser- und Vierervektor $G_{\mu\nu}$ und U_μ einen weiteren Vierervektor iG_λ und den Skalar iU. Die Wellengleichungen lauten in diesem Fall

$$\begin{aligned} &(1/i m_0 c)\, P_\mu\, G_\mu + A_0'\, U = 0, \\ &(1/i m_0 c)\,(P_\mu\, U_\nu - P_\nu\, U_\mu) + A_0'\, G_{\mu\nu} = 0, \\ &(1/i m_0 c)\, P_\mu\, U + (A_0' - A_2')\, G_\mu - A_1'\, U_\mu = 0, \\ &(1/i m_0 c)\, P_\nu\, G_{\mu\nu} + (A_0' - A_2')\, U_\mu + A_1'\, G_\mu = 0. \end{aligned} \tag{87}$$

Es entstehen also skalares und vektorielles Mesonenfeld nebeneinander. Wenn $A_1' = 0$ ist, zerfällt das Gleichungssystem in ${}^{5}_{10}D\,(1,1)$ und ${}^{5}_{5}D\,(1,0)$ entsprechende Systeme. Wir erhalten also eine kombinierte Wellengleichung, ähnlich der von Møller und Rosenfeld (vgl. Anm. 20) mit einem Kopplungsglied.

Die Darstellungen mit halbzahligen Eigenwerten erhält man ähnlich wie Hönl und Boerner[22]. Es lauten die Basismatrizen für ${}^{6}_{20}D\,(3/2, 1/2, 1/2)$

$$2\cdot\beta_1 = \begin{vmatrix} 3 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{vmatrix} \times \gamma_1, \quad 2\cdot\beta_2 = \begin{vmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 2 & 3 & 2 & 2 & 2 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{vmatrix} \times \gamma_2,$$

$$2\cdot\beta_3 = \begin{vmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 2 & 2 & 3 & 2 & 2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{vmatrix} \times \gamma_3, \quad 2\cdot\beta_4 = \begin{vmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ 2 & 2 & 2 & -1 & 2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{vmatrix} \times \gamma_4, \quad 2\cdot\beta_5 = \begin{vmatrix} -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ 2 & 2 & 2 & 2 & 3 \end{vmatrix} \times \gamma_5.$$

Vor Aufstellung der Wellengleichung ist eine Transformation

$$\bar{\beta}_\alpha = \mathfrak{T}\,\beta_\alpha\,\mathfrak{T}^{-1}$$

zweckmäßig mit

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}^{-1} = \begin{vmatrix} \gamma_1 & & & & \\ & \gamma_2 & & & \\ & & \gamma_3 & & \\ & & & \gamma_4 & \\ & & & & \gamma_5 \end{vmatrix}. \tag{88}$$

Sie liefert im vorliegenden Fall Wellengleichungen vom Vektor-Undorcharakter. Mit dem Ansatz

$$G(-i\,\beta_5) = A_0'' - i\,A_1''\,\beta_5 - A_2''\,\beta_5^2 + i\,A_3''\,\beta_5^3$$

ist

$$\begin{aligned} &\left\{\frac{1}{i m_0 c}\, P_r\, \gamma_r + 2\left(A_0'' - \frac{A_2''}{4} - i\left(\frac{A_1''}{2} - \frac{A_3''}{8}\right)\gamma_5\right)\right\}\psi_\mu \\ &\qquad = -\frac{2}{i m_0 c}\, P_\mu\,(\gamma_r\,\psi_r + \gamma_5\,\psi_5), \end{aligned} \tag{89}$$

$$\begin{aligned} &\left\{\frac{1}{i m_0 c}\, P_r\, \gamma_r + 2\left(A_0'' - \frac{5}{4}\, A_2'' \right.\right. \\ &\qquad \left.\left. - i\left(\frac{A_1''}{2} - \frac{13}{8}\, A_3''\right)\gamma_5\right)\right\}\psi_5 \\ &\qquad = 2\left(\frac{A_2''}{4}\,\gamma_5 - i\left(\frac{A_1''}{2} - \frac{7}{8}\, A_3''\right)\right)\left(\gamma_r\,\psi_r + \gamma_5\,\psi_5\right). \end{aligned} \tag{89}$$

Wenn allein A_0'' von Null verschieden ist, verschwindet die rechte Seite der fünften Gleichung, so daß ψ_5 einer Wellengleichung vom Typ der Diracschen genügt. Wählt man speziell $\psi_5 = 0$, so geben die übrigen vier Wellengleichungen ein einfaches Gleichungssystem zur Darstellung ${}^{5}D\,(3/2, 1/2)$ (vgl. Tab. 3), die von Madhavarao und Bhabha mit dem Proton in Verbindung gebracht wird.

Strebt man auch für die ${}^{6}_{36}D\,(3/2, 3/2, 1/2)$ und ${}^{6}_{20}D\,(3/2, 3/2, 3/2)$ tensoriellen Charakter der Wellengleichungen an, so ist es sehr unzweckmäßig, die entsprechenden Darstellungen durch rigoroses Ausredu-

zieren zu gewinnen. Man kann statt dessen die überzähligen Komponenten durch algebraische Nebenbedingungen beseitigen.

Seien ψ_μ ein Vierervektor und $\psi_{\mu\nu}$ ein Sechser-Tensor mit Undor-Komponenten, so liefert das System

$$\frac{1}{i m_0 c}(P_r \gamma_r + A_0'' - A_2'' - i(A_1'' - A_3'')\gamma_5)\psi_\lambda + 2\cdot\frac{1}{i m_0 c} P_r \psi_{r\lambda} = 0, \quad (90)$$

$$\frac{1}{i m_0 c}(P_r \gamma_r + A_0'' - 5A_2'' - i(A_1'' - 13A_3'')\gamma_5)\psi_{\lambda\mu} + 2\cdot\frac{1}{i m_0 c}(P_\lambda \psi_\mu - P_\mu \psi_\lambda) \pm 2(A_2'' \gamma_5 - i(A_1'' - 7A_3''))\tilde{\psi}_{\lambda\mu} = 0$$

mit dem +-Zeichen und der Nebenbedingung

$$\gamma_\mu \psi_\mu + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0 \quad (91)$$

genau die zur irreduziblen Darstellung ${}^6_{36}D(3/2, 3/2, 1/2)$ gehörende Wellengleichung.

Die zu ${}^6_{20}D(3/2, 3/2, 3/2)$ gehörende Wellengleichung erhält man, wenn man in (89) das −-Zeichen wählt und die fünf Nebenbedingungen

$$\psi_\alpha + \gamma_\mu \psi_{\alpha\mu} = 0, \qquad \gamma_\mu \psi_\mu + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0 \quad (92)$$

fordert.

Die *Ausreduktion durch Einführung von Nebenbedingungen* ist auch bei Darstellungen von höherem Spin vorteilhaft.

Über elektrische Neutralität und Bezugssystem

Von Hans Fetz*

(Z. Naturforschg. 4a, 623—627 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Es wird die Frage diskutiert, was unter elektrischer Neutralität zu verstehen ist, wenn sich positive und negative Ladung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit relativ zum Bezugssystem bewegen. Es wird vorgeschlagen, in diesem Falle zur Definition der elektrischen Neutralität gleiche Ruhdichten für die positive und negative Ladung zugrunde zu legen.

In den folgenden kurzen Ausführungen soll der Begriff der elektrischen Neutralität genauer untersucht werden. Das erscheint zunächst merkwürdig und vor allem überflüssig, denn die Gleichung $q_+ = q_-$ scheint alles auszudrücken, was über diesen Begriff zu sagen ist. Ein Körper oder ein Raumgebiet würde also dann elektrisch neutral sein, wenn sich in der Volumeneinheit eine gleich große negative und positive Ladung befindet. Dieser Auffassung ist vorbehaltlos zuzustimmen, wenn der betreffende Körper relativ zum Beobachter ruht, oder sich als Ganzes (einschl. seiner sämtlichen Elektronen) mit einer einheitlichen Geschwindigkeit relativ zum Beobachter bewegt.

In einigen sehr wichtigen Fällen, z. B. beim stromdurchflossenen Metall und beim Gasentladungsplasma, liegen die Verhältnisse insofern wesentlich anders, als die Relativgeschwindigkeit zwischen Ladung und Beobachter nicht mehr einheitlich für beide Trägersorten, sondern unter Umständen sehr verschieden ist. In diesem Falle erscheint die Frage nach der Neutralität keineswegs mehr trivial. Ist nämlich die Bedingung $q_+ = q_-$ zufällig für ein ganz bestimmtes Bezugssystem erfüllt, so ist wegen der Lorentz-Kontraktion $q_+ \neq q_-$ für jedes andere dazu bewegte Bezugssystem, und es erhebt sich die wichtige Frage: was heißt „elektrisch neutral", wenn die Relativgeschwindigkeit der beiden Ladungssorten ungleich ist[1].

Überlegen wir einige Folgerungen, die sich ergeben, wenn wir zunächst die Gegebenheit der Lorentz-Kontraktion einfach ignorieren und ohne Rücksicht auf das Bezugssystem die Neutralität durch die Gleichung $q_+ = q_-$ postulieren. Betrachten wir ein stromdurchflossenes Metall und stellen wir uns auf den Standpunkt des ruhenden Ionengitters. Es ist dann lediglich die magnetische Lorentz-Kraft auf die bewegten Elektronen in Ansatz zu bringen. Diese Kraftwirkung besteht darin, daß die Elektronen senkrecht zur Be-

* Würzburg, Röntgen-Ring 8.

[1] Vgl. M. v. Laue, Relativitätstheorie S. 166.

zieren zu gewinnen. Man kann statt dessen die überzähligen Komponenten durch algebraische Nebenbedingungen beseitigen.

Seien ψ_μ ein Vierervektor und $\psi_{\mu\nu}$ ein Sechser-Tensor mit Undor-Komponenten, so liefert das System

$$\frac{1}{i m_0 c}(P_r \gamma_r + A_0'' - A_2'' - i(A_1'' - A_3'')\gamma_5)\psi_\lambda + 2\cdot\frac{1}{i m_0 c} P_r \psi_{r\lambda} = 0, \quad (90)$$

$$\frac{1}{i m_0 c}(P_r \gamma_r + A_0'' - 5A_2'' - i(A_1'' - 13A_3'')\gamma_5)\psi_{\lambda\mu} + 2\cdot\frac{1}{i m_0 c}(P_\lambda \psi_\mu - P_\mu \psi_\lambda) \pm 2(A_2'' \gamma_5 - i(A_1'' - 7A_3''))\tilde{\psi}_{\lambda\mu} = 0$$

mit dem +-Zeichen und der Nebenbedingung

$$\gamma_\mu \psi_\mu + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0 \quad (91)$$

genau die zur irreduziblen Darstellung ${}^6_{36}D(3/2, 3/2, 1/2)$ gehörende Wellengleichung.

Die zu ${}^6_{20}D(3/2, 3/2, 3/2)$ gehörende Wellengleichung erhält man, wenn man in (89) das −-Zeichen wählt und die fünf Nebenbedingungen

$$\psi_\alpha + \gamma_\mu \psi_{\alpha\mu} = 0, \qquad \gamma_\mu \psi_\mu + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0 \quad (92)$$

fordert.

Die *Ausreduktion durch Einführung von Nebenbedingungen* ist auch bei Darstellungen von höherem Spin vorteilhaft.

Über elektrische Neutralität und Bezugssystem

Von Hans Fetz*

(Z. Naturforschg. 4a, 623—627 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Es wird die Frage diskutiert, was unter elektrischer Neutralität zu verstehen ist, wenn sich positive und negative Ladung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit relativ zum Bezugssystem bewegen. Es wird vorgeschlagen, in diesem Falle zur Definition der elektrischen Neutralität gleiche Ruhdichten für die positive und negative Ladung zugrunde zu legen.

In den folgenden kurzen Ausführungen soll der Begriff der elektrischen Neutralität genauer untersucht werden. Das erscheint zunächst merkwürdig und vor allem überflüssig, denn die Gleichung $q_+ = q_-$ scheint alles auszudrücken, was über diesen Begriff zu sagen ist. Ein Körper oder ein Raumgebiet würde also dann elektrisch neutral sein, wenn sich in der Volumeneinheit eine gleich große negative und positive Ladung befindet. Dieser Auffassung ist vorbehaltlos zuzustimmen, wenn der betreffende Körper relativ zum Beobachter ruht, oder sich als Ganzes (einschl. seiner sämtlichen Elektronen) mit einer einheitlichen Geschwindigkeit relativ zum Beobachter bewegt.

In einigen sehr wichtigen Fällen, z. B. beim stromdurchflossenen Metall und beim Gasentladungsplasma, liegen die Verhältnisse insofern wesentlich anders, als die Relativgeschwindigkeit zwischen Ladung und Beobachter nicht mehr einheitlich für beide Trägersorten, sondern unter Umständen sehr verschieden ist. In diesem Falle erscheint die Frage nach der Neutralität keineswegs mehr trivial. Ist nämlich die Bedingung $q_+ = q_-$ zufällig für ein ganz bestimmtes Bezugssystem erfüllt, so ist wegen der Lorentz-Kontraktion $q_+ \neq q_-$ für jedes andere dazu bewegte Bezugssystem, und es erhebt sich die wichtige Frage: was heißt „elektrisch neutral", wenn die Relativgeschwindigkeit der beiden Ladungssorten ungleich ist[1].

Überlegen wir einige Folgerungen, die sich ergeben, wenn wir zunächst die Gegebenheit der Lorentz-Kontraktion einfach ignorieren und ohne Rücksicht auf das Bezugssystem die Neutralität durch die Gleichung $q_+ = q_-$ postulieren. Betrachten wir ein stromdurchflossenes Metall und stellen wir uns auf den Standpunkt des ruhenden Ionengitters. Es ist dann lediglich die magnetische Lorentz-Kraft auf die bewegten Elektronen in Ansatz zu bringen. Diese Kraftwirkung besteht darin, daß die Elektronen senkrecht zur Be-

* Würzburg, Röntgen-Ring 8.

[1] Vgl. M. v. Laue, Relativitätstheorie S. 166.

wegungsrichtung auf die Drahtachse zu getrieben werden. Die stehenbleibende positive Ionenladung erzeugt sekundär ein elektrisches Feld im Innern des Drahtes, welches sich schließlich hinsichtlich der Kraftwirkung ins Gleichgewicht mit der Lorentz-Kraft setzt. Es kommt also zu einer gewissen Verschiebung der beweglichen Elektronen in radialer Richtung und zur Ausbildung einer kleinen elektrischen Feldstärke. Daß sich diese wegen ihres geringen Betrages der Beobachtung entzieht, ist ohne Belang. Wechselt man jedoch probehalber das Bezugssystem und denkt sich mit den Elektronen bewegt, so daß nun der ruhende Ionenblock eine Relativgeschwindigkeit erhält, so wird die bewegte Ionenladung Angriffspunkt der Lorentz-Kraft. Verglichen mit den Gitterkräften ist die Lorentz-Kraft völlig bedeutungslos; es kommt also zu keiner Verschiebung der positiven Ladung und erst recht nicht zu einer solchen für die negative Ladung. Wir sehen, die Außerbetrachtlassung der Lorentz-Kontraktion führt also zu einem Ergebnis, welches nicht unabhängig vom Bezugssystem wäre und deshalb dem Relativitätsprinzip in eklatanter Weise widerspricht. Im Falle des Gasentladungsplasmas ist die Schwierigkeit etwas geringer, da wenigstens wegen der Beweglichkeit der Ionen in beiden betrachteten Bezugssystemen eine gewisse Ladungskonzentration im Zentrum der Strömung zustande kommt. Unbefriedigend bleibt aber auch hier, daß die Lorentz-Kraft einmal an den Elektronen, das andere Mal an den Ionen angreift, und der jeweilige andere Ladungspartner sekundär durch Raumladungskoppelung nachgezogen werden muß.

Es wird daher vorgeschlagen, den Begriff der elektrischen Neutralität einer Revision zu unterziehen und einen Körper oder ein Raumelement dann als neutral zu bezeichnen, wenn die *Ruhdichten* der beiden Ladungssorten gleich groß sind. Bewegen sich die beiden Trägersorten relativ zum Beobachter mit einer dem Betrag nach verschiedenen Geschwindigkeit, so lautet die Neutralitätsbedingung, relativistisch gedeutet,

$$q_+ \sqrt{1-\left(\frac{v_+}{c_0}\right)^2} = q_- \sqrt{1-\left(\frac{v_-}{c_0}\right)^2} = q_{\text{ruh}}\left[\frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^3}\right].$$

Das hat die Konsequenz, daß man stets außer der magnetischen Lorentz-Kraft eine elektrische Kraft, welche auf beide Trägersorten wirkt, in Ansatz zu bringen hat. Bezeichnen wir mit E_0 die radiale Ruhfeldstärke einer Trägersorte allein, und nehmen wir zunächst an, daß die Ionen ruhen, so erhalten wir für die nur auf die bewegten Elektronen wirksame Lorentz-Kraft K_m und für die auf beide Trägersorten wirksame elektrische Kraft K_e folgende Ausdrücke:

$$K_m = e\, v\, B_\varphi \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = e\, E_0 \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}};$$

$$K_e = e\, E_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right).$$

Für die Elektronen ergibt sich als resultierende Kraftwirkung in Richtung auf die Drahtachse:

$$K_m - K_e = e\, E_0 (1 - \sqrt{1-\beta^2}),$$

solange $v \ll c_0$

$$K_m - K_e = e\, E_0 (\beta^2/2).$$

Die resultierende Kraft auf die Elektronen ist also gerade halb so groß wie die Lorentz-Kraft allein.

Auf die ruhenden Ionen wirkt nur die elektrische Kraft ebenfalls in Richtung auf die Drahtachse

$$K_e = e\, E_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right),$$

und solange $v \ll c_0$

$$K_e = e\, E_0 (\beta^2/2).$$

Verallgemeinern wir auf ein beliebig bewegtes Bezugssystem, so sehen wir sofort, daß dann relativistisch alles in bester Ordnung ist. Richtung und Betrag der Kraftwirkung auf beide Trägersorten wird unabhängig vom gewählten Bezugssystem und, solange v nicht vergleichbar mit der Lichtgeschwindigkeit c_0 ist, ergibt sich sogar die Größe der Kraft für beide Trägersorten gleich groß. Lediglich der magnetische und elektrische Anteil ist von Fall zu Fall verschieden.

Spezialfälle ergeben sich:

1. wenn eine der beiden Trägersorten im Bezugssystem ruht (wie weiter oben betrachtet), weil sich dann für die ruhende Trägersorte nur eine elektrische Kraftwirkung ergibt;
2. wenn sich beide Trägersorten mit entgegengesetzt gerichteter, aber dem Betrag nach mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, weil dann

die elektrische Kraft für beide Trägersorten verschwindet und nur die magnetische Lorentz-Kraft wirksam bleibt.

In der Langmuirschen Sonde hat man ein geeignetes Mittel, in einem Gasentladungsplasma die Dichteverteilung zu untersuchen. Es ist also nur eine Frage der experimentellen Technik, ob es möglich ist, die Entladungsbedingungen so zu wählen, daß die soeben besprochenen Effekte meßtechnisch erfaßbar werden. Daß dies möglich ist, soll in der folgenden Abhandlung gezeigt werden. Beim metallischen Zustand liegen die Verhältnisse für den Nachweis der analogen Effekte wesentlich ungünstiger. Es besteht hier kaum eine Möglichkeit, die Trägerdichten unmittelbar zu bestimmen, man ist also hier auf den Nachweis der elektrischen Feldstärke angewiesen. Die geringe Beweglichkeit der Elektronen im festen Körper bedingt vor allem eine sehr kleine gerichtete Geschwindigkeit.

Relativistische Erweiterung der Theorie der positiven Säule

Von Hans Fetz*

(Z. Naturforschg. **4a**, 627—631 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Die Verteilung der Ladungsdichte in einer positiven Säule ist nach der Schottkyschen Theorie nach einer Bessel-Funktion 0. Ordnung über den Querschnitt verteilt. In einer früheren Arbeit[1] wurde darauf aufmerksam gemacht, daß sich unter gewissen Bedingungen, insbesondere bei großen Stromstärken und kleinen Gasdrucken, starke Abweichungen gegenüber der Schottkyschen Theorie ergeben. Im folgenden wird gezeigt, daß diese Abweichungen auf der Vernachlässigung relativistischer Effekte beruhen. Es ergibt sich, daß die Schottkysche Theorie im wesentlichen beibehalten werden kann und lediglich durch Erweiterung der Ansätze befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielt wird.

Im allgemeinen erwartet man relativistische Effekte immer nur dann, wenn man es mit Geschwindigkeiten zu tun hat, welche der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar sind. Daß man sich auf diese Regel keineswegs absolut verlassen darf, soll im folgenden gezeigt werden. Es ist dabei von einer Gasentladung die Rede, bei der die größten vorkommenden Geschwindigkeiten nur knapp ($^1/_{1000}$) c_0 sind; trotzdem lassen sich die Effekte ohne Schwierigkeiten experimentell nachweisen. Sie äußern sich in einer charakteristischen Veränderung der Verteilung der Trägerdichte in einer positiven Säule (Diffusionssäule nach Schottky), sobald man Gasdruck und Gesamtstromstärke in geeigneter Weise wählt. Unter den üblicherweise herrschenden Bedingungen hinsichtlich Stromstärke und Gasdruck spielen die relativistischen Effekte keine Rolle; für die zylindrische Säule gilt das bekannte, von Schottky abgeleitete Gesetz für die radiale Verteilung der Ladungsträgerdichte

$$n = n_0 \cdot J_0 (r \sqrt{z}/D_a)$$

(z Ionisierungskonstante. D_a ambipolarer Diffusionskoeffizient).

Die Dichte ist also nach einer Bessel-Funktion 0. Ordnung verteilt, mit einem Maximum in der Achse und einem stetigen Abfall nach der Wand, wobei die Wanddichte n_w häufig nahezu $= 0$ gesetzt werden kann. Die Zahl der positiven und negativen Ladungsträger ist nach Voraussetzung mit sehr großer Annäherung gleich groß. In der Säule herrscht in axialer Richtung eine sehr kleine elektrische Feldstärke (einige $^1/_{10}$ Volt/cm), welche für den Stromtransport und für die Energiebilanz der Säule wesentlich ist. Aber auch in radialer Richtung hat man eine kleine elektrische Feldstärke von ähnlicher Größe anzunehmen. Sie bewirkt, daß die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Trägersorten aneinander angeglichen wird. Die schneller diffundierenden Elektronen werden in ihrem Bestreben, an die Wand zu gelangen, gebremst, während die meist wesentlich langsamer diffundierenden Ionen durch diese radiale Feldstärke beschleunigt werden. Im Endeffekt diffundieren gleich viele Elektronen und Ionen aus den zentralen Gebieten der Säule, wo sie bevorzugt erzeugt werden, zur Wand ab.

* Würzburg, Röntgen-Ring 8.

[1] H. Fetz, Ann. Physik **1941**, 579.

die elektrische Kraft für beide Trägersorten verschwindet und nur die magnetische Lorentz-Kraft wirksam bleibt.

In der Langmuirschen Sonde hat man ein geeignetes Mittel, in einem Gasentladungsplasma die Dichteverteilung zu untersuchen. Es ist also nur eine Frage der experimentellen Technik, ob es möglich ist, die Entladungsbedingungen so zu wählen, daß die soeben besprochenen Effekte meßtechnisch erfaßbar werden. Daß dies möglich ist, soll in der folgenden Abhandlung gezeigt werden. Beim metallischen Zustand liegen die Verhältnisse für den Nachweis der analogen Effekte wesentlich ungünstiger. Es besteht hier kaum eine Möglichkeit, die Trägerdichten unmittelbar zu bestimmen, man ist also hier auf den Nachweis der elektrischen Feldstärke angewiesen. Die geringe Beweglichkeit der Elektronen im festen Körper bedingt vor allem eine sehr kleine gerichtete Geschwindigkeit.

Relativistische Erweiterung der Theorie der positiven Säule

Von Hans Fetz*

(Z. Naturforschg. **4a**, 627—631 [1949]; eingegangen am 13. April 1949)

Die Verteilung der Ladungsdichte in einer positiven Säule ist nach der Schottkyschen Theorie nach einer Bessel-Funktion 0. Ordnung über den Querschnitt verteilt. In einer früheren Arbeit[1] wurde darauf aufmerksam gemacht, daß sich unter gewissen Bedingungen, insbesondere bei großen Stromstärken und kleinen Gasdrucken, starke Abweichungen gegenüber der Schottkyschen Theorie ergeben. Im folgenden wird gezeigt, daß diese Abweichungen auf der Vernachlässigung relativistischer Effekte beruhen. Es ergibt sich, daß die Schottkysche Theorie im wesentlichen beibehalten werden kann und lediglich durch Erweiterung der Ansätze befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielt wird.

Im allgemeinen erwartet man relativistische Effekte immer nur dann, wenn man es mit Geschwindigkeiten zu tun hat, welche der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar sind. Daß man sich auf diese Regel keineswegs absolut verlassen darf, soll im folgenden gezeigt werden. Es ist dabei von einer Gasentladung die Rede, bei der die größten vorkommenden Geschwindigkeiten nur knapp ($^1/_{1000}$) c_0 sind; trotzdem lassen sich die Effekte ohne Schwierigkeiten experimentell nachweisen. Sie äußern sich in einer charakteristischen Veränderung der Verteilung der Trägerdichte in einer positiven Säule (Diffusionssäule nach Schottky), sobald man Gasdruck und Gesamtstromstärke in geeigneter Weise wählt. Unter den üblicherweise herrschenden Bedingungen hinsichtlich Stromstärke und Gasdruck spielen die relativistischen Effekte keine Rolle; für die zylindrische Säule gilt das bekannte, von Schottky abgeleitete Gesetz für die radiale Verteilung der Ladungsträgerdichte

$$n = n_0 \cdot J_0 (r \sqrt{z/D_a})$$

(z Ionisierungskonstante. D_a ambipolarer Diffusionskoeffizient).

Die Dichte ist also nach einer Bessel-Funktion 0. Ordnung verteilt, mit einem Maximum in der Achse und einem stetigen Abfall nach der Wand, wobei die Wanddichte n_w häufig nahezu $= 0$ gesetzt werden kann. Die Zahl der positiven und negativen Ladungsträger ist nach Voraussetzung mit sehr großer Annäherung gleich groß. In der Säule herrscht in axialer Richtung eine sehr kleine elektrische Feldstärke (einige $^1/_{10}$ Volt/cm), welche für den Stromtransport und für die Energiebilanz der Säule wesentlich ist. Aber auch in radialer Richtung hat man eine kleine elektrische Feldstärke von ähnlicher Größe anzunehmen. Sie bewirkt, daß die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Trägersorten aneinander angeglichen wird. Die schneller diffundierenden Elektronen werden in ihrem Bestreben, an die Wand zu gelangen, gebremst, während die meist wesentlich langsamer diffundierenden Ionen durch diese radiale Feldstärke beschleunigt werden. Im Endeffekt diffundieren gleich viele Elektronen und Ionen aus den zentralen Gebieten der Säule, wo sie bevorzugt erzeugt werden, zur Wand ab.

* Würzburg, Röntgen-Ring 8.

[1] H. Fetz, Ann. Physik **1941**, 579.

Es wurde nun die Schottkysche Theorie unter Bedingungen geprüft, welche von den normalerweise gegebenen erheblich abwichen[1]. Das zylindrische Versuchsgefäß von 20 cm Durchmesser war völlig wassergekühlt und konnte mit Stromstärken bis zu 100 A betrieben werden. Als Gasfüllung diente Hg-Dampf, dessen Druck durch die Temperatur des Kühlwassers bestimmt war, und dessen Kleinstwert etwa $1—2 \cdot 10^{-3}$ Torr betrug. Die Dichteverteilung wurde mit einer radial verschiebbaren Langmuirschen Sonde gemessen. (Nähere Einzelheiten entnehme man aus der angegebenen früheren Arbeit[1].) An Hand der Abb. 1 kann man nun verfolgen, wie mit zunehmender Stromstärke eine immer deutlicher werdende Diskrepanz gegenüber der Schottkyschen Lösung zutage tritt. Die bei den höheren Stromstärken gemessenen Verteilungsfunktionen sind alles andere als Bessel-Kurven 0. Ordnung; sie weisen als besonders charakteristisches Merkmal konkav eingedrückte Flanken auf. Dieser Befund ist besonders ausgeprägt bei den kleinsten Dampfdrucken.

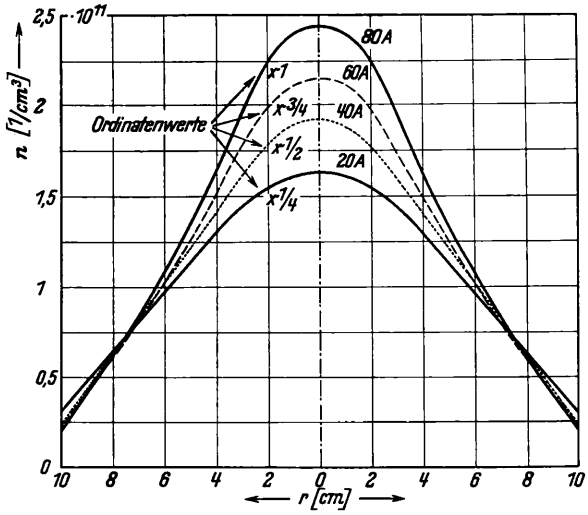


Abb. 1. Verteilung der Trägerdichte in der positiven Säule eines Hg-Bogens für verschiedene Stromstärken. Dampfdruck $p = 2 \cdot 10^{-3}$ Torr.

1. Einführung der relativistischen Zusatzkraft

Die Abweichungen von der Schottkyschen Theorie werden größer mit wachsender Stromstärke und abnehmendem Gasdruck (zunehmender Beweglichkeit der Elektronen). Das bestärkt die Vermutung, daß die von Schottky vernachlässigte Lorentz-Kraft bei den gewählten Versuchsbedingungen anfängt, sich bemerkbar zu machen. Sobald wir jedoch die „relativistische" Lorentz-Kraft berücksichtigen, ist es am Platze, im Interesse einer relativistisch einwandfreien (bezugssystemunabhängigen) Darstellung von der üblichen Neutralitätsbedingung $n_+ = n_-$ abzugehen und die elektrische Neutralität der Säule durch gleiche Ruhdichten zu charakterisieren. Wählen wir das Bezugssystem, wie es hier zweckmäßig ist, so, daß die Ionen ruhen und die Elektronen sich mit der Geschwindigkeit v in axialer Richtung bewegen, so erscheint die Elektronendichte infolge der Lorentz-Kontraktion erhöht. Die elektrostatische Wirkung der beiden Trägersorten hebt sich also im gewählten Bezugssystem nicht mehr völlig auf. Zu der bereits eingangs erwähnten kleinen axialen und radialen Feldstärke kommt eine weitere elektrische Kraft hinzu, deren Betrag jedoch von der Wahl des Bezugssystems abhängt. Beschreiben wir die elektrostatische Kraftwirkung, die von den Elektronen und Ionen jeweils *allein* ausgeht, durch die beiden ortsabhängigen Feldstärkevektoren $\mathfrak{E}_-$ und $\mathfrak{E}_+$, so besteht auf Grund der revidierten Neutralitätsbedingung zwischen den radialen Komponenten dieser beiden Größen die Gleichung:

$$-E_- = \frac{E_+}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \beta = \frac{v}{c_0}.$$

Auf die ruhend gedachten Ionen resultiert also eine Kraftwirkung in Richtung auf die Zylinderachse vom Betrag:

$$K^*_{\mathrm{Jon}} = e E_+ \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) \sim e E_+ \frac{\beta^2}{2}.$$

Betrachten wir nun ein Elektron, so wirkt auf dieses, beurteilt von dem mit den Ionen ruhenden Beobachter, eine ebenso große elektrostatische Kraft, aber nicht in Richtung zur Achse, sondern in Richtung zur Wand. Da sich die Elektronen bewegen, kommt dazu noch eine magnetische Kraftwirkung (die sog. Lorentz-Kraft) vom Betrag

$$e r B \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = e E_+ \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Diese magnetische Kraft ist ebenfalls radial gerichtet, und zwar auf die Achse zu. Fassen wir

nun für die Elektronen die elektrische und magnetische Kraftwirkung zusammen, so ergibt sich:

$$K^*_{\text{Elektron}} = e E_+ (1 - \sqrt{1 - \beta^2}) \sim e E_+ \frac{\beta^2}{2}.$$

Da wir in allen praktisch vorkommenden Fällen $v \ll c_0$ annehmen können, ergibt also die relativistische Behandlung der positiven Säule sowohl für die Elektronen als auch für die Ionen eine Kraft von gleicher Größe und Richtung, welche bestrebt ist, die Trägerdichte im Zentrum der Säule zu vergrößern und in den wandnahen Gebieten zu verkleinern. Für die Ionen ist diese Kraftwirkung rein elektrischer Natur, während sie für die Elektronen durch Überlagerung einer elektrischen und einer magnetischen Kraft gedeutet werden kann, wobei der magnetische Anteil überwiegt.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß sich in Richtung der Z-Achse keine zusätzliche Kraftwirkung ergibt. In der Z-Richtung heben sich also auch bei der relativistischen Rechnung E_+ und E_- vollständig auf (die gewöhnliche Längsfeldstärke des Bogens außer acht gelassen). Nun erhebt sich die Frage: Ist in Anbetracht des geringen Betrages von v (etwa $0{,}16 \cdot 10^8$ cm sec^{-1}) die Zusatzkraft so groß, daß sie sich experimentell überhaupt bemerkbar machen kann?

2. Einfluß der Zusatzkraft auf die Dichteverteilung

Allen folgenden Überlegungen sei die gemessene Dichteverteilung für $I = 80$ A Gesamtstrom der Abb. 1 zugrunde gelegt. Man kann ohne Bedenken annehmen, daß die gerichtete Elektronenstromdichte $i = n e v$ genau so verteilt ist wie die Trägerdichte; wir rechnen also mit einer einheitlichen gerichteten Geschwindigkeit v der Elektronen an jeder Stelle des Querschnittes. Da man ferner den Beitrag der Hg-Ionen am Stromtransport wegen ihrer großen Masse vernachlässigen kann, erhält man durch Integration von i über den Querschnitt den Gesamtstrom $I = \int n e v \, df$. Daraus ergibt sich empirisch unter Zugrundelegung der gemessenen Dichtekurve $v = 0{,}16 \cdot 10^8$ [cm sec^{-1}]. Die radiale Verteilung von E_+ errechnet sich ebenfalls ohne grundsätzliche Schwierigkeiten aus der gemessenen Dichteverteilung mit Hilfe der Raumladungsgleichung. Da die Säule in der Z-Richtung beliebig ausgedehnt sein kann, ist dabei nur eine r-Komponente von $\mathfrak{E}_+$ in Ansatz zu bringen. Zahlenmäßig erreicht E_+ unter den gegebenen Bedingungen beträchtliche Werte, wie man in Abb. 2 ablesen kann. Aus den nun bekannten Werten für v und E_+ folgt sofort die Zusatzkraft K^*. Zweckmäßigerweise drücken wir sie durch eine elektrische Feldstärke aus, indem wir setzen $E^* = K^*/e$. Die Zahlenwerte für E^* können ebenfalls aus Abb. 2 entnommen werden.

Erfreulicherweise läßt sich E^* ohne Schwierigkeiten in die Schottkysche Theorie der positiven Säule einbauen. Die bekannten Gleichungen, welche die ambipolare Diffusion der beiden

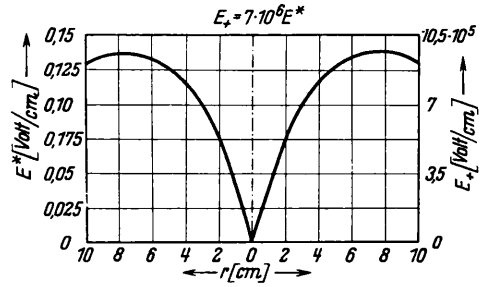


Abb. 2. Verlauf von E^* und E_+ in Abhängigkeit von r.

Trägerarten beschreiben, sind jeweils um ein Glied zu erweitern und lauten dann

$$w_+ = -\frac{D_+}{n_+}\left(\frac{dn}{dr}\right)_+ + b_+ E - b_+ E^*,$$

$$w_- = -\frac{D_-}{n_-}\left(\frac{dn}{dr}\right)_- - b_- E - b_- E^*.$$

D_+ und D_- sind die beiden Diffusionskoeffizienten, b_+ und b_- die Beweglichkeiten und E die von Schottky bereits eingeführte radiale Feldstärke, welche sich gerade so groß einstellt, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen und Ionen w_- und w_+ nach der Wand hin einander angleichen. Unsere Zusatzfeldstärke E^* geht auf Grund obiger Überlegungen mit gleichem Vorzeichen in beide Gleichungen ein. Setzt man nun $w_+ = w_-$, $n_+ = n_-$[2] und $(dn/dr)_+ = (dn/dr)_-$, eliminiert man ferner E, so erhält man für die gemeinsame Wanderungsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$w = -\frac{dn}{dr}\,\frac{D_+ b_- + D_- b_+}{b_+ + b_-}\,\frac{1}{n} - 2E^*\,\frac{b_+ b_-}{b_+ + b_-}.$$

[2] n_+ und n_- sind natürlich nur nahezu gleich, sie unterscheiden sich um weniger als 10^{-6} ihres Betrages.

Für $(D_+ b_- + D_- b_+)/(b_+ + b_-)$ führt Schottky den ambipolaren Diffusionskoeffizienten D_a ein. In unserem Falle, wo $D_+ \ll D_-$ ist und $b_+ \ll b_-$, ergeben sich weitere Vereinfachungen. Für D_a schreiben wir $D_a = (b_+ k T_e)/e$, wobei T_e die Temperatur der Elektronen und k die Boltzmannsche Konstante ist. Für die Wanderungsgeschwindigkeit w erhalten wir nun

$$w = -\frac{b_+ k T_e}{e}\frac{1}{n}\frac{dn}{dr} - 2 E^* b_+ .$$

Die Bedingung, daß im stationären Zustand die Neuerzeugung an Ionenpaaren pro Volumeneinheit $n z$ (wir setzen wie üblich die Neuerzeugung proportional n an) dem Verlust an Ionen durch Abwanderung die Waage halten muß, führt über

$$\operatorname{div}(n w) = n z$$

zu folgender Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 n}{dr^2} r + \frac{dn}{dr}\left(1 + \frac{2 E^* e r}{k T_e}\right) + n\left(\frac{z}{D_a} r + \frac{2 E^* e}{k T_e} + \frac{2 e r}{k T_e}\frac{dE^*}{dr}\right) = 0, \quad (1)$$

welche nun allerdings nicht mehr vom Besselschen Typ ist.

E^* errechnet sich aus $n(r)$ mit Hilfe der Raumladungsgleichung:

$$\frac{dE^*}{dr} + \frac{E^*}{r} = \frac{n e}{\Delta_0} \frac{v^2}{2 c_0^2},$$

$$\Delta_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}}\left[\frac{\text{Farad}}{\text{cm}}\right]. \quad (2)$$

Dieses System von Differentialgleichungen für $E^*(r)$ und $n(r)$ müßte als Lösung die in Abb. 1 dargestellten und experimentell gewonnenen Dichteverteilungen ergeben. Dieses komplizierte mathematische Problem kann im Rahmen dieser kurzen Arbeit nicht in Angriff genommen werden. Aber auch ohne exakte Lösung des Gleichungssystems läßt sich die Frage, ob die Zusatzkraft einen experimentell feststellbaren Einfluß ausübt, ohne weiteres im positiven Sinn beantworten, und zwar durch Einsetzen der Zahlenwerte in die Differentialgleichung (1).

E^* beträgt in Wandnähe nach Abb. 2 0,13 Volt/cm. Die Elektronentemperatur wurde mit Hilfe der Sonde zu $T_e = 22000\,°K$ gemessen. Das Verhältnis z/D_a läßt sich nur mit geringerer Genauigkeit angeben, wir setzen es nach sorgfältigem Abwägen aller Einflüsse $z/D_a = 0{,}025$ [1/cm²]. (Nach der Schottkyschen Theorie muß $R\sqrt{z/D_a} < 2.4$ sein, also mit $R = 10$ cm $z/D_a < 0{,}057$.)

Damit lautet Gl. (1) mit eingesetzten Zahlenwerten:

$$\frac{d^2 n}{dr^2} r + \frac{dn}{dr}(1 + 0{,}15\, r) + n\,(0{,}025\, r + 0.15) = 0.$$

Die beiden zweiten Summanden in den Klammern kommen durch die relativistische Rechnung

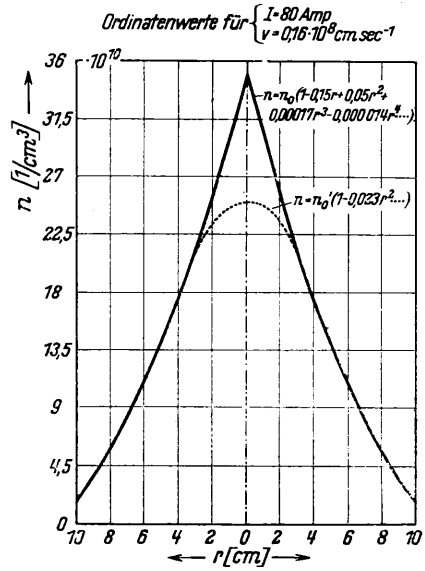


Abb. 3. Näherungslösung für die Verteilung der Trägerdichte unter der Annahme: $E^* = \text{const.} = 0{,}13$ [Volt/cm] für $r > 3$ cm ———, $E^* = 0{,}032\, r$ [Volt/cm] für $r < 3$ cm - - - - - -.

herein; wenn man bedenkt, daß r die Werte zwischen 0 und 10 cm annimmt, erkennt man sofort, daß jedenfalls für $I = 80$ A die Zusatzkraft einen wesentlichen Einfluß auf die Dichteverteilung ausübt.

Um einzusehen, daß die ursprünglichen Bessel-Kurven im Sinne eingedrückter Flanken deformiert werden, verwenden wir für E^* die experimentellen Werte der Abb. 2, gehen damit in die Gl. (1) ein und integrieren diese näherungsweise, indem wir n als eine Potenzreihe von r ansetzen.

Aus Konvergenzgründen muß die Lösung in zwei Abschnitte zerlegt werden: Für $r > 3$ setzen wir $E^* = \text{const} = 0.13$ und erhalten den ausgezogenen Kurvenverlauf der Abb. 3. Bei $r = 0$ ergäbe sich eine Spitze, welche mit dem experimentellen Befund nicht im Einklang stände. Für kleine r

ist aber $E^* = \text{const}$ keine zulässige Näherung mehr. Im Bereich kleiner r setzen wir besser $E^* = 0{,}032\ r$ und erhalten als Lösung die in Abb. 3 punktiert eingezeichnete Parabel. Durch geeignete Wahl der Integrationskonstanten fügen wir bei $r = 3$ die beiden Lösungen aneinander.

Der Vergleich der in Abb. 3 dargestellten Näherungslösung mit der experimentellen Kurve für $I = 80$ A der Abb. 1 ergibt eine erstaunlich gute Übereinstimmung, wobei in Betracht zu ziehen ist, daß die für die Berechnung verwendeten Konstanten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Vorstellungen über den Leitungsmechanismus in Cadmiumsulfid-Kristallen

Von Immanuel Broser, Hartmut Kallmann und Ruth Warminsky

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **4a**, 631—637 [1949]; eingegangen am 18. Februar 1949)

Ausgehend von früheren Arbeiten über das elektrische Leitvermögen von CdS-Kristallen werden Vorstellungen über den Mechanismus dieser durch Licht, Röntgen-, γ- und Korpuskularstrahlung gleich gut anregbaren Leitfähigkeit entwickelt. Als Grundlage für unsere Überlegungen dienen vor allem die hier ausführlich beschriebenen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Leitvermögen der Kristalle. Aus den Messungen folgt, daß, ebenso wie die Lumineszenz, auch die Leitfähigkeit von der Aktivierung abhängt und bei gleicher Art des Aktivators mit steigender Zahl der Störstellen zunimmt. Der Elektrizitätstransport in nicht-aktivierten Kristallen ist nach diesen Vorstellungen ein dem Ladungstransport in Gasen vergleichbarer Vorgang, bei dem die transportierte Elektrizitätsmenge sich aus der Zahl der erregten Ladungsträger ergibt. In aktivierten Kristallen wird durch Störstellen eine sofortige Rekombination der erregten Elektronen verhindert, wodurch sich ein metallisch leitendes Band ausbildet, das sehr viel höhere Ladungstransporte ermöglicht. Die in früheren Arbeiten ausführlich gebrachten Untersuchungen an CdS-Kristallen werden noch einmal kurz beschrieben und jeweils an Hand des entwickelten Leitungs-Modelles gedeutet.

In letzter Zeit sind mit wachsendem Interesse die elektrischen Eigenschaften von Cadmiumsulfid-Kristallen untersucht worden. Bereits 1920 hatten B. Gudden und R. Pohl[1] auf das bemerkenswerte Verhalten solcher Kristalle hingewiesen, deren Widerstand sich bei Belichtung stark verringerte. Da diesen Autoren jedoch nur einige sehr kleine, natürlich gewachsene Greenockit-Kristalle zur Verfügung standen, war die Durchführung von Experimenten sehr schwierig.

Seit einigen Jahren werden nun solche Kristalle synthetisch in beträchtlicher Größe nach einem Verfahren von R. Frerichs[2] hergestellt, und die systematische Erforschung der Eigenschaften dieser Photowiderstände ist von verschiedenen Autoren in Angriff genommen worden. R. Frerichs[3] selbst untersuchte besonders das optische und elektrische Verhalten der Kristalle bei Bestrahlung mit sichtbarem, ultraviolettem und ultrarotem Licht und lenkte die Aufmerksamkeit auf die hohe Photoleitfähigkeit dieses Stoffes. Andere Forscher betonten gleichfalls die Tatsache, daß Kristalle oder Schichten aus Cadmiumsulfid andere Photozellen an Empfindlichkeit weit übertreffen[4,5]. In diesem Zusammenhang sei auch auf Messungen hingewiesen, die an dem CdS ähnlichen Stoffen — meist ebenfalls Kristallphosphoren — durchgeführt wurden[6,7].

Die Untersuchungen an Cadmiumsulfid sind von R. Frerichs und R. Warminsky[8] auch ausgedehnt worden auf die Beobachtung der Widerstandsänderung bei Anregung durch energiereiche Quanten- und Korpuskularstrahlen, wobei gleichfalls erstaunlich hohe Leitfähigkeitszunahmen festgestellt wurden. Quantitativ wurde diese hohe Verstärkerwirkung der Kristalle von H. Kallmann und R. Warminsky[9] untersucht, denen es auch gelang, die kurzzeitigen Leitfähigkeitsänderungen nachzuweisen, die durch

[1] B. Gudden u. R. Pohl, Z. Physik **2**, 181, 361 [1920].
[2] R. Frerichs, Physic. Rev. **72**, 594 [1947].
[3] R. Frerichs, Naturwiss. **33**, 281 [1946].
[4] J. Faßbender, Naturwiss. **34**, 212 [1947].
[5] K. Weiß, Z. Naturforschg. **2a**, 650 [1947].
[6] E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik **3**, 223, 230, 240 [1948].
[7] H. Pick, Ann. Physik **3**, 255 [1948].
[8] R. Frerichs u. R. Warminsky, Naturwiss. **33**, 251 [1946].
[9] H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 69 [1948].

ist aber $E^* = \text{const}$ keine zulässige Näherung mehr. Im Bereich kleiner r setzen wir besser $E^* = 0{,}032\ r$ und erhalten als Lösung die in Abb. 3 punktiert eingezeichnete Parabel. Durch geeignete Wahl der Integrationskonstanten fügen wir bei $r = 3$ die beiden Lösungen aneinander.

Der Vergleich der in Abb. 3 dargestellten Näherungslösung mit der experimentellen Kurve für $I = 80$ A der Abb. 1 ergibt eine erstaunlich gute Übereinstimmung, wobei in Betracht zu ziehen ist, daß die für die Berechnung verwendeten Konstanten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Vorstellungen über den Leitungsmechanismus in Cadmiumsulfid-Kristallen

Von Immanuel Broser, Hartmut Kallmann und Ruth Warminsky

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **4a**, 631—637 [1949]; eingegangen am 18. Februar 1949)

Ausgehend von früheren Arbeiten über das elektrische Leitvermögen von CdS-Kristallen werden Vorstellungen über den Mechanismus dieser durch Licht, Röntgen-, γ- und Korpuskularstrahlung gleich gut anregbaren Leitfähigkeit entwickelt. Als Grundlage für unsere Überlegungen dienen vor allem die hier ausführlich beschriebenen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Leitvermögen der Kristalle. Aus den Messungen folgt, daß, ebenso wie die Lumineszenz, auch die Leitfähigkeit von der Aktivierung abhängt und bei gleicher Art des Aktivators mit steigender Zahl der Störstellen zunimmt. Der Elektrizitätstransport in nicht-aktivierten Kristallen ist nach diesen Vorstellungen ein dem Ladungstransport in Gasen vergleichbarer Vorgang, bei dem die transportierte Elektrizitätsmenge sich aus der Zahl der erregten Ladungsträger ergibt. In aktivierten Kristallen wird durch Störstellen eine sofortige Rekombination der erregten Elektronen verhindert, wodurch sich ein metallisch leitendes Band ausbildet, das sehr viel höhere Ladungstransporte ermöglicht. Die in früheren Arbeiten ausführlich gebrachten Untersuchungen an CdS-Kristallen werden noch einmal kurz beschrieben und jeweils an Hand des entwickelten Leitungs-Modelles gedeutet.

In letzter Zeit sind mit wachsendem Interesse die elektrischen Eigenschaften von Cadmiumsulfid-Kristallen untersucht worden. Bereits 1920 hatten B. Gudden und R. Pohl[1] auf das bemerkenswerte Verhalten solcher Kristalle hingewiesen, deren Widerstand sich bei Belichtung stark verringerte. Da diesen Autoren jedoch nur einige sehr kleine, natürlich gewachsene Greenockit-Kristalle zur Verfügung standen, war die Durchführung von Experimenten sehr schwierig.

Seit einigen Jahren werden nun solche Kristalle synthetisch in beträchtlicher Größe nach einem Verfahren von R. Frerichs[2] hergestellt, und die systematische Erforschung der Eigenschaften dieser Photowiderstände ist von verschiedenen Autoren in Angriff genommen worden. R. Frerichs[3] selbst untersuchte besonders das optische und elektrische Verhalten der Kristalle bei Bestrahlung mit sichtbarem, ultraviolettem und ultrarotem Licht und lenkte die Aufmerksamkeit auf die hohe Photoleitfähigkeit dieses Stoffes. Andere Forscher betonten gleichfalls die Tatsache, daß Kristalle oder Schichten aus Cadmiumsulfid andere Photozellen an Empfindlichkeit weit übertreffen[4,5]. In diesem Zusammenhang sei auch auf Messungen hingewiesen, die an dem CdS ähnlichen Stoffen — meist ebenfalls Kristallphosphoren — durchgeführt wurden[6,7].

Die Untersuchungen an Cadmiumsulfid sind von R. Frerichs und R. Warminsky[8] auch ausgedehnt worden auf die Beobachtung der Widerstandsänderung bei Anregung durch energiereiche Quanten- und Korpuskularstrahlen, wobei gleichfalls erstaunlich hohe Leitfähigkeitszunahmen festgestellt wurden. Quantitativ wurde diese hohe Verstärkerwirkung der Kristalle von H. Kallmann und R. Warminsky[9] untersucht, denen es auch gelang, die kurzzeitigen Leitfähigkeitsänderungen nachzuweisen, die durch

[1] B. Gudden u. R. Pohl, Z. Physik **2**, 181, 361 [1920].
[2] R. Frerichs, Physic. Rev. **72**, 594 [1947].
[3] R. Frerichs, Naturwiss. **33**, 281 [1946].
[4] J. Faßbender, Naturwiss. **34**, 212 [1947].
[5] K. Weiß, Z. Naturforschg. **2a**, 650 [1947].
[6] E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik **3**, 223, 230, 240 [1948].
[7] H. Pick, Ann. Physik **3**, 255 [1948].
[8] R. Frerichs u. R. Warminsky, Naturwiss. **33**, 251 [1946].
[9] H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 69 [1948].

einzelne energiereiche Korpuskularteilchen oder Quanten hervorgerufen werden. Durch Beobachtung dieser Einzelprozesse, bei denen die charakteristischen Merkmale der Kristalle besonders deutlich in Erscheinung traten, konnten bestimmte Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Kristalle besser übersehen werden.

Die neuen Kenntnisse über die elektrischen Eigenschaften von CdS, insbesondere die oft mit großer Trägheit verbundene Verstärkerwirkung der Kristalle, erfordern eine gewisse Erweiterung der Vorstellungen über den Aufbau eines Kristallphosphors. Während einige Autoren ihre Meßergebnisse mit Hilfe des von Riehl und Schön entwickelten Bändermodelles deuten können[2,3,5,10], stehen andere Untersuchungen nicht restlos in Einklang mit diesem Modell, das ja hauptsächlich an Hand der optischen Eigenschaften von Kristallen entwickelt wurde.

So zeigen auch unsere bisherigen Messungen[9,11–14] — wir haben neben dem Leitvermögen auch die Lumineszenz der Kristalle untersucht —, daß sich nicht alle Ergebnisse auf Grund der bisherigen Vorstellungen erklären lassen. An Hand dieser Untersuchungen haben wir ein einfaches Bild vom Leitungsvorgang in CdS-Kristallen entwickelt, das unsere bisher erhaltenen Ergebnisse weitgehend deutet.

Die Grundlage für unsere Überlegungen bildet die schon in früheren Arbeiten[15] erwähnte Tatsache, daß das Leitvermögen eines Kristalles von der Art der Aktivierung abhängt und im allgemeinen — ähnlich wie die Lumineszenz — mit steigender Zahl der Störstellen zunimmt. Diese Messung des Zusammenhanges zwischen Lumineszenz und Leitvermögen ist im folgenden ausführlich beschrieben; die wesentlichsten Ergebnisse unserer übrigen Untersuchungen sind im Anschluß an die Beschreibung des Modelles vom Leitungsvorgang noch einmal kurz zusammengefaßt und werden jeweils an Hand unseres Bildes gedeutet.

1. Einfluß von Störstellen auf das Leitvermögen

Wir haben an einer Reihe von Kristallen die Lumineszenzfähigkeit bestimmt und dann das Leitvermögen der gleichen Kristalle gemessen. Es zeigte sich, daß Kristalle mit hoher Lichtausbeute auch immer ein hohes Leitvermögen besitzen.

Die Lichtanregung erfolgte durch α-Strahlen; die Leuchtintensität wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher ausgemessen, dessen Empfindlichkeitsmaximum bei 7500 Å, also ungefähr an gleicher Stelle wie die Emissionsbande, lag. Den höchsten gemessenen Wert der Leuchtintensität setzten wir gleich 100; er entspricht einer absoluten Lichtausbeute von etwa 23 %[16].

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden die Kristalle, deren Dicke zwischen 25 und 160 mg/cm² schwankte, mit schnellen Elektronen bestrahlt. Bei

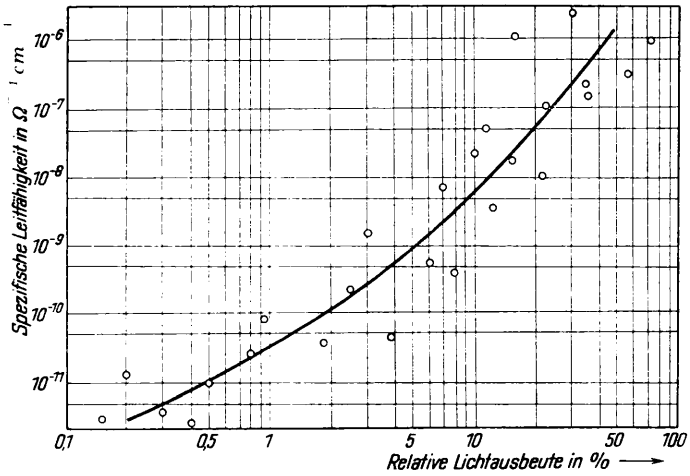


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Leitfähigkeit.

der gewählten Elektrodenanordnung — die Anode befand sich auf der einen, die Kathode auf der anderen Seite des Kristalles — wurde zur Erzielung sauberer Verhältnisse eine Strahlenart gewählt, die den gesamten Kristall nahezu gleichmäßig erregt. Dann war auch, sofern die Belastung nicht zu groß wurde, das Ohmsche Gesetz erfüllt. Die Ströme wurden bei einer Spannung von 100 Volt gemessen.

Die gefundenen Werte für die Leuchtintensität pro cm² und die spezifische Leitfähigkeit sind in doppelt-logarithmischem Maßstab in Abb. 1 eingetragen.

Grundsätzlich ist eine Zunahme des Leitvermö-

[10] J. Faßbender, F. Möglich u. R. Rompe, Ann. Physik **3**, 327 [1948].
[11] H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 57 [1948].
[12] J. Broser, H. Kallmann u. R. Warminsky, Research [London], im Druck.
[13] H. Kallmann u. R. Warminsky, Research [London] **2**, 389 [1949].
[14] R. Warminsky, Diss. Techn. Universität Berlin 1948.
[15] Vgl. Anm. 9, 11, 12, 13 u. 14.
[16] J. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. **4a**, 204 [1949].

gens mit steigendem Leuchtvermögen zu erkennen (durch die ausgezogene Kurve angedeutet), d. h. das Leitvermögen ist um so größer, je mehr Aktivatoratome der Kristall enthält. Jedoch muß beachtet werden, daß sich auch bei gleich starker Lichtemission die spezifischen Leitfähigkeiten teilweise noch um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden, was weit über den Rahmen der Meßgenauigkeit hinausgeht.

Es sei noch erwähnt, daß die Kristalle im allgemeinen nicht systematisch aktiviert wurden, sondern die unterschiedlichen Leucht- und Leiteigenschaften schon nach der Herstellung vorhanden waren. Es bestünde nun die Möglichkeit, daß Kristalle mit geringem Leuchtvermögen nur deshalb eine kleine Lichtausbeute besitzen, weil gewisse Verunreinigungen eine Killerwirkung ausüben. Wir haben uns jedoch davon überzeugt, daß Kristalle mit anfänglich schlechter Lumineszenz und schlechtem Leitvermögen durch nachträgliche Aktivierung mit Silberatomen ein wesentlich höheres Leuchtvermögen erhielten und dann auch eine entsprechend höhere Leitfähigkeit aufwiesen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich ganz deutlich, daß die durch Fremdsubstanzen erzeugten Störstellen nicht nur zur Erzielung der Lumineszenz notwendig sind, sondern daß die Aktivatoratome auch für das hohe Leitvermögen der Kristalle verantwortlich sind. Diese Tatsache bildet die Grundlage für das im folgenden entwickelte Bild vom Leitungsvorgang in den Kristallen.

2. Modell des Leitungsvorganges in CdS-Kristallen

Entsprechend den bekannten Vorstellungen über das Bändermodell[17] der Kristallphosphore, denken wir uns einen aktivatorfreien Kristall energetisch so aufgebaut, daß das oberste Grundband völlig mit Elektronen besetzt ist und daß darüber ein durchgehendes unbesetztes Band erlaubter Energiezustände („freies Band") existiert, auf dem sich einmal dorthin gebrachte Elektronen in gewisser Weise frei bewegen können.

Ein derartiger Kristall kann, obwohl er nicht zum Leuchten erregbar ist, durch eine anregende Strahlung ein bestimmtes Leitvermögen erhalten. Werden nämlich beim Absorptionsakt Elektronen aus dem Grundband in das freie Band gehoben, so können sich sowohl diese „oben" befindlichen Elektronen als auch die im Grundband zurückbleibenden „Löcher" unter der Wirkung eines elektrischen Feldes in Bewegung setzen. Die Beweglichkeit beider Ladungsträger muß praktisch gleich groß sein (die transportierte Ladungsmenge entsprach bei wenig aktivierten Kristallen größenordnungsmäßig der Zahl der erregten Elektronen). Es handelt sich hier unserer Meinung nach nicht um eine metallische Leitfähigkeit, sondern um einen der Ionenleitung in Gasen ähnlichen Vorgang. Sowohl die Elektronen als auch die „Löcher" stehen nicht in thermischem Potentialgleichgewicht mit den Elektroden. Die einmal in das freie Band gelangten Elektronen können zwar an die Anode, die „Löcher" an die Kathode wandern, es findet aber keine Nachlieferung von Elektronen aus den metallischen Elektroden statt. Diese Vorgänge bei Anregung nicht-aktivierter Kristalle lassen sich also in gewisser Weise mit dem Ladungstransport in ionisierten Gasen vergleichen, ohne daß jedoch bei den Kristallen ein Transport von Materie stattfindet. (Natürlich ist auch eine direkte Rekombination zwischen positiven und negativen Ladungsträgern erlaubt, dies findet im nicht-aktivierten Kristall bekanntlich ohne das Auftreten einer Lichtemission statt.)

Bei den aktivierten Kristallen werden nun — so glauben wir — die bei Anregung entstehenden „Löcher" im Grundband festgehalten (lokalisiert)[18] und können nicht zu den Elektroden wandern. Solange dies der Fall ist, können die im freien Band befindlichen Elektronen sich in thermisches Gleichgewicht mit den Elektroden setzen, und es ist eine Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode möglich. Wir haben es also während dieser Zeit mit einer Art „metallischer" Leitung zu tun. Aus diesen Vorstellungen folgt, daß die erzielbare (metallische) Leitfähigkeit von zwei Faktoren abhängig ist: sie ist um so größer, je mehr Löcher lokalisiert sind (d. h. je mehr Störstellen der Kristall enthält) und je andauernder diese Lokalisierung ist (d. h. je fester die „Löcher" durch die Störstellen lokalisiert werden).

In Anlehnung an das Riehl-Schönsche Modell kann man an Stelle der obigen Vorstellungen auch annehmen, daß ein Teil der erregten Elektronen in ein etwas unterhalb des freien Bandes gelegenes Band gelangt, in dem die Elektronen frei beweglich sind. Zur Erklärung der Phosphoreszenz wurde bisher das Vorhandensein lokalisierter Anlagerungstherme angenommen;

[17] N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 685 [1939].

[18] Vgl. hierzu R. W. Pohl u. F. Stöckmann, Ann. Physik **1**, 275 [1947].

die Messungen des Leitvermögens zeigen jedoch deutlich, daß es Elektronen großer Lebensdauer gibt, die sich nicht an lokalisierten Anlagerungsstellen, sondern in einem Band befinden, das mit den Elektroden in thermischem Potentialgleichgewicht steht. In Übereinstimmung mit den Vorstellungen über die Phosphoreszenz der Kristallphosphore nehmen wir an, daß die Elektronen in einem derartigen Band eine relativ große mittlere Verweilzeit besitzen. Solange sich also eine genügend große Zahl von Elektronen in diesem Band (wir wollen es „leitendes Band" nennen) befindet, können weitere Elektronen aus den Elektroden treten; es ist während dieser Zeit eine metallische Leitung möglich. Dies leitende Band ist um so besser ausgebildet, d. h. es enthält bei Anregung um so mehr Elektronen, je größer die Zahl der Störstellen ist. Außerdem wächst die Elektronenzahl im leitenden Band auch mit dem „energetischen" Abstand vom freien Band, da hiermit die Rekombination der Elektronen mit den „Löchern" über das freie Band erschwert wird, wodurch die Lebensdauer der Elektronen zunimmt.

Ob für das metallische Leitvermögen der Kristalle einfach die Lokalisierung der Löcher verantwortlich ist, oder ob man das Vorhandensein eines weiteren Bandes annehmen muß, kann nach den bisher von uns durchgeführten Versuchen schwer entschieden werden.

Das Wesentliche an den Vorstellungen ist, daß als Ursache für das Auftreten hoher Ströme die Langlebigkeit eines Teiles der erregten Elektronen angenommen wird. Die Höhe des Leitvermögens wird durch Anzahl und Lebensdauer der erregten Elektronen bestimmt. Die Anzahl ist gegeben durch die Zahl der lokalisierten Löcher bzw. der in das leitende Band gelangten Elektronen, hängt also ab von der Zahl der Aktivatoratome; die Lebensdauer wird bestimmt durch die Stärke der Lokalisierung bzw. durch die energetische Lage des leitenden Bandes und dürfte von der Art des Aktivators oder dessen Einbau abhängen.

3. Deutung des Meßergebnisses an Hand des Modelles

An Hand der beschriebenen Vorstellungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit gelingt es, sämtliche Ergebnisse unserer Untersuchungen an CdS-Kristallen zu deuten. Die verwickelten und unübersichtlichen Verhältnisse lassen sich durch diese Einordnung in ein Schema klarer übersehen. Wir haben die wichtigsten Meßergebnisse hier noch einmal kurz zusammengefaßt, um an ihnen die Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Vorstellungen aufzuzeigen.

a) Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Leitvermögen

Der wesentlichste Punkt unserer Vorstellungen über den Aufbau eines Kristallphosphors ist die Annahme, daß die durch Aktivierung erzeugten Störstellen nicht nur die Ursache für die Lumineszenz, sondern auch für das erhöhte (metallische) Leitvermögen der Kristalle sind. Hiernach läßt sich der gefundene (in Abschn. 1 beschriebene) Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und spezifischer Leitfähigkeit ohne weiteres verstehen. Das Bild gibt aber auch eine Erklärung für die Tatsache, daß sich Kristalle mit gleich großer Lichtausbeute teilweise noch stark in ihrem elektrischen Verhalten unterscheiden.

Die Lichtausbeute hängt im wesentlichen von der *Zahl* der Aktivatoratome ab. Für das Leitvermögen dagegen spielt zusätzlich die *Art* der Störstellen (welcher Aktivator und wie er eingebaut ist) eine (wahrscheinlich noch größere) Rolle, sie bestimmt die Stärke der Lokalisierung bzw. die energetische Lage des leitenden Bandes, d. h. von ihr hängt ab, wie lange die erregten Elektronen am Zurückfallen gehindert werden und somit zum Ladungstransport beitragen können. Wenn sich also bei gleicher optischer Lichtausbeute die Photoströme unterscheiden, so führen wir das auf Unterschiede in der Lebensdauer der erregten Elektronen zurück.

b) Verstärkerwirkung und Trägheit der Kristalle

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der CdS-Kristalle ist wohl die Tatsache, daß der bei Erregung durch den Kristall fließende elektrische Strom teilweise so außerordentlich groß ist. Während in wenig aktivierten Kristallen die transportierte Ladungsmenge ungefähr der Zahl der insgesamt erregten Ladungsträger entspricht (ähnlich wie bei der Ionisation von Gasen), wurden in stärker aktivierten Kristallen weit größere Ladungen transportiert. Bei einigen der untersuchten Kristalle waren die Photoströme 10^5- bis

10^6-mal größer, als die Berechnung aus der Zahl der erregten Elektronen ergab.

Kristallen, die eine derart hohe Verstärkerwirkung zeigten, war meist folgende Eigenschaft gemeinsam: Das Leitvermögen stieg allmählich an und erreichte erst nach Minuten oder Stunden den Endwert; ebenso war noch lange nach Beendigung der Erregung ein beträchtlicher Photostrom zu beobachten. Diese „Trägheit" war um so größer, je größer die Verstärkungsfaktoren waren; gering aktivierte Kristalle zeigten niemals Trägheitserscheinungen.

Besonders deutlich waren die Verhältnisse bei der Untersuchung der durch einzelne α-Teilchen erzeugten Stromimpulse zu erkennen. Gering aktivierte Kristalle zeigten Impulse, die in einer Zeit $< 10^{-6}$ sec abgeklungen waren. Die hierbei transportierte Ladung entsprach größenordnungmäßig der Zahl der durch ein α-Teilchen erregten Elektronen. Bei gut aktivierten Kristallen konnten nur in einigen Fällen Stromimpulse nachgewiesen werden; der Ladungstransport war dann sehr viel größer (bis zu 10^5-mal so groß) und langzeitiger (10^{-2} bis 10^{-4} sec) als bei wenig aktivierten Kristallen. Bei kontinuierlicher Erregung erreichte die Photoleitfähigkeit dieser Kristalle nicht allzu große Werte, die Trägheit war gering. An Kristallen mit großer Trägheit und hoher Verstärkerwirkung konnten die durch einzelne Teilchen hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen niemals beobachtet werden.

Verstärkerwirkung und Trägheit der Kristalle beruhen auf der durch die Störstellen hervorgerufenen Verlängerung der Lebensdauer der erregten Elektronen. Nicht-aktivierte Kristalle enthalten keine Störstellen, die Lebensdauer der Elektronen ist hier so kurz, daß sich kein metallisch leitendes Band ausbilden kann. Der Ladungstransport ist beendet, wenn alle erregten Elektronen an die Elektrode gewandert sind, was sicher weniger als 10^{-6} sec dauert. Daher müssen bei diesen Kristallen die Photoströme praktisch trägheitslos sein und der erregten Elektronenmenge entsprechen (ähnlich wie bei der Ionisation eines Gases der Strom gegeben ist durch die Zahl der ionisierten Moleküle).

Bei aktivierten Kristallen wird die Größe von Verstärkungseffekt und Trägheit durch Zahl und Art der Aktivatoratome bestimmt; denn von diesen Faktoren hängt ab, *wieviel* Elektronen längere Zeit „leben" und *wie lange* diese Elektronen „leben".

Die gut aktivierten Kristalle, an denen wir große α-Impulse beobachteten, müssen so beschaffen sein, daß viele Elektronen eine gewisse, jedoch nicht allzu lange Zeit leben. Das ist der Fall, wenn viele Störstellen nicht allzu fest lokalisieren bzw., in Anlehnung an das Riehl-Schönsche Modell, wenn das leitende Band dicht unterhalb des freien Bandes liegt und gut ausgebildet ist. Ein Elektron, das nicht innerhalb von 10^{-6} sec rekombiniert, sondern etwa 10^{-2} sec lang daran gehindert ist, in den Grundzustand zurückzukehren, kann den Nachtransport von 10^4 weiteren Elektronen aus der Kathode bewirken; der Ladungstransport ist dann um diesen Faktor größer, aber auch schon 10^{-2} sec nach der Anregung beendet, wodurch die beobachteten großen Stromimpulse erklärt sind.

Ist die Lebensdauer der Elektronen noch größer (Minuten oder Stunden), so kann ein erregtes Elektron noch weit höhere Ladungstransporte bewirken. Die lange Lebensdauer hat aber auch zur Folge, daß der Gleichgewichtszustand, bei welchem die Zahl der neu erregten Elektronen gleich der Zahl der (durch Wärmebewegung) rekombinierenden Elektronen ist, erst spät (nach Minuten oder Stunden) erreicht wird, was das langsame Ansteigen des Stromes bei solchen Kristallen erklärt. Ebenso sind dann noch lange nach Beendigung der Erregung einige besonders langlebige Elektronen vorhanden, weshalb das Leitvermögen erst wieder allmählich verschwindet.

Wenn die Störstellen besonders stark lokalisieren bzw. das leitende Band energetisch viel tiefer als das freie Band liegt, ergeben sich äußerst träge Kristalle mit außerordentlich hohem Leitvermögen, die im Extremfall Eigenschaften von Halbleitern haben; ihre spezifische Leitfähigkeit betrug schon ohne Anregung $10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ (gegenüber 10^{-12} bis $10^{-13}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei nicht-aktivierten Kristallen) und konnte nur durch sehr starke Anregung noch etwas erhöht werden.

c) Der Einfluß der Einstrahlrichtung

Eine wichtige Stütze unseres Bildes, das die hohen Ströme bei stark aktivierten Kristallen durch eine metallische (elektronische) Leitfähigkeit erklärt und das Leitvermögen nicht-aktivierter Kristalle auf einen dem Ladungstransport in

Gasen vergleichbaren Vorgang zurückführt, bildet folgende Eigenschaft der Kristalle:

Wurde nur ein Teil des Kristalles erregt (z. B. durch α-Teilchen, welche nur ein Stück in den Kristall eindrangen), so war bei stark aktivierten Kristallen die Photoleitfähigkeit immer größer, wenn die α-Teilchen durch die negative Elektrode in den Kristall eintraten. Gering aktivierte Kristalle zeigten keinen derartigen „Gleichrichtereffekt", der Strom war unabhängig von der Stelle der Erregung.

Besonders deutlich war dies Verhalten der Kristalle beim Einzelprozeß zu erkennen. Große Stromimpulse konnten nur erzielt werden bei Erregung des Kristalls an der negativen Elektrode; die bei Erregung an der Anode erhaltenen Impulse waren nur etwa so groß wie die an gering aktivierten Kristallen beobachteten Stromstöße.

Nach unseren Vorstellungen ist der Ladungstransport in nicht-aktivierten Kristallen nur dadurch gegeben, daß die erregten Elektronen und positiven „Löcher" an die Elektroden wandern, wo sie rekombinieren. Hiernach ist ohne weiteres verständlich, daß es gleichgültig ist, an welcher Stelle die Erregung des Kristalles erfolgt; bei gleich starker Erregung wird auch immer die gleiche Ladung an die Elektrode abgegeben.

Bei aktivierten Kristallen nehmen wir an, daß die Elektronen länger leben und weitere Elektronen aus der Elektrode nach sich ziehen, deren Ladung gleichfalls durch den Kristall transportiert wird. Die Elektronen können aber nur von der Kathode zur Anode wandern; die nachgelieferten Elektronen tragen also nur zum Ladungstransport bei, wenn sie aus der negativen Elektrode austreten. Darum muß, falls nicht der ganze Kristall erregt wird, die Erregung an der Kathode erfolgen, wenn möglichst viel Ladung durch den Kristall transportiert werden soll. Bei Erregung an der Anode werden die Elektronen sofort abgesaugt, die Impulse von α-Teilchen entsprechen hier den Impulsen bei wenig aktivierten Kristallen.

Wurde der gesamte Kristall ungefähr gleichmäßig erregt (z. B. mit schnellen Elektronen), so war die geschilderte Gleichrichterwirkung nicht vorhanden; die Nachlieferung von Elektronen konnte dann stets erfolgen.

d) Ausleuchtung und Vorerregung

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Photoleitfähigkeit stark aktivierter Kristalle in beträchtlichem Maße von der Vorbehandlung abhängt.

Nach Bestrahlung mit ultrarotem Licht waren große α-Impulse überhaupt nicht zu beobachten. Bei kontinuierlicher Bestrahlung mit α-Teilchen war der Strom anfangs sehr klein und stieg erst nach Stunden auf den Endwert.

Nach Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht, γ-, Röntgen- oder Korpuskularstrahlen, waren die α-Impulse gut aktivierter Kristalle dagegen besonders groß. Bei kontinuierlicher Erregung durch α-Strahlen stellte sich sofort ein verhältnismäßig hoher Strom ein, der Endwert war bald erreicht.

Dieses Verhalten läßt sich auch in einfacher Weise an Hand unseres Bildes erklären. Durch ultrarotes Licht werden die lokalisierten Löcher in kurzer Zeit durch Elektronen aus den Störstellen neutralisiert, oder es werden, wenn man ein besonderes Phosphoreszenzband annimmt, die im leitenden Band befindlichen Elektronen in das freie Band gehoben, aus dem sie in den Grundzustand zurückkehren. Auf jeden Fall wird dadurch nicht nur die Phosphoreszenz ausgelöscht, sondern es wird auch das metallisch leitende Band zerstört. Befinden sich in diesem Band zu wenig Ladungsträger, so ist der Widerstand sehr groß, der Kristall ist dann praktisch ein Isolator. Ein α-Teilchen kann aber nur einen größeren Ladungstransport hervorrufen, wenn eine bestimmte Mindestleitfähigkeit, d. h. eine bestimmte Mindestmenge von Elektronen vorhanden ist, die es ermöglicht, daß ein an der Kathode erzeugter Ladungsüberschuß schnell genug an die Anode gelangt. Wird kontinuierlich mit α-Teilchen erregt, so erfolgt durch Diffusion der Elektronen allmählich eine Ausbildung des leitenden Bandes, der Endwert wird erst nach Stunden erreicht.

Die zur Erzielung größerer Ströme notwendige Leitungsbrücke kann schnell hergestellt werden durch Anregung des Kristalles mit einer Strahlung, die ihn ganz durchsetzt. Dann erhält das Band an jeder Stelle die notwendige Zahl von Elektronen, eine an der negativen Elektrode einsetzende Erregung kann sich gut durch den ganzen Kristall fortpflanzen. Bei manchen stärker aktivierten Kristallen, an denen α-Impulse beobachtet werden sollten, war es notwendig, nicht nur vor, sondern auch während der Messung den gesamten Kristall (z. B. mit schwachem Licht oder γ-Strahlung) ein wenig anzuregen. Die Lebensdauer der durch Vorerregung erzeugten Elektro-

nen reichte nicht aus, um auf längere Zeit hinaus dem Kristall eine bestimmte Mindestleitfähigkeit zu geben.

Der Einfluß von ultrarotem Licht auf das Leitvermögen deutet auch noch einmal auf den Zusammenhang zwischen Leuchtfähigkeit und Leitfähigkeit hin. Einen weiteren Beitrag zu diesem Thema sollen noch Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit sowie genauere Messungen der Spannungsabhängigkeit bringen.

Ein graphisches Verfahren zur Berechnung von Strukturfaktoren für die Röntgenanalyse von Kristallen

Von WALTER HOPPE und L. CAMERER*

(Z. Naturforschg. **4a**, 637–639 [1949]; eingegangen am 14. Dezember 1948)

Es wird ein graphischer Behelf zur Bestimmung der Strukturfaktoren von Kristall-Strukturen beschrieben, der vor allem bei nieder symmetrischen und atomreichen Gittern die schnelle und ausreichend genaue Berechnung aller Röntgenintensitäten eines Kristalles ermöglicht.

Im Endstadium einer Kristallstrukturanalyse ist es erforderlich, aus einem wahrscheinlichen Modell der Struktur die Strukturfaktoren für die verschiedenen Netzebenen zu berechnen und mit den experimentellen Strukturfaktoren zu vergleichen. Da einerseits diese Rechnungen recht langwierig und unbequem sind, andererseits die verlangte Genauigkeit wegen der unvermeidlichen Fehler der Intensitätsmessungen nicht sehr hoch zu sein braucht, empfiehlt sich hier die Verwendung von graphischen Methoden. Ein graphisches Verfahren haben W. L. Bragg und H. Lipson[1] angegeben.

Die allgemeine Formel für den Strukturfaktor lautet:

$$S_{(hkl)} = \sum_i f_i \exp\left[2\pi i(h x_i + k y_i + l z_i)\right].$$

Der Beitrag eines Atoms zum Strukturfaktor eines zentrosymmetrischen Kristalles, welcher einer Zone z. B. mit der allgemeinen Indizierung $(hk0)$ angehört, ist:

$$\Delta S'_{(hk0)} = 2 f_i \cos 2\pi (h x_i + k y_i).$$

Durch die Symmetrieelemente des periodischen Diskontinuums bestehen unter den gleichwertigen Atomen der allgemeinen Punktlage je nach der betrachteten Raumgruppe Parameterbeziehungen. Summiert man über diese Atome, so erhält man eine Funktion, die bei der festgehaltenen $(hk0)$ nur von dem $(x.y)$ eines der betrachteten Atome der allgemeinen Punktlage abhängt. Man kann diese Funktion zweier Veränderlicher als Schichtlinienkarte darstellen. Trägt man in diese das $(x.y)$ ein, so ist der Funktionswert sofort aus der Schichtlinienkarte zu ersehen.

Es werden nacheinander die ungleichwertigen Atome eingesetzt, die Funktionswerte mit den entsprechenden Atomformfaktoren multipliziert, addiert und so der Strukturfaktor erhalten.

Dieses Verfahren besitzt noch eine Anzahl von Nachteilen; so sind für jeden Reflex $(hk0)$ mehrere Konturenkarten notwendig, da ja bei verschiedenen Raumgruppen verschiedene allgemeine Punktlagen möglich sind. Es muß also ein umfangreicher Kartenatlas vorhanden sein. Die wichtigen Reflexe (hkl) können überhaupt nicht erfaßt werden. Die Genauigkeit der Ablesung (Interpolation zwischen den Schichtlinien) ist naturgemäß sehr gering, was sich vor allem dann bemerkbar macht, wenn sich viele Atome in strukturell verschiedenwertigen Lagen befinden (z. B. bei organischen Strukturen). Die Berechnung von Strukturfaktoren von Kristallen ohne Symmetriezentrum ist nicht ohne weiteres möglich. Wir haben daher für unsere Strukturarbeiten ein neues graphisches Intensitätsverfahren ausgearbeitet.

Verwendet werden die Funktionen:

$$\Delta S_{(hk0)} = 2 f_i \cos 2\pi (h x_i + k y_i),$$

jedoch ohne nachfolgende Summation über alle

* München 19, Renatastr. 63.

[1] W. L. Bragg, Nature [London] **138**, 362 [1936]; W. L. Bragg u. H. Lipson, Z. Kristallogr. **95**, 323 [1936].

nen reichte nicht aus, um auf längere Zeit hinaus dem Kristall eine bestimmte Mindestleitfähigkeit zu geben.

Der Einfluß von ultrarotem Licht auf das Leitvermögen deutet auch noch einmal auf den Zusammenhang zwischen Leuchtfähigkeit und Leitfähigkeit hin. Einen weiteren Beitrag zu diesem Thema sollen noch Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit sowie genauere Messungen der Spannungsabhängigkeit bringen.

Ein graphisches Verfahren zur Berechnung von Strukturfaktoren für die Röntgenanalyse von Kristallen

Von WALTER HOPPE und L. CAMERER*

(Z. Naturforschg. **4a**, 637–639 [1949]; eingegangen am 14. Dezember 1948)

Es wird ein graphischer Behelf zur Bestimmung der Strukturfaktoren von Kristall-Strukturen beschrieben, der vor allem bei nieder symmetrischen und atomreichen Gittern die schnelle und ausreichend genaue Berechnung aller Röntgenintensitäten eines Kristalles ermöglicht.

Im Endstadium einer Kristallstrukturanalyse ist es erforderlich, aus einem wahrscheinlichen Modell der Struktur die Strukturfaktoren für die verschiedenen Netzebenen zu berechnen und mit den experimentellen Strukturfaktoren zu vergleichen. Da einerseits diese Rechnungen recht langwierig und unbequem sind, andererseits die verlangte Genauigkeit wegen der unvermeidlichen Fehler der Intensitätsmessungen nicht sehr hoch zu sein braucht, empfiehlt sich hier die Verwendung von graphischen Methoden. Ein graphisches Verfahren haben W. L. Bragg und H. Lipson[1] angegeben.

Die allgemeine Formel für den Strukturfaktor lautet:

$$S_{(hkl)} = \sum_i f_i \exp\left[2\pi i(h x_i + k y_i + l z_i)\right].$$

Der Beitrag eines Atoms zum Strukturfaktor eines zentrosymmetrischen Kristalles, welcher einer Zone z. B. mit der allgemeinen Indizierung $(hk0)$ angehört, ist:

$$\Delta S'_{(hk0)} = 2 f_i \cos 2\pi (h x_i + k y_i).$$

Durch die Symmetrieelemente des periodischen Diskontinuums bestehen unter den gleichwertigen Atomen der allgemeinen Punktlage je nach der betrachteten Raumgruppe Parameterbeziehungen. Summiert man über diese Atome, so erhält man eine Funktion, die bei der festgehaltenen $(hk0)$ nur von dem $(x.y)$ eines der betrachteten Atome der allgemeinen Punktlage abhängt. Man kann diese Funktion zweier Veränderlicher als Schichtlinienkarte darstellen. Trägt man in diese das $(x.y)$ ein, so ist der Funktionswert sofort aus der Schichtlinienkarte zu ersehen.

Es werden nacheinander die ungleichwertigen Atome eingesetzt, die Funktionswerte mit den entsprechenden Atomformfaktoren multipliziert, addiert und so der Strukturfaktor erhalten.

Dieses Verfahren besitzt noch eine Anzahl von Nachteilen; so sind für jeden Reflex $(hk0)$ mehrere Konturenkarten notwendig, da ja bei verschiedenen Raumgruppen verschiedene allgemeine Punktlagen möglich sind. Es muß also ein umfangreicher Kartenatlas vorhanden sein. Die wichtigen Reflexe (hkl) können überhaupt nicht erfaßt werden. Die Genauigkeit der Ablesung (Interpolation zwischen den Schichtlinien) ist naturgemäß sehr gering, was sich vor allem dann bemerkbar macht, wenn sich viele Atome in strukturell verschiedenwertigen Lagen befinden (z. B. bei organischen Strukturen). Die Berechnung von Strukturfaktoren von Kristallen ohne Symmetriezentrum ist nicht ohne weiteres möglich. Wir haben daher für unsere Strukturarbeiten ein neues graphisches Intensitätsverfahren ausgearbeitet.

Verwendet werden die Funktionen:

$$\Delta S_{(hk0)} = 2 f_i \cos 2\pi (h x_i + k y_i),$$

jedoch ohne nachfolgende Summation über alle

* München 19, Renatastr. 63.

[1] W. L. Bragg, Nature [London] **138**, 362 [1936]; W. L. Bragg u. H. Lipson, Z. Kristallogr. **95**, 323 [1936].

Atome der gleichen Punktlage. Die Schichtlinien haben in diesem Falle eine besonders einfache Form: sie sind parallele Geraden; ihr Winkel zu den Elementarkanten wird durch h und k bestimmt (Abb. 1). In Abb. 2a ist eine solche Funktion dargestellt, jedoch sind nur die Maxima (Wellenkämme) durch Linien markiert. Parallel

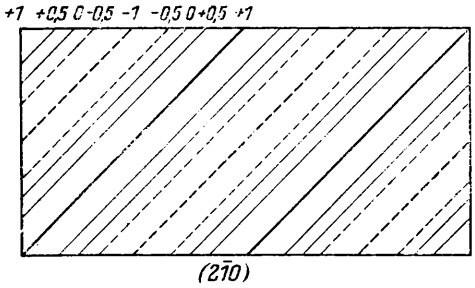


Abb. 1.

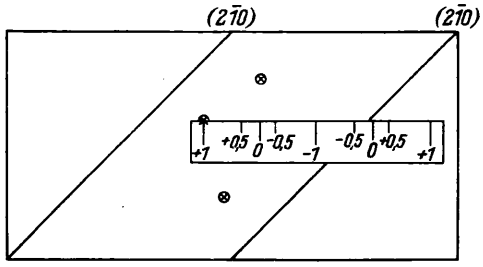


Abb. 2a.

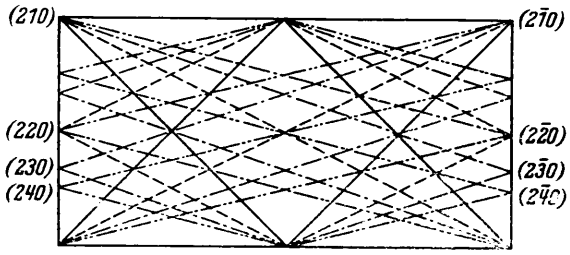


Abb. 2b.

der x-Achse liegt ein mit cos-Teilung versehener Maßstab von der Länge a/h. Der Strukturfaktorenbeitrag eines Atoms in der Lage $(x.y)$ ergibt sich durch Parallelverschiebung des Maßstabes, Anlegen seines Endpunktes an das Ebenenmaximum und Ablesen des Wertes an der Skala, oder auch umgekehrt durch Anlegen des Maßstabes an das Atom und Ablesen des Wertes am Schnittpunkte mit dem Ebenenmaximum (Abb. 2a).

Es ist leicht einzusehen, daß die Genauigkeit der Ablesung einer Skala wesentlich höher ist als die Interpolation einer Schichtlinienkarte. Da durch das Wegfallen der Schichtlinien die Anordnung sehr viel übersichtlicher wird, kann man auf einem Blatt sogar die graphischen Darstellungen für mehrere Netzebenen unterbringen. Die endgültig verwendeten Strukturfaktorendarstellungen enthalten die Beiträge für alle Reflexe mit einem festgehaltenen h, z. B. $(2k0)$, in Form der Darstellung nach Abb. 2b. Der erforderliche, parallel zu x verschiebbare Maßstab ändert sich nicht für alle Reflexe mit gleichem h. Es sind also zur Berechnung sämtlicher Strukturfaktoren einer Zone nur h Maßstäbe und ebensoviele Darstellungen erforderlich, die auf dünnem Papier mit Lineal und — evtl. verschiedenfarbiger Tusche zur Erhöhung der Übersicht — gezeichnet sind.*

Die von uns verwendeten 10 Blätter haben die Größe von 30 × 60 cm. Die Bestimmung der Strukturfaktoren wird vorteilhaft folgendermaßen vorgenommen: Es werden sämtliche Atome einer Elementarzelle in geeigneter Projektion in ein Koordinatensystem im gleichen Maßstab wie die graphischen Darstellungen eingezeichnet, unter das Blatt für die Reflexe, z. B. $(2k0)$, gelegt und beide auf ein Reißbrett gespannt, so daß die *x-Achse* parallel der Reißschiene läuft. Das entsprechende Maßstablineal wird an die obere Kante der Schiene gelegt, so daß es sowohl entlang ihr als auch mit ihr bewegt werden kann. Nun wird die Reißschiene solange verschoben, bis der parallel auf ihr liegende Maßstab durch ein Atom läuft. Nach Anlegen eines der Endpunkte des Maßstabes an das Atom werden die Schnittpunkte mit den einzelnen Ebenengeraden abgelesen und in ein für diese Ebenenserie bestimmtes Tabellenformular eingetragen. Dieses Ablesen erfolgt nach einiger Übung sehr rasch. Nach Summation der Beiträge für gleiche Atome, Multiplikation mit den Atomformfaktoren und Endsummation über alle Atome erhält man die gewünschten Strukturfaktoren.

Im Gegensatz zu dem Bragg-Lipson-Verfahren ist hier auch eine Summation über gleichwertige Atome erforderlich. Diese Arbeitsvermehrung, die sich übrigens nur bei hochsymmetrischen Kristallen, jedoch nicht bei den niedrigsymmetrischen und vielparametrigen organischen Strukturen bemerkbar macht, bei denen gerade die übliche Intensitätsberechnung besonders langwierig ist, wird durch die gleichzeitige Erfassung von Ebenenserien mehr als wettgemacht. Auch sind in vielen Fällen auf Grund der übersichtlichen Anordnung die Gesetzmäßigkeiten gleichwertiger Atomanord-

* Bezugsquelle für den Kartensatz, die Maßstäbe sowie Tabellenformulare: PAN G.m.b.H., Abt. Wiss. Apparatebau, München 19, Bothmerstr. 14.

nungen leicht zu berücksichtigen, ohne daß ein eigenes Ablesen erforderlich wäre.

Für $(hk0)$ gilt:

$$\Delta S_{(hk0)} = 2 \cos 2\pi (h x_i + k y_i),$$

für (hkl) entsprechend:

$$\Delta S_{(hkl)} = 2 \cos 2\pi (h x_i + k y_i + l z_i).$$

Es unterscheidet sich also der Strukturfaktorenbeitrag bei konstant gehaltenen l, z. B. für Reflexe derselben Schichtlinie einer Drehkristall-Aufnahme, um eine für jedes Atom und jede Schichtlinie konstante Phasenverschiebung. Diese kann bei der Bestimmung der Strukturfaktoren dadurch berücksichtigt werden, daß nicht der End- oder Anfangspunkt, sondern ein der Phasenverschiebung entsprechender Punkt des Maßstabes an das Atom angelegt wird.

Wir haben dieses Verfahren mehrfach praktisch erproben können, z. B. bei der Struktur von Tetramethyl-naphthazarin[2] und verwenden es z. Zt. zu Rechnungen an einem von G. Scheibe vorgeschlagenen Eiweißmodell[3]. Im letzteren Falle handelt es sich um Intensitäten eines Kristalles ohne Symmetriezentrum. Es treten also außer cos-Gliedern auch sin-Glieder in der Intensitätsformel auf, die bei dem beschriebenen Verfahren ebenfalls durch Verschieben der Maßstäbe (um π) leicht gebildet werden können.

[2] Noch unveröff.
[3] S. auch G. Scheibe, Naturwiss. **35**, 168 [1948].

NOTIZEN

Die Temperaturabhängigkeit der Gestalt der Fließkurven nicht-Newtonscher Verbindungen und ihre Beziehung zum Transformationspunkt

Von Walter Scheele und Thies Timm

Kolloid-Abt. des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **4a**, 639—640 [1949]; eingeg. am 16. Sept. 1949)

Im Rahmen unserer fließkundlichen Untersuchungen[1] haben wir kürzlich ein umfangreiches Versuchsmaterial veröffentlicht, das u. a. die Gültigkeit der allgemein zur Beschreibung der Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme vorgeschlagenen Beziehung[2]

$$v = K \tau^n \qquad (1)$$

beweist[3]. In (1) ist v (cm sec^{-1}) die Fließgeschwindigkeit und τ (kg cm^{-2}) die Schubspannung. Der Exponent n in (1) ist in den bislang untersuchten Temperaturbereichen eine lineare, steigende, der log der Konstanten K eine lineare, fallende Funktion von $1/T$. Dehnt man die Messungen der Fließkurven über größere Bereiche von Temperatur und Schubspannung aus, so beobachtet man schließlich das Auftreten eines Maximums der Funktion $n = f(1/T)$ bzw. eines Minimums der Funktion $\log K = \varphi(1/T)$. Als ein Beispiel unter vielen zeigen wir mit Abb. 1 das Fließkurvendiagramm eines relativ hochpolymeren Polyvinylacetats. Man sieht, wie die Steigung der doppeltlogarithmischen Fließkurven (n) zunächst mit T zunimmt, um dann wieder kontinuierlich abzunehmen. Die größte Steigung besitzt etwa die Fließkurve bei 60 °. In Abb. 2 sind die ermittelten Werte für n bzw. $\log K$ gegen $1/T$ aufgetragen. Von besonderer Bedeutung ist die Funktion $n = f(1/T)$. Es sieht so aus, als ob es für jeden nicht-Newtonschen Körper eine Temperatur gibt, bei der er Newtonsches Fließen zeigt,

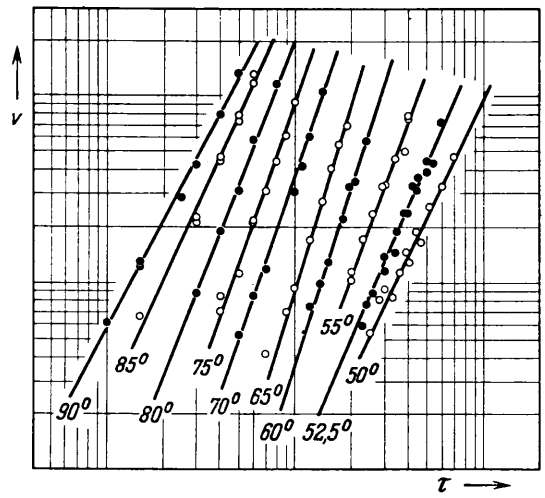


Abb. 1. Fließkurvendiagramm eines Polyvinylacetats mittleren Polymerisationsgrades.

wenn nämlich mit steigender Temperatur n schließlich einmal gleich 1 wird. Wir sehen bei dieser Diskussion davon ab, ob es immer möglich sein wird, diese Temperatur zu erreichen. Es hat ferner den Anschein, als ob nun auch bei tiefen Temperaturen der Exponent n sich dem Werte 1 nähert. Dazwischen hat n ein Maximum. Wir neigen zu der Auffassung, daß die Temperatur des Maximums mit dem Transformationspunkt in Beziehung gebracht werden kann, betonen aber,

[1] W. Scheele u. Mitarbb., Kolloid-Z. **103**, 1; **105**, 210 [1943]; **108**, 44 [1944].
[2] T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 322 ff., New York 1948.
[3] W. Scheele, Z. Naturforschg. **4a**, 433 [1949].

nungen leicht zu berücksichtigen, ohne daß ein eigenes Ablesen erforderlich wäre.

Für $(hk0)$ gilt:

$$\Delta S_{(hk0)} = 2 \cos 2\pi (h x_i + k y_i),$$

für (hkl) entsprechend:

$$\Delta S_{(hkl)} = 2 \cos 2\pi (h x_i + k y_i + l z_i).$$

Es unterscheidet sich also der Strukturfaktorenbeitrag bei konstant gehaltenen l, z. B. für Reflexe derselben Schichtlinie einer Drehkristall-Aufnahme, um eine für jedes Atom und jede Schichtlinie konstante Phasenverschiebung. Diese kann bei der Bestimmung der Strukturfaktoren dadurch berücksichtigt werden, daß nicht der End- oder Anfangspunkt, sondern ein der Phasenverschiebung entsprechender Punkt des Maßstabes an das Atom angelegt wird.

Wir haben dieses Verfahren mehrfach praktisch erproben können, z. B. bei der Struktur von Tetramethyl-naphthazarin[2] und verwenden es z. Zt. zu Rechnungen an einem von G. Scheibe vorgeschlagenen Eiweißmodell[3]. Im letzteren Falle handelt es sich um Intensitäten eines Kristalles ohne Symmetriezentrum. Es treten also außer cos-Gliedern auch sin-Glieder in der Intensitätsformel auf, die bei dem beschriebenen Verfahren ebenfalls durch Verschieben der Maßstäbe (um π) leicht gebildet werden können.

[2] Noch unveröff.

[3] S. auch G. Scheibe, Naturwiss. **35**, 168 [1948].

NOTIZEN

Die Temperaturabhängigkeit der Gestalt der Fließkurven nicht-Newtonscher Verbindungen und ihre Beziehung zum Transformationspunkt

Von Walter Scheele und Thies Timm

Kolloid-Abt. des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **4a**, 639—640 [1949]; eingeg. am 16. Sept. 1949)

Im Rahmen unserer fließkundlichen Untersuchungen[1] haben wir kürzlich ein umfangreiches Versuchsmaterial veröffentlicht, das u. a. die Gültigkeit der allgemein zur Beschreibung der Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme vorgeschlagenen Beziehung[2]

$$v = K \tau^n \qquad (1)$$

beweist[3]. In (1) ist v (cm sec^{-1}) die Fließgeschwindigkeit und τ (kg cm^{-2}) die Schubspannung. Der Exponent n in (1) ist in den bislang untersuchten Temperaturbereichen eine lineare, steigende, der log der Konstanten K eine lineare, fallende Funktion von $1/T$. Dehnt man die Messungen der Fließkurven über größere Bereiche von Temperatur und Schubspannung aus, so beobachtet man schließlich das Auftreten eines Maximums der Funktion $n = f(1/T)$ bzw. eines Minimums der Funktion $\log K = \varphi(1/T)$. Als ein Beispiel unter vielen zeigen wir mit Abb. 1 das Fließkurvendiagramm eines relativ hochpolymeren Polyvinylacetats. Man sieht, wie die Steigung der doppeltlogarithmischen Fließkurven (n) zunächst mit T zunimmt, um dann wieder kontinuierlich abzunehmen. Die größte Steigung besitzt etwa die Fließkurve bei 60 °. In Abb. 2 sind die ermittelten Werte für n bzw. $\log K$ gegen $1/T$ aufgetragen. Von besonderer Bedeutung ist die Funktion $n = f(1/T)$. Es sieht so aus, als ob es für jeden nicht-Newtonschen Körper eine Temperatur gibt, bei der er Newtonsches Fließen zeigt,

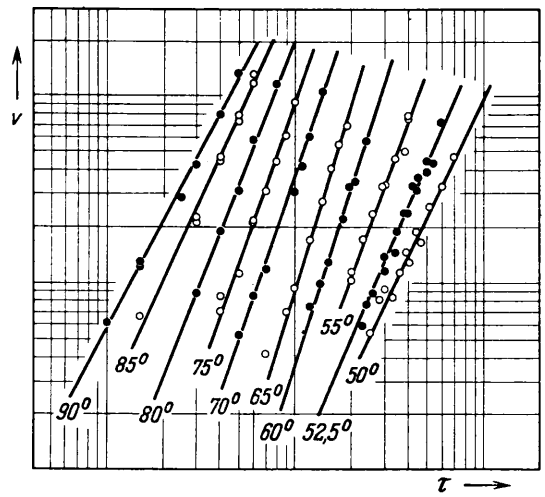


Abb. 1. Fließkurvendiagramm eines Polyvinylacetats mittleren Polymerisationsgrades.

wenn nämlich mit steigender Temperatur n schließlich einmal gleich 1 wird. Wir sehen bei dieser Diskussion davon ab, ob es immer möglich sein wird, diese Temperatur zu erreichen. Es hat ferner den Anschein, als ob nun auch bei tiefen Temperaturen der Exponent n sich dem Werte 1 nähert. Dazwischen hat n ein Maximum. Wir neigen zu der Auffassung, daß die Temperatur des Maximums mit dem Transformationspunkt in Beziehung gebracht werden kann, betonen aber,

[1] W. Scheele u. Mitarbb., Kolloid-Z. **103**, 1; **105**, 210 [1943]; **108**, 44 [1944].

[2] T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 322 ff., New York 1948.

[3] W. Scheele, Z. Naturforschg. **4a**, 433 [1949].

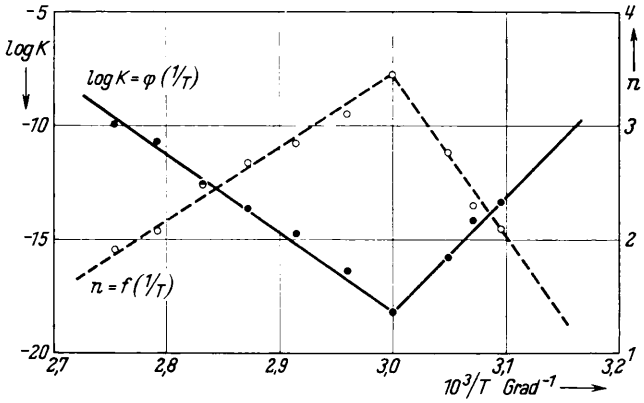


Abb. 2. Abhängigkeit der Konstanten n und K in (1) von der Temperatur.

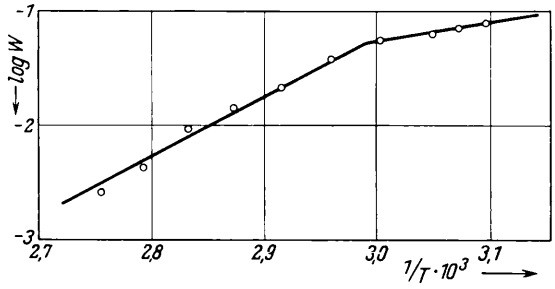


Abb. 3. Abhängigkeit der Verformungsleistung W von der Temperatur bei einem Polyvinylacetat. Verformungsleistung berechnet für τ 10⁻⁵ cm sec⁻¹.

daß wir den experimentellen Beweis hierfür noch erbringen müssen, was etwa durch Aufnahme der Volumen-Temperatur-Kurven zu geschehen hat. Wesentlich ist ferner, daß die Temperaturfunktion der Verformungsleistung[4] bei der Temperatur des Maximums von n einen Knick zeigt (Abb. 3). Wegen der Bedeutung der hier bereits kurz mitgeteilten Zusammenhänge sind weitere Untersuchungen und auch theoretische Überlegungen im Gange. Wahrscheinlich ist das Auftreten des Maximums — falls es mit dem Transformationspunkt zusammenhängt — für die Erforschung der physikalischen Bedeutung des Exponenten n von Wichtigkeit. Alle bislang durchgeführten rheologischen Untersuchungen[4] wurden bei Temperaturen oberhalb des Maximums durchgeführt.

[4] Vgl. Anm. 1 und 3 sowie W. Scheele, N. Ellerbroek u. I. Friedrich, Kolloid-Z. **114** [1949]: im Druck.

Messungen des Balmer-Sprungs

Von G. R. Miczaika

Badische Landes-Sternwarte Heidelberg-Königstuhl

(Z. Naturforschg. **4a**, 640 [1949]; eingeg. am 2. Nov. 1949)

Die vor einiger Zeit mitgeteilten[1] Messungen der Diskontinuität D an der Balmer-Grenze in Spektren von B-, A- und F-Sternen wurden auf den Registrierblättern der Spektren durch Extrapolation des Kontinuumsverlaufs vom Sichtbaren bzw. UV über die Sprungstelle in der Nähe von λ 3700 Å hinaus ausgeführt. Die diesem Verfahren anhaftende Willkür läßt mit systematischen und zufälligen Fehlern rechnen, die u. a. auch vom Spektraltyp und der Extinktion abhängen werden, da ein geradliniger Verlauf des Kontinuums nur bei einer Darstellung von $\log J$ (Intensität) gegen $1/\lambda$ zu erwarten ist. Die Verwendung der mitgeteilten D-Werte als Absolutwerte ist daher nicht statthaft.

[1] G. R. Miczaika, Z. Naturforschg. **3a**, 129 [1948] = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 53 [1948].

BESPRECHUNGEN

Grundlagen der abzählenden Geometrie. Von Francesco Severi. Heft 2 der Reihe „Mathematische Forschung", herausg. von Wilhelm Blaschke. Wolfenbütteler Verlagsanstalt, Wolfenbüttel 1948. 124 S., Preis kart. DM 8.—.

Der Verfasser, führender Geometer Italiens, hat die Früchte seiner vierzigjährigen Tätigkeit auf dem Gebiete der abzählenden, algebraischen Geometrie während der Kriegszeit in zwei italienischen Abhandlungen mit großer Linie zusammengefaßt. Das vorliegende Forschungsheft, das als erstes einer neu eingerichteten Reihe erschienen ist, bringt eine von W. Gröbner besorgte und lange erwartete deutsche Ausgabe mit zahlreichen Ergänzungen für ein breiteres Leserpublikum sowie mit einer besonderen, eingehenden historischen Einführung von Severis Hand. — Die Bedeutung der Ausgabe steht außer Frage. Es muß aber erwähnt werden, daß zwischen den Grundauffassungen der italienischen Schule Severis und denen der übrigen, deutschen und angelsächsischen Algebraiker und Geometer schwer überbrückbare Fragen stehen; die Kritik der Algebraiker hat z. B. erst kürzlich auf dem Österreichischen Mathematiker-Kongreß in Innsbruck lange Erörterungen ausgelöst, in deren Verlauf Herr Severi durch die Unterscheidung zwischen „il rigore rigoroso" und „il rigore intuitivo" einem Dilemma zu entgehen versuchte. Egon Ullrich, Gießen.

Elektronenemission, Elektronenbewegung und Hochfrequenztechnik, Teil I. Herausgegeben von G. Goubau und J. Zenneck. Bd. 15 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946". (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science). Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948. 295 S., 8°, Preis DM 10.—.

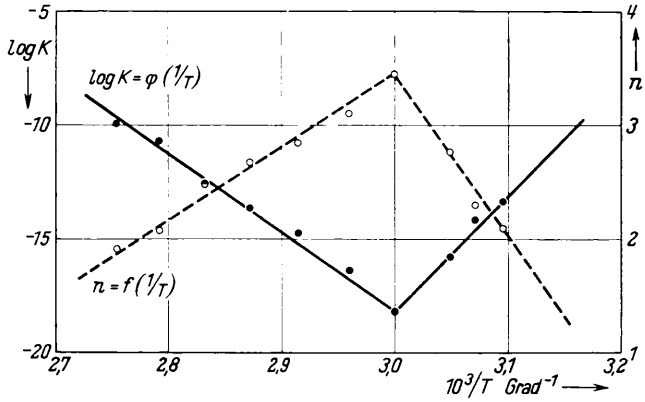


Abb. 2. Abhängigkeit der Konstanten n und K in (1) von der Temperatur.

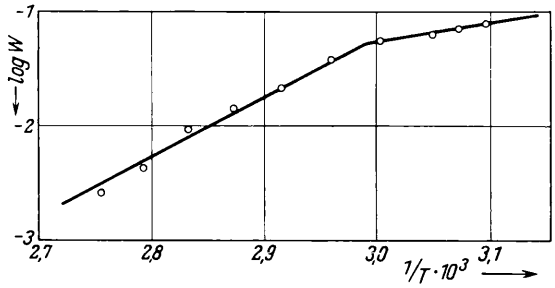


Abb. 3. Abhängigkeit der Verformungsleistung W von der Temperatur bei einem Polyvinylacetat. Verformungsleistung berechnet für ε 10⁻⁵ cm sec⁻¹.

daß wir den experimentellen Beweis hierfür noch erbringen müssen, was etwa durch Aufnahme der Volumen-Temperatur-Kurven zu geschehen hat. Wesentlich ist ferner, daß die Temperaturfunktion der Verformungsleistung[4] bei der Temperatur des Maximums von n einen Knick zeigt (Abb. 3). Wegen der Bedeutung der hier bereits kurz mitgeteilten Zusammenhänge sind weitere Untersuchungen und auch theoretische Überlegungen im Gange. Wahrscheinlich ist das Auftreten des Maximums — falls es mit dem Transformationspunkt zusammenhängt — für die Erforschung der physikalischen Bedeutung des Exponenten n von Wichtigkeit. Alle bislang durchgeführten rheologischen Untersuchungen[4] wurden bei Temperaturen oberhalb des Maximums durchgeführt.

[4] Vgl. Anm. 1 und 3 sowie W. Scheele, N. Ellerbroek u. I. Friedrich, Kolloid-Z. **114** [1949]: im Druck.

Messungen des Balmer-Sprungs

Von G. R. Miczaika

Badische Landes-Sternwarte Heidelberg-Königstuhl

(Z. Naturforschg. **4a**, 640 [1949]; eingeg. am 2. Nov. 1949)

Die vor einiger Zeit mitgeteilten[1] Messungen der Diskontinuität D an der Balmer-Grenze in Spektren von B-, A- und F-Sternen wurden auf den Registrierblättern der Spektren durch Extrapolation des Kontinuumsverlaufs vom Sichtbaren bzw. UV über die Sprungstelle in der Nähe von λ 3700 Å hinaus ausgeführt. Die diesem Verfahren anhaftende Willkür läßt mit systematischen und zufälligen Fehlern rechnen, die u. a. auch vom Spektraltyp und der Extinktion abhängen werden, da ein geradliniger Verlauf des Kontinuums nur bei einer Darstellung von $\log J$ (Intensität) gegen $1/\lambda$ zu erwarten ist. Die Verwendung der mitgeteilten D-Werte als Absolutwerte ist daher nicht statthaft.

[1] G. R. Miczaika, Z. Naturforschg. **3a**, 129 [1948] = Mitt. Sternwarte Heidelberg Nr. 53 [1948].

BESPRECHUNGEN

Grundlagen der abzählenden Geometrie. Von Francesco Severi. Heft 2 der Reihe „Mathematische Forschung", herausg. von Wilhelm Blaschke. Wolfenbütteler Verlagsanstalt, Wolfenbüttel 1948. 124 S., Preis kart. DM 8.—.

Der Verfasser, führender Geometer Italiens, hat die Früchte seiner vierzigjährigen Tätigkeit auf dem Gebiete der abzählenden, algebraischen Geometrie während der Kriegszeit in zwei italienischen Abhandlungen mit großer Linie zusammengefaßt. Das vorliegende Forschungsheft, das als erstes einer neu eingerichteten Reihe erschienen ist, bringt eine von W. Gröbner besorgte und lange erwartete deutsche Ausgabe mit zahlreichen Ergänzungen für ein breiteres Leserpublikum sowie mit einer besonderen, eingehenden historischen Einführung von Severis Hand. — Die Bedeutung der Ausgabe steht außer Frage. Es muß aber erwähnt werden, daß zwischen den Grundauffassungen der italienischen Schule Severis und denen der übrigen, deutschen und angelsächsischen Algebraiker und Geometer schwer überbrückbare Fragen stehen; die Kritik der Algebraiker hat z. B. erst kürzlich auf dem Österreichischen Mathematiker-Kongreß in Innsbruck lange Erörterungen ausgelöst, in deren Verlauf Herr Severi durch die Unterscheidung zwischen „il rigore rigoroso" und „il rigore intuitivo" einem Dilemma zu entgehen versuchte. Egon Ullrich, Gießen.

Elektronenemission, Elektronenbewegung und Hochfrequenztechnik, Teil I. Herausgegeben von G. Goubau und J. Zenneck. Bd. 15 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946". (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science). Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948. 295 S., 8°, Preis DM 10.—.

Zur relativistischen Quantenmechanik

Von WALTER WESSEL *

(Z. Naturforschg. 4a, 645—653 [1949]; eingegangen am 17. Mai 1949)

Die früher[1] mitgeteilten Ergebnisse einer Darstellungstheorie der verallgemeinerten Dirac-Gleichung werden nach zwei einander ergänzenden Methoden abgeleitet (Abschnitt 2 und 3). Einzelheiten, auf die wir besonders hinweisen möchten, sind das Verhältnis zu der Theorie von Bopp in der Einleitung, die Charakterisierung der Darstellungen durch einen kleinsten Spin im 3. Abschnitt, die Realitätsverhältnisse der endlichen und unendlichen Darstellungen am Ende des 3. Abschnittes und die Auflösung der Wellengleichung nach dem Eigenwertparameter am Schlusse der Arbeit.

In mehreren Arbeiten wurde versucht, das Spinphänomen, insofern als darin neue Freiheitsgrade der Elementarteilchen zum Vorschein kommen, aus dem Auftreten höherer Zeitableitungen in ihrer klassischen Bewegungsgleichung zu deuten. Wir gingen dabei zunächst[2] von punktförmigen Teilchen aus, bei denen die *Strahlungskraft* Ableitungen bis zur Dritten enthält. Hiermit läßt sich das für das Diracsche Elektron charakteristische Auseinanderfallen von Geschwindigkeit und Impuls verstehen. Um die Bewegungsgleichungen in die Form von Poisson-Klammern zu bringen und damit ihre Quantisierung vorzubereiten, erwies es sich später als notwendig[3], ein *magnetisches Moment* der Teilchen als selbständige Variable einzuführen, was dem Auftreten weiterer Zeitableitungen und damit der Annahme einer endlichen Ausdehnung der Teilchen entspricht. Dieses Programm hat neuerdings eine starke Unterstützung erfahren, indem Bopp zeigen konnte[4], daß endlich ausgedehnte Teilchen schon eine beschleunigungsabhängige *Ruhmasse* haben, so daß man auch bei Weglassen der eigentlichen Strahlungskraft dritte Ableitungen nach der Zeit erhält. Dies ist eine sehr erwünschte Erkenntnis, denn es war von vornherein klar[5], daß die Variablen des Spins eine über ihre Verwendung in der Strahlungskraft hinausgehende Bedeutung haben mußten, schon aus dem einfachen Grunde, weil es Elementarteilchen mit Spin, aber ohne Ladung, daher ohne Strahlungsreaktion (abgesehen von Momenten höherer Ordnung) gibt.

Bopp konnte die von uns durch eine heuristische Interpretation der Diracschen Algebra aufgestellten Poisson-Klammern folgerichtig aus seiner Lagrange-Funktion ableiten. Hinsichtlich dieser Klammern, d. h. insofern man sie als eine geschlossene Algebra auffaßt, stimmen unsere Formulierungen vollständig überein, wie an Hand der Schlüsseltabelle im nächsten Abschnitt leicht nachzurechnen ist. Ein Unterschied besteht jedoch in der Wahl der zugrundeliegenden kanonischen Variablen. Dieser hat zur Folge, daß eine von den Invarianten des Momententensors bei Bopp verschwindet: die von ihm abgeleiteten $g_{\alpha\beta}$ erfüllen die Identität $g^{\alpha\beta} g^{*}_{\alpha\beta} = 0$, wenn $g^{*}_{\alpha\beta}$ den zu $g_{\alpha\beta}$ dualen Tensor bedeutet ($\alpha, \beta = 1 \ldots 4$). In unseren Bezeichnungen bedeutet das $\mathfrak{M}\mathfrak{P} = I J = 0$ oder $I = 0$, da J nicht mit allen Variablen vertauschbar ist. Die Algebra hat daher bei uns wie bei Dirac 16, bei Bopp nur 15 Elemente. Der Grund für diesen Unterschied ist der, daß bei Bopp nur sechs Variable (die kanonischen $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{s}$) unabhängig sind, während sich unsere Poisson-Klammern auf sieben unabhängigen Elementen aufbauen[6]. Wir dürfen vielleicht hoffen, daß sich dieser Unterschied noch beheben läßt. Wir betrachten es als einen Vorzug unserer Formulierung, daß dabei die Geschwindigkeitskomponenten, in Analogie zu Dirac, auch in der klassischen

* Z. Zt. in USA.

[1] W. Wessel, Z. Naturforschg. **3a**, 559 [1948]. Im folgenden als *2* zitiert.

[2] W. Wessel, Z. Physik **92**, 407 [1934].

[3] W. Wessel, Ann. Physik (5) **43**, 565 [1943]; Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946]. Die letztgenannte Arbeit wird im folgenden als *1* zitiert. Sie erschien auch (mit abweichender Formelzählung) als FIAT-Report 1131.

[4] F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948].

[5] W. Wessel, Z. Physik **110**, 625 [1938].

[6] Wir gehen von vier komplexen Spinoren aus, d. h. von acht reellen Größen, und bilden daraus die 16 Elemente der Diracschen Algebra. Zwischen diesen bestehen 9 Identitäten, so daß $16 - 9 = 7$ Elemente übrigbleiben. Früher wurden versehentlich nur 8 Identitäten aufgezählt [die achte ist die Gl. (3,26)]. Hr. Kofink machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß nach seiner Aufstellung (Ann. Physik (V) **38**, 421 [1940]) diese Abzählung unvollständig ist. In der Tat hat Gl. (3,26) eine duale mit jM^{*} statt jM.

j_1	j_2	j_3	j_4 ;	k_1	k_2	k_3	k_4 ;	M_{23}	M_{31}	M_{12}	M_{14}	M_{24}	M_{34} ;	I	J
ι_1	ι_2	ι_3	ι_4 ;	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa_4$;	M_1	M_2	M_3	Π_1	Π_2	Π_3 ;	I	K
g_1	g_2	g_3	g_4 ;	g_{51}	g_{52}	g_{53}	g_{54} ;	g_{32}	g_{13}	g_{21}	g_{41}	g_{42}	g_{43} ;	0	g_5.

Theorie als nichtvertauschbar im Sinne nichtverschwindender Poisson-Klammern erscheinen [s. Anm. 3, Formeln (5,11)]; diese Eigenschaft geht verloren, wenn sie kanonisch sind.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Poisson-Klammern (P.-K.) als Vertauschungs-Relationen (V.-R.) umgedeutet und *Matrixdarstellungen* dafür angegeben werden. Es ist für uns das Gegebene, von der 16-gliedrigen Algebra auszugehen und den Fall $I = 0$ als Spezialfall aufzufassen. Der große Unterschied der folgenden Darstellungstheorie gegenüber der von Bopp[7] hat damit nichts zu tun; er beruht vielmehr darauf, daß wir nur *hermitesche* Matrizen zulassen. Wir kommen damit, wie schon früher[1] angedeutet, zu durchweg *unendlichen* Darstellungen. Wenn wir die Argumente noch einmal zusammenstellen dürfen, die uns zugunsten unseres Versuchs zu sprechen scheinen, so sind es die, daß damit alle Matrizen einer unmittelbaren physikalischen Deutung fähig werden und überhaupt, teilweise auch hinsichtlich der Kontinuität ihrer Eigenwerte, auf gleichen Fuß mit Koordinaten und Impulsen kommen. Das Problem der *Massenspektren* nimmt damit, wie auch schon gezeigt wurde, einen sehr günstigen Aspekt an, und insbesondere erscheint ein unendlich vieldimensionaler Raum der Eigenvektoren als das geeignete Substrat zur Einordnung der *Strahlungskraft*, die nach wie vor unser Ziel bleibt. Auch Hill[8] erkannte bereits die Notwendigkeit kontinuierlicher Operatoren in der Dirac-Gleichung. Im Gegensatz zu den Arbeiten vieler anderer Autoren kennen unsere Darstellungen keine Klassifizierung nach einem bestimmten Spin, sondern nur nach einem *kleinsten* Spin. Es ist aber anzunehmen, daß die Teilchen in niederen Näherungen wie Teilchen mit diesem Spin reagieren.

1. Umdeutung der Poisson-Klammern. Nomenklatur

Soweit die P.-K. von *1* auf Produkte vertauschbarer Faktoren führen, können sie ohne weiteres in V.-R. umgedeutet werden, indem man rechterhand, unter Einführung einer Konstanten von der Dimension einer Wirkung, einen Faktor $i = \sqrt{-1}$ einfügt. Wir denken uns wieder wie früher[1] alle dimensionierten Größen (lateinische Buchstaben) mit Hilfe der Konstanten Γ und Λ von *1* als Vielfache dimensionsloser (griechische Buchstaben) ausgedrückt. Die Übersetzung vermittelt obenstehende Tabelle. In der dritten Zeile sind die entsprechenden Größen von Bopp angefügt.

Unsere u_k sind die $j_k/\sqrt{I^2 + J^2}$, das sind die $u_k/c = g_k/g_5$ bei Bopp; unsere U_k entsprechen seinen g_{5k}/g_5. *Alle Komponenten sind reell*: Ziehen des Index 4 verkehrt das Zeichen.

Zur Umdeutung geeignet sind nun entweder die Spinor-Relationen (*1*, 4,10) oder die Relationen (4,13), (4,16)—(4,22) der Tensoren, aus denen die Spinoren herausfallen. Es könnte wohl sein (ein Teil unserer Betrachtungen in *2* beruhte auf der Unterstellung dieser Möglichkeit), daß die Tensor-Relationen mehr Darstellungen haben als die Spinor-Relationen, aus denen sie hervorgehen, ebenso wie bekanntlich die V.-R. des Drehimpulses halbzahlige Darstellungen haben, die sich mit Koordinaten und Impulsen nicht erfüllen lassen. Die in der vorliegenden Arbeit gegebenen Darstellungen, auch die halbzahligen, sind jedoch beiden gemeinsam.

Im folgenden werden wir hauptsächlich das von den Tensor-Relationen ausgehende Verfahren beschreiben, weil es unter Benutzung in der Literatur bereits vorhandener Analysen die Darstellungen in geschlossener und vollständig ausreduzierter Form liefert. Wegen des Zusammenhanges mit den ursprünglichen P.-K. muß jedoch auch das von den Spinoren ausgehende Verfahren erläutert werden. Das kann um so leichter geschehen, als es ganz automatisch abläuft[9]. Es hat übrigens den Vorzug, die Eigenwertspektren der wichtigsten Darstellungselemente I und ι^4 in sehr übersichtlicher Form zu liefern; auch sind die Beziehungen (3,21) ff., die wir hier nur verifizieren, nicht wohl zu erraten, wenn man sich nicht einige Schritte der dahin führenden unitären Transformation ausrechnet.

2. Darstellungen I. Art: Spinor-Relationen

Wir nehmen also wie in Gl. (7) von *2* an:

$$[\psi_\mu \chi^\nu] = \delta_\mu^\nu \qquad [\psi_{\dot\mu} \chi^{\dot\nu}] = -\delta_{\dot\mu}^{\dot\nu}, \qquad (2,1)$$
$$\mu, \nu = 1,2 \qquad \dot\mu, \dot\nu = \dot1,\dot2$$

sämtliche übrigen Klammern Null. Die Lorentz-Invarianz dieser Beziehungen ist für die P.-K.

[7] F. Bopp u. F. L. Bauer, diese Z. **4a**, 611 [1949].
[8] E. L. Hill, Physic. Rev. (2) **73**, 910 [1948].
[9] Eine ausführliche Darstellung ist im Druck bei der Physical Review. (Erscheint voraussichtlich in Heft 10 des Bd. **76** [1949].)

in *1* bewiesen und überträgt sich ohne weiteres auf die V.-R. Um auf kanonische Variable im gewöhnlichen Sinne zu kommen, braucht man nur die Real- und Imaginärteile dieser Spinoren in der Form

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1+\psi_1^*) & q_1 &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\chi^1-\chi^{1*}) \\ p_2 &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_1-\psi_1^*) & q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi^1+\chi^{1*}) \end{aligned} \qquad (2,2)$$

einzuführen. Diese Verbindungen erfüllen in der Tat, wie man leicht nachrechnet, die Relationen

$$[p_m q_n] = \frac{1}{i}\delta_{mn}, \quad m,n = 1,2. \qquad (2,3)$$

Verfährt man mit den Spinoren des Index 2 ebenso, so erhält man zwei weitere unabhängige Paare p_3, p_4, q_3, q_4, womit sich die Gültigkeit von (2,3) auf $m,n = 1\ldots4$ erhöht. Diese Pseudokoordinaten und -Impulse haben natürlich keine einfachen Transformationseigenschaften (sind weder Vierervektoren noch Spinoren), und es ist recht merkwürdig, daß man mit ihnen Relationen der Form (2,3) erfüllen kann. Die Lorentz-Invarianz unseres Verfahrens beruht zunächst auf (2,1) und folgt weiter unten direkt aus dem im Anschluß an (3,3) und (3,4) Gesagten.

Drückt man nun unsere wie früher [in *1*, Formeln (3,11) und (3,7)] in der Notation von Laporte und Uhlenbeck[10] geschriebenen M_{ik} in diesen Variablen aus, so erscheinen sie jeweils zusammengesetzt aus zwei Ausdrücken in der Form von Drehimpulskomponenten. Eine kanonische Transformation $p_k = \partial S/\partial q_k$, $\bar{q}_k = \partial S/\partial p_k$ mit der Erzeugenden

$$\begin{aligned} &S(q_1\cdots q_4;\ \bar{p}_1\cdots\bar{p}_4) \\ &= \sqrt{2}\sum_{k=1}^{4} \bar{p}_k q_k - \bar{p}_1\bar{p}_2 - \bar{p}_3\bar{p}_4 - q_1 q_2 - q_3 q_4 \end{aligned} \qquad (2,4)$$

bringt dann die vier Matrizen I, ι^4, M_3, $\varkappa_3$ in die Form

$$\begin{aligned} \mathrm{M}_3 &= {}^1\!/_2\,(-H_1+H_2+H_3-H_4) \\ \mathrm{I} &= {}^1\!/_2\,(H_1-H_2+H_3-H_4) \\ \varkappa_3 &= {}^1\!/_2\,(H_1+H_2-H_3-H_4) \\ \iota^4 &= {}^1\!/_2\,(H_1+H_2+H_3+H_4), \end{aligned} \qquad (2,5)$$

[10] O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Physic. Rev. **37**, 1380 u. 1552 [1931].

wobei die H_k die Bedeutung

$$H_k = {}^1\!/_2\,(p_k^2 + q_k^2), \qquad (2,6)$$

also die Eigenwerte $n_k + {}^1\!/_2$, $n_k = 0,1,2,3\ldots$ haben. Die vier Größen unter (2,5) sind also sämtlich ganzzahlig oder halbganz, und mit ihren Eigenwerten kann man die übrige Darstellung beziffern. *Die Wahl des Wertes von* I, *ganz oder halbganz, bestimmt jeweils eine von untereinander nicht kombinierenden Klassen*, da nach *1* (4,19) die Invariante I mit allen andern Variablen vertauschbar ist.

Innerhalb jeder Klasse ist das natürliche Ausgangselement ι^4. Es ist positiv definit; sein niedrigster Wert ist wegen der „Nullpunkts"-Terme in (2,6) Eins. Jeder andere Wert kann nur durch eine endliche Anzahl von Kombinationen $n_1\ldots n_4$ hergestellt werden. Bei gegebenem I hat man nach (2,5) $\iota^4 = n_2 + n_4 + \mathrm{I} + 1 = n_1 + n_3 - \mathrm{I} + 1$, d. h. immer

$$\iota^4 \geqq |\mathrm{I}| + 1. \qquad (2,7)$$

Jeder ι^4-Wert ist noch $(\iota^4 - \mathrm{I})$ $(\iota^4 + \mathrm{I})$-fach entartet, denn es können noch $\iota^4 - \mathrm{I}$ Kombinationen $n_2 + n_4$ mit $\iota^4 + \mathrm{I}$ Kombinationen $n_1 + n_3$ vereinigt werden. Da M_1, M_2, M_3 und $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ mit ι^4 vertauschbar sind, zerfallen sie in quadratische Stufenmatrizen mit dieser Zeilen- und Kolonnenzahl. Damit hat man alle in *2* behaupteten Ergebnisse bis auf die kontinuierlichen Spektren, die sich übersichtlicher aus der Tensor-Darstellung ergeben.

Der Nachteil der eben ausgeführten Darstellung ist der, daß sich das Bildungsgesetz der Matrizen nicht sehr übersichtlich schreiben läßt, und daß die eben genannten Stufenmatrizen nicht in voll reduzierter Form erscheinen. Man kann sie noch nach den Darstellungen der Drehungsgruppe weiter zerlegen. Um sie in dieser Normalform zu erhalten, geht man besser von den Tensor-Relationen aus.

3. Darstellungen II. Art: Tensor-Relationen

Die darzustellenden Beziehungen lassen sich übersichtlich nach Art einer Gruppentafel zusammenfassen, wenn man darin die Reihen durch den Faktor a, die Spalten durch den Faktor b in der Relation $[a\,b] = a\,b - b\,a$ bezeichnet und an ihrer Kreuzung $1/i\,[a\,b]$ einträgt. Die später benutzten M_k, Π_k sind hier noch als M_{ik} bezeichnet.

	I	K	ι^l	$\varkappa^l$	M'^s
I	0	0	0	0	0
K	0	0	$\varkappa^l$	ι^l	0
ι_i	0	$-\varkappa_i$	$-M_i^l$	$-K\delta_i^l$	$\delta_i^s\iota^r-\delta_i^r\iota^s$
$\varkappa_i$	0	$-\iota_i$	$K\delta_i^l$	M_i^l •	$\delta_i^s\varkappa^r-\delta_i^r\varkappa^s$
M_{ik}	0	0	$\delta_i^l\iota_k-\delta_k^l\iota_i$	$\delta_i^l\varkappa_k-\delta_k^l\varkappa_i$	$\delta_i^r M_k^s-\delta_k^r M_i^s$ $-\delta_i^s M_k^r+\delta_k^s M_i^r$

(3,1)

Von den Nebenbedingungen, die diese Größen in *1* noch erfüllen, wird für die Bestimmung der Darstellungen nur (3,24) in *1* gebraucht. In unseren jetzigen Bezeichnungen und im Operatorsinne lauten sie

$$\vec{M}^2-\vec{\Pi}^2=I^2-K^2-1$$
$$\vec{M}\vec{\Pi}=IK. \tag{3,2}$$

Der Zusatz -1 ergibt sich aus der Darstellung in Abschn. 2; das Minuszeichen in der zweiten Gleichung in *1* war irrtümlich.

Wir beginnen mit der Darstellung der M_k bzw. M_k, Π_k. Ihre V.-R. finden sich in der rechten unteren Ecke von (3,1). Man betrachtet sie am besten in der Reihenfolge

$$[M_i M_k]=i M_l$$
$$[M_i \Pi_k]=i \Pi_l$$
$$[\Pi_i \Pi_k]=-i M_l \tag{3,3}$$
$$(i\,k\,l)=(123)$$

und

$$[M_1 \Pi_1]=[M_2 \Pi_2]=[M_3 \Pi_3]=0. \tag{3,4}$$

Diese Relationen machen die M_k, Π_k zu dem „Kern" der Darstellungen der Lorentz-Transformation[11]. In der Form

$$U_k=\exp i\varphi \begin{Bmatrix} M_k \\ \Pi_k \end{Bmatrix} \tag{3,5}$$

bilden sie die unitären Matrizen, die Drehungen (M_k) um einen Winkel φ bzw. Lorentz-Transformationen (Π_k) aller übrigen Größen des Schemas (3,1) vermitteln, wie man ausgehend von infinitesimalen Transformationen leicht nachweist.

Diese unitären Darstellungen sind in den letzten Jahren von mehreren Autoren eingehend studiert worden[12]. Wigner[13] erkannte schon vor langem, daß sie *unendlich* sind. Wir können unmittelbar an Harish-Chandra anknüpfen. Die Aufgabe ist, zu den sechs M_k, Π_k-Matrizen, die in dem Schema (3,1) die Natur einer Untergruppe (Subalgebra) haben, die $\varkappa_k$- und besonders die ι_k-Matrizen hinzuzukonstruieren, die die Wellengleichung aufbauen.

Das erste Tripel (3,3) bildet einfach die V.-R. des Drehimpulses; man hat also mit

$$M_1+iM_2=M,\quad M_1-iM_2=M^\dagger \tag{3,6}$$

($\dagger$ transformiert und konjugiert) einfach

$$(\varkappa\mu\,|\,M\,|\,\varkappa'\mu')$$
$$=\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu+1)}\;\delta_{\varkappa\varkappa'}\delta_{\mu,\mu'+1}$$
$$(\varkappa\mu\,|\,M_3\,|\,\varkappa'\mu')=\mu\cdot\delta_{\varkappa\varkappa'}\delta_{\mu\mu'} \tag{3,7}$$
$$\varkappa \text{ ganz oder halbganz } (\geq 0),$$
$$\varkappa\geq\mu\geq-\varkappa.$$

Für die Π_k setzen wir mit Harish-Chandra[15] nach Weyl[14]

$$\Pi_1+i\Pi_2=\Pi,\quad \Pi_1-i\Pi_2=\Pi^\dagger \tag{3,8}$$

[11] B. L. van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin 1932.
[12] V. Bargmann, Ann. of Math. (2) **48**, 568 [1947]; Harish-Chandra, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **189**, 372 [1947]; I. Gelfand u. M. Neumark, Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique **10**, 93 [1946].
[13] E. Wigner, Ann. of Math. **40**, 149 [1939].
[14] H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1931.

$$
\begin{aligned}
&(\varkappa\mu\,|\Pi_1|\,\varkappa'\mu')\\
&= \{ -a_\varkappa \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)}\ \delta_{\varkappa,\varkappa'+1}\\
&\quad + b_\varkappa \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu+1)}\ \delta_{\varkappa\varkappa'}\\
&+ a^\dagger_{\varkappa+1}\sqrt{(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)}\ \delta_{\varkappa,\varkappa'-1}\}\,\delta_{\mu,\mu'+1}\cdot\\
&(\varkappa\mu\,|\Pi_3|\,\varkappa'\mu')\\
&= \{ a_\varkappa \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu)}\ \delta_{\varkappa,\varkappa'+1}\\
&\quad + b_\varkappa\cdot\mu\cdot\delta_{\varkappa\varkappa'}\\
&+ a^\dagger_{\varkappa+1}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu+1)}\ \delta_{\varkappa,\varkappa'-1}\}\,\delta_{\mu\mu'}\cdot
\end{aligned}
\tag{3,9}
$$

Unter $a^\dagger_\varkappa$ ist zunächst einfach die zu $a_\varkappa$ konjugiert komplexe Zahl zu verstehen; b kann als reell angenommen werden. Da wir die a, $a^\dagger$, b weiter unten als Matrizen zu betrachten haben, achten wir in Produkten auf die Faktorenfolge. Diese Π-Matrizen erfüllen (3,4) und das *zweite* Tripel (3,3) ohne weitere Voraussetzungen über die $a_\varkappa$ und $b_\varkappa$.

Bedingungsgleichungen für diese Größen ergeben sich, wenn man in das dritte Tripel (3,3) einsetzt, weil je zwei Π_k ein von $a_\varkappa$ und $b_\varkappa$ freies M_k ergeben müssen. Man findet nach einiger Rechnung

$$
\begin{aligned}
(\varkappa-1)\,a_\varkappa\,b_{\varkappa-1} &= (\varkappa+1)\,b_\varkappa\,a_\varkappa\\
(\varkappa-1)\,b_{\varkappa-1}\,a^\dagger_\varkappa &= (\varkappa+1)\,a^\dagger_\varkappa\,b_\varkappa\\
(2\varkappa+3)\,a^\dagger_{\varkappa+1}\,a_{\varkappa+1} - (2\varkappa-1)\,a_\varkappa\,a^\dagger_\varkappa - b^2_\varkappa &= 1\,.
\end{aligned}
\tag{3,10}
$$

Zu ihrer Auflösung ziehen wir nun die I, K von Gl. (3,2) heran. Diese Invarianten spielen im Schema der V.-R. (3,3) dieselbe Rolle wie das drehinvariante Quadrat des Impulsmoments in der Quantentheorie des Drehimpulses. Sie sind nach (3,1) mit allen M_k und Π_k vertauschbar und können daher, solange man im Rahmen dieser Größen bleibt, als c-Zahlen behandelt werden. Jede Lorentz-Darstellung wird daher durch zwei Parameter charakterisiert. Man erhält nun aus der zweiten Relation (3,2) einfach

$$
b_\varkappa = \frac{\mathrm{I\,K}}{\varkappa(\varkappa+1)}\,. \tag{3,11}
$$

Das ist Gl. (18) bei Harish-Chandra. Sie führt die $b_\varkappa$ unmittelbar auf die beiden Invarianten zurück. Die erste Relation ergibt ähnlich

$$
-(\varkappa+1)(2\varkappa+3)\,a^\dagger_{\varkappa+1}\,a_{\varkappa+1} - \varkappa(2\varkappa-1)\,a_\varkappa\,a^\dagger_\varkappa + \varkappa(\varkappa+1)(1-b^2_\varkappa) = \mathrm{I}^2 - \mathrm{K}^2 - 1\,. \tag{3,12}
$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit der dritten Gl. (3,10) ergibt sich sofort, mit Benutzung von (3,11):

$$
a_\varkappa\,a^\dagger_\varkappa = \left(1-\frac{\mathrm{I}^2}{\varkappa^2}\right)\frac{\mathrm{K}^2_\varkappa+\varkappa^2}{(2\varkappa-1)(2\varkappa+1)} \tag{3,13}
$$

$$
a^\dagger_{\varkappa+1}\,a_{\varkappa+1} = \left(1-\frac{\mathrm{I}^2}{(\varkappa+1)^2}\right)\frac{\mathrm{K}^2_\varkappa+(\varkappa+1)^2}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)}\,.
$$

Sieht man hier von dem Index $\varkappa$ an K ab, den wir mit Hinblick auf das folgende hinzugefügt haben, so sind die beiden Formeln (3,13) gleichbedeutend unter sich und mit Formel (16) bei Harish-Chandra. (Man beachte $j = \mathrm{I}$, $I/j = \mathrm{K}$.) Damit die Π_k-Matrizen hermitesch reell sind (die Darstellung unitär ist), muß $a\,a^\dagger \geqq 0$, also

$$
\mathrm{I}^2 = \varkappa^2_{\min} \tag{3,14}
$$

sein, in Worten: *der Betrag von* I *ist der kleinste in der Darstellung vorkommende Wert von* $\varkappa$. Die beiden ersten Formeln (3,10) sind, da wir die Faktoren noch als vertauschbar betrachten, schon durch (3,11) erfüllt.

Der Wert von I tritt damit in diesen unendlichen Darstellungen an die Stelle eines gegebenen Spins der Teilchen[16]. Nach dem in *1* Gl. (6,22) bewiesenen Erhaltungssatze stellt ja die Matrix $-\mathfrak{M}/\Gamma\Lambda$ den Spin dar. Unser $\varkappa$ ist der Maximalwert der Komponenten von $\vec{\mathfrak{M}}$, also in der Form $\sqrt{\varkappa(\varkappa+1)}$ der Absolutwert des Spins. Die $\varkappa$-Werte sind in unseren Darstellungen nicht beschränkt, vielmehr

[15] Die Buchstaben a und b an Stelle der p bei Harish-Chandra sind gewählt, um Verwechslung von + und † zu vermeiden. Zur Übersetzung der übrigen Bezeichnungen diene die folgende Tabelle:

HCh	I	J^2	k	m	j	μ
wir	IK	$\mathrm{I}^2-\mathrm{K}^2-1$	$\varkappa$	μ	I	K.

Wesentlich ist die Zerlegung von I in die zwei Faktoren I und K. Bei HCh, der sich nur mit den M_k, Π_k befaßt, sind I und J^2 mit allen Größen vertauschbar. In unserem Schema (3,1) trifft das nur für I, nicht für K zu. Die Größe t^4, die bei uns neben I, $\varkappa$ und μ das vierte klassifizierende Element ist, kommt bei HCh nicht vor.

[16] Die folgende Auffassung ist offenbar im Rahmen unserer Theorie natürlicher als der Begriff des „reinen" Spins, zu dem Harish-Chandra auf Grund der von ihm angenommenen Form der Wellengleichung geführt wird.

zerfällt jede $\mathbf{M}_k$-Matrix in Stufenmatrizen [die in (3,28) leeren Diagonalfelder] von beständig zunehmendem Rang. Charakteristisch ist nur der *kleinste* Spin, weil er wegen (3,14) die Invariante I und damit eine nichtkombinierende Darstellungsklasse bestimmt. Man kann wohl erwarten, daß die Teilchen in niederen Näherungsstufen immer mit diesem Spin in Erscheinung treten und daß höhere Werte nur für feinere Effekte oder unter außergewöhnlichen Bedingungen eine Rolle spielen.

Um weiterzukommen, dürfen wir nun K bzw. b [vgl. (3,11)] nicht länger als c-Zahlen betrachten, denn K ist zwar mit allen $\mathbf{M}_k, \Pi_k$, aber nicht mit den ι_k und $\varkappa_k$ vertauschbar. Diese Invariante bildet vielmehr mit ι^4 und $\varkappa^4$ den Zyklus

$$[\mathrm{K}\,\iota^4] = i\varkappa^4,\ [\iota^4\varkappa^4] = i\,\mathrm{K},\ [\varkappa^4\,\mathrm{K}] = -i\iota^4, \tag{3,15}$$

der die Grundlage unserer Betrachtungen in 2 war. Wie dort schon ausgeführt, sind die Eigenwerte von ι^4 diskret mit Abstand 1, die von K und $\varkappa^4$ kontinuierlich. *Wir werden daher wieder neben* μ *und seiner oberen Grenze* $\varkappa$ *die Eigenwerte von* ι^4 *zur Bezifferung heranziehen.* (In dieser Verwendung möge der Index 4 aus typographischen Gründen gelegentlich wegbleiben.)

Aus (3,15) ergibt sich mit der üblichen Schlußweise (durch Einführung von $\mathrm{K} + i\varkappa^4$ und $\mathrm{K} - i\varkappa^4$), daß K und $\varkappa^4$ die Form

$$\begin{aligned}(\iota^4\,|\mathrm{K}|\,\iota^{4\prime}) &= A_\iota\,\delta_{\iota,\iota'+1} + A^*_{\iota'}\,\delta_{\iota,\iota'-1}\\ (\iota^4\,|\varkappa^4|\,\iota^{4\prime}) &= i\,A_\iota\,\delta_{\iota,\iota'+1} - i\,A^*_{\iota'}\,\delta_{\iota,\iota'-1}\end{aligned} \tag{3,16}$$

haben müssen (A_ι und A^*_ι komplex konjugiert). Die letzte Gl. (3,15) verlangt dann

$$|A_{\iota+1}|^2 - |A_\iota|^2 = {}^1\!/_2\,\iota^4. \tag{3,17}$$

Der Vertauschbarkeit der Drehimpulskomponenten mit ihrer Quadratsumme entspricht hier die Vertauschbarkeit von K, $\varkappa^4$ und ι^4 mit

$$\varrho^2 = (\varkappa^4)^2 + \mathrm{K}^2 - (\iota^4)^2. \tag{3,18}$$

Durch Einsetzen von (3,16) ergibt sich daraus

$$|A_{\iota+1}|^2 + |A_\iota|^2 = {}^1\!/_2\,\{\varrho^2 + (\iota^4)^2\}, \tag{3,19}$$

und daraus folgt in Verbindung mit (3,17)

$$|A_\iota|^2 = {}^1\!/_4\,\{\varrho^2 + \iota^4(\iota^4 - 1)\}. \tag{3,20}$$

Wir zeigen nun, daß sich die gesuchte Normalform unserer Darstellung von Abschn. 2 ergibt, wenn man

$$\varrho^2 = -\varkappa(\varkappa+1) \tag{3,21}$$

setzt. Damit wird zunächst nach (3,16), unter leichter Umformung der A_ι:

$$\begin{aligned}(\iota^4\ \mathrm{K}\ \iota^{4\prime}) = {}^1\!/_2\,\{&\sqrt{(\iota^4+\varkappa)(\iota^4-\varkappa-1)}\,\delta_{\iota,\iota'+1}\\ &+\sqrt{(\iota^4+\varkappa+1)(\iota^4-\varkappa)}\,\delta_{\iota,\iota'-1}\}.\end{aligned} \tag{3,22}$$

Trägt man dies in (3,13) ein, so werden wegen der $\varkappa$-Abhängigkeit von K die beiden Gleichungen *verschieden*. Sie müssen dann als Matrizengleichungen verstanden werden, was wir durch Beachtung der Faktorenfolge bei ihrer Ableitung schon vorbereitet haben. Es ist nun nicht allzu schwer zu finden, daß sich die $a_\varkappa, a^\dagger_\varkappa$ mit dem gemeinsamen Faktor

$$c_\varkappa = \frac{\pm\sqrt{1 - \mathrm{I}^2/\varkappa^2}}{\sqrt{(2\varkappa-1)(2\varkappa+1)}} \tag{3,23}$$

durch

$$\begin{aligned}&(\iota^4\ a_\varkappa|\,\iota^{4\prime})\\ &\quad= {}^1\!/_2\,c_\varkappa\{\sqrt{(\iota^4+\varkappa)(\iota^4+\varkappa-1)}\,\delta_{\iota,\iota'+1}\\ &\qquad+\sqrt{(\iota^4-\varkappa)(\iota^4-\varkappa+1)}\,\delta_{\iota,\iota'-1}\}\\ &(\iota^4\,|a^\dagger_\varkappa|\,\iota^{4\prime})\\ &\quad= {}^1\!/_2\,c_\varkappa\{\sqrt{(\iota^4-\varkappa-1)(\iota^4-\varkappa)}\,\delta_{\iota,\iota'+1}\\ &\qquad+\sqrt{(\iota^4+\varkappa+1)(\iota^4+\varkappa)}\,\delta_{\iota,\iota'-1}\}\end{aligned} \tag{3,24}$$

darstellen lassen. Diese Ausdrücke erfüllen ebenfalls die beiden ersten Formeln (3,10).

Hiermit ist alles gegeben: die $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3$ entstehen aus (3,7) durch bloße Ergänzung eines Faktors $\delta_{\iota\iota'}$, die Π_1, Π_2, Π_3 aus (3,8), (3,9) durch Einsetzen von (3,11) und der eben abgeleiteten Ausdrücke (3,23) und (3,24). Durch Vertauschen mit der Diagonalmatrix ι^4 erhält man nach dem allgemeinen Schema (3,1) sofort die ι_k-Komponenten in der Form

$$\iota_k = i\,[\iota^4\,\Pi_k] \qquad k = 1,2,3, \tag{3,25}$$

und durch Vertauschen von K, Gl. (3,22), mit ι^4 entsteht $\varkappa^4$, das dann ebenso

$$\varkappa_k = i\,[\varkappa^4\,\Pi_k]. \qquad k = 1,2,3 \tag{3,26}$$

erzeugt.

Die Äquivalenz der vorliegenden Darstellung

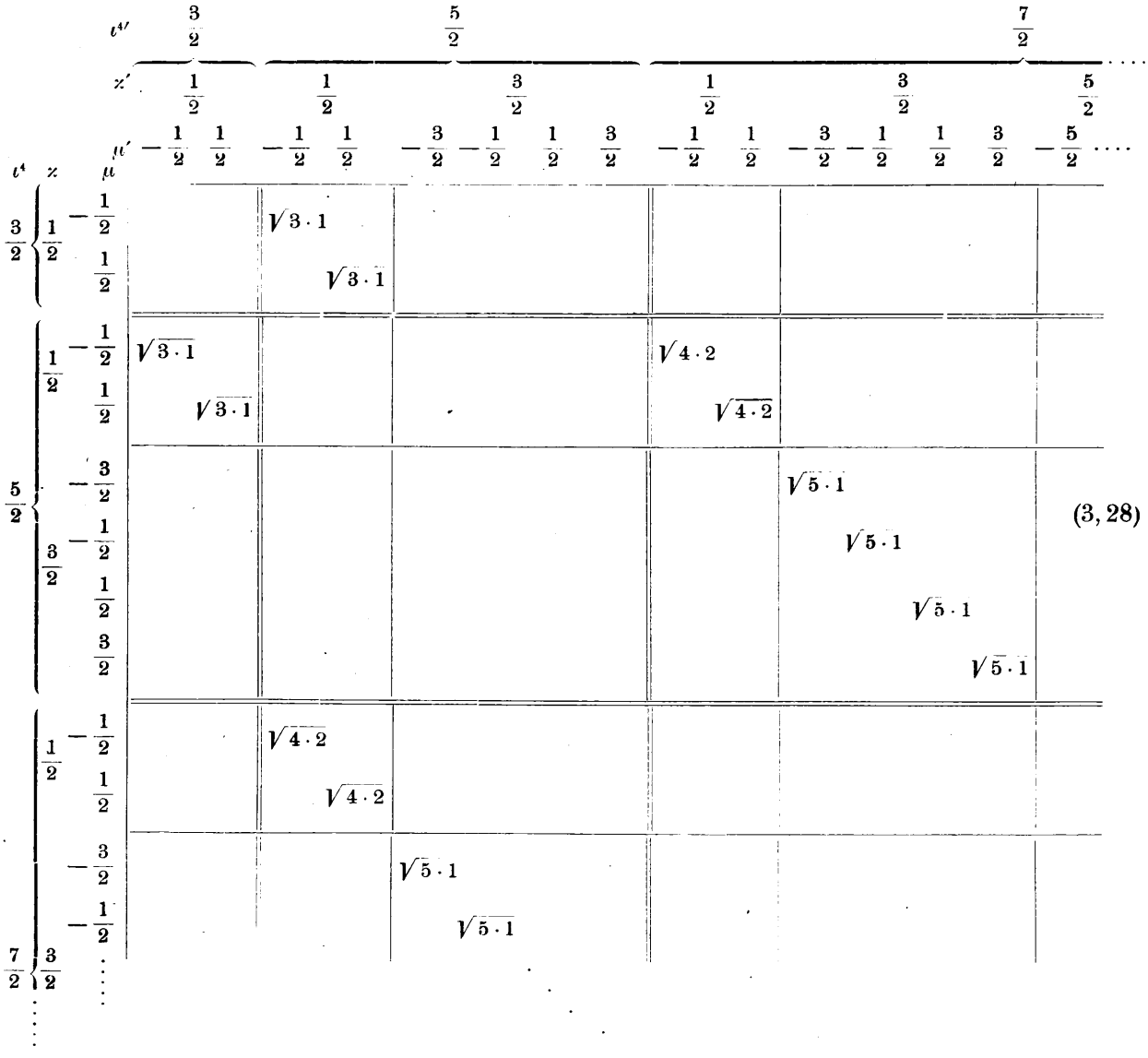
mit der von Abschn. 2 ist wohl schon ziemlich deutlich. Wir haben erstens gleiche Eigenwerte der I, denn da Γ^2 gleich dem kleinsten Eigenwerte von $\varkappa^2$ ist und $\varkappa$ von Hause aus alle positiven ganzen und halbganzen Zahlen durchlaufen kann. ist die betreffende Formel unter (2,5) bestätigt. Nach (3,22) oder (3,24) beginnt ι^4 mit dem kleinsten Werte von $\varkappa + 1$; das ist die Aussage von (2,7). Umgekehrt läuft $\varkappa$ bei gegebenem ι^4 bis $\iota^4 - 1$, im ganzen also von $|\mathrm{I}|$ bis $\iota^4 - 1$. Da jeder dieser Werte noch $(2\varkappa + 1)$-fach entartet ist, gehören also zu jedem ι^4-Werte noch Teilmatrizen vom Range $2|\mathrm{I}| + 1, 2|\mathrm{I}| + 3, \ldots, 2\iota^4 - 1$, und die Gesamtheit dieser Stufen ist wieder $(\iota^4 - \mathrm{I}) \cdot (\iota^4 + \mathrm{I})$ wie in Abschn. 2.

Die Darstellungen lassen sich also unitär ineinander transformieren. Daraus folgt, da die Matrizen des zweiten Abschnittes *alle* Relationen (3,1) nach Konstruktion erfüllen, daß die nach (3,25) und (3.26) gebildeten ι_k und $\varkappa_k$ auch die noch übrigen Relationen. z. B.

$$[\iota_i \iota_k] = -i\,\mathrm{M}_{ik} \qquad (3,27)$$

erfüllen, mit denen sich die Algebra schließt.

Als Beispiel für den allgemeinen Aufbau folge hier 2K für die Darstellung mit $\mathrm{I} = 1/2$:



(3,28)

Auch die übrigen Matrizen lassen sich nach den angegebenen Formeln ohne weiteres hinschreiben. Die Äquivalenz mit der früheren Darstellung, in der offenbar alles eindeutig ist, sorgt dafür, daß die Faktoren (3,23) mit den Werten $\varkappa = 0$ und $^1/_2$, für die sie unbestimmt würden, wegen Verschwindens der betreffenden δ-Faktoren nicht auftreten.

Was die *Eigenwerte* betrifft, so sind die von I, K, ι^4, $\varkappa^4$ und von den drei M_k-Komponenten schon angegeben. Die der übrigen Matrizen erhält man ohne Bezugnahme auf die frühere Darstellung, indem man geeignete Zyklen nach Art von (4) in *2* bildet. So bilden z. B. $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ mit M_3 den Zyklus

$$[\varkappa_1 \varkappa_2] = i M_3 , \; [M_3 \varkappa_1] = i \varkappa_2 , \; [\varkappa_2 M_3] = i \varkappa_1 , \quad (3{,}29)$$

mit drei positiven Vorzeichen, woraus man sofort schließt, daß ihre Eigenwerte ganz oder halbganz sind. Die entsprechenden ι-Komponenten bilden dagegen

$$[\iota_1 \iota_2] = - i M_3 , \; [M_3 \iota_1] = i \iota_2 , \; [\iota_2 M_3] = i \iota_1 , \quad (3{,}30)$$

mit einem negativen Zeichen, woraus nach der Schlußweise von *2* folgt, daß sie kontinuierliche Spektren haben. Diese Folgerung entspricht derjenigen von Hill[8] mit dem Unterschiede, daß, wie man sieht, ι^4 mit diskretem und sogar wesentlich positivem Eigenwertspektrum gebraucht werden kann. Diese Matrix wird hiermit bei gegebenem I gerade zum Schlüsselelement [s. etwa die Matrix (3,28) für K]. Die interessante Erscheinung, daß die Komponenten eines und desselben Vierer- oder Sechservektors ganz verschiedenen Spektralcharakter haben können, findet man in [1] und besonders in [9] genauer erörtert.

In ähnlicher Weise ist auf die kontinuierliche Natur der Π_k-Komponenten zu schließen. Sie lassen sich wieder mit je einer M_k-Komponente zu Tripeln der Form (3,30) zusammenfassen. Das negative Vorzeichen läßt sich heraustransformieren, wenn man alle Π_k durch $i\Pi_k$ ersetzt. Danach entsprechen ihre V.-R. denen des Drehimpulses und lassen sich durch endliche Matrizen erfüllen. Auf diese Weise entstehen die wohlbekannten endlichen Darstellungen der Lorentz-Transformation. Aber die Π_k-Komponenten werden dabei rein imaginär. Dadurch erklärt sich das oft bemerkte Auftreten eines imaginären elektrischen Momentes beim Diracschen Elektron, wenn man durch Bildung von Kommutator-Relationen auf seinen Spin zu schließen versucht. Die invarianten V.-R. von Dirac sind eben nicht Kommutator-, sondern Antikommutator-Relationen. Man kann bekanntlich mit den Operatoren von Dirac auch einen reellen Sechservektor bilden. Um aber ihre V.-R. in eine kommutator-ähnliche, invariante Form zu bringen, muß man einen invarianten Faktor einschalten, d. h. jedes $a\,b - b\,a$ durch ein $a \cdot \mathrm{Inv} \cdot b - b \cdot \mathrm{Inv} \cdot a$ ersetzen[17]. Unsere Poisson-Klammern erfordern demgegenüber, wenn man sie getreu übersetzen will, *reine* Kommutator-Relationen. Das Verlangen, diese mit reellen Größen zu erfüllen, war der ursprüngliche Antrieb für die Entwicklung der vorliegenden Darstellungstheorie.

4. Wellengleichung und Hamilton-Funktion

Nach der Schlußweise von *1*, welche der in der Relativitätsmechanik üblichen bis auf die Trennung von Impuls und Geschwindigkeit entspricht, hat man den Faktor m in der Invarianten $g_k u^k = -mc$, wo g_k der Impuls mit Einschluß des Vektorpotentials und u^k die Vierergeschwindigkeit ist, als *Ruhmasse* aufzufassen. Die Invarianz würde nicht ausschließen, daß m noch von I und K abhinge, doch wiesen schon die Betrachtungen im Schlußabschnitt von *1* darauf hin, m als Konstante (m_0) zu betrachten, und auch der Versuch einer Deutung der Mesonenmassen in *2* ging von dieser Voraussetzung aus. Wir wollen der Einfachheit halber auch hier daran festhalten. Da die Vierergeschwindigkeit u^k als $\iota^k / \sqrt{\mathrm{I}^2 + \mathrm{K}^2}$ aufzufassen ist — vgl. *1* oder *2* —, haben wir für die kräftefreie Bewegung

$$\iota_k \, p^k = - m_0 \, c \sqrt{\mathrm{I}^2 + \mathrm{K}^2} . \quad (4{,}1)$$

Die p^k sind die Komponenten des Impulses, $c\,p^4$ ist die Energie. Mit ihrem Ersatz durch die entsprechenden Differentialoperatoren kommt man, wie üblich, zur Wellengleichung, durch Auflösung nach p^4 zur Hamilton-Funktion.

Was die erstere betrifft, so ist zu beachten, daß die ι^k, $k = 1, 2, 3$, keineswegs antikommutativ, noch mit ι^4 vertauschbar sind, daher die Wellengleichung nicht die Gordon-Schrödingersche Gleichung nach sich zieht, was gewöhnlich im Anschluß an Dirac für wesentlich gehalten wird.

[17] Bezüglich dieser anscheinend weniger beachteten Verhältnisse sei auf W. Wessel, Z. Physik **96**, 520 [1935], hingewiesen.

Da wir hier nicht die Wellengleichung postulieren, sondern die V.-R., die nun wenigstens im Falle $I = 0$ durch Bopp eine so klare Begründung aus der klassischen Theorie erfahren haben, scheint uns dieser Verzicht nicht bedenklich. Übrigens hat auch schon Bhabha[18] nicht darauf Rücksicht genommen. Aus dem gleichen Grunde begegnet, soviel wir sehen, die Einführung äußerer Felder durch den Übergang von p^k zu g^k nicht der bekannten Schwierigkeit von Pauli und Fierz[19]. Er führt in der klassischen Theorie auf Grund der angenommenen P.-K., wie in *1* gezeigt wurde, auf die richtigen Bewegungsgleichungen, und die Umdeutung der P.-K. in V.-R. bringt jedenfalls keine Symmetrieschwierigkeiten mit sich.

Die Gl. (4,1) erscheint also als physikalisch wohlbegründet. Wir haben auch schon in *2* gezeigt, wie man das *Massenproblem* damit auf halbklassischem Wege recht anschaulich diskutieren kann. Ihre strenge Behandlung führt freilich auf schwierige mathematische Probleme, in deren Lösung wir noch keine mitteilenswerten Fortschritte machen konnten. Zwei mehr physikalische Fragen, die dabei noch auftreten, dürften aber zu beantworten sein.

Die erste betrifft die quantentheoretische Definition der Quadratwurzel in (4. 1). Man könnte daran denken, sie durch

$$\begin{pmatrix} I & K \\ K & -I \end{pmatrix} \tag{4,2}$$

zu ersetzen, da I und K kommutieren, doch verliert man damit die positive Definitheit der Energie, die im übrigen durch den wesentlich positiven Charakter von ι^4 gewährleistet ist. Der richtige Weg ist wohl der, von einer K-Darstellung auszugehen, in der die Wurzel wohldefiniert ist, und sie von dort in die ι^4-Darstellung überzuführen, in der sich die Matrizen am bequemsten angeben lassen. Die Bestimmung der unitären Matrix, d. h. der Eigenfunktionen $\Phi_\iota(K)$, die K diagonal machen, ist nur eine Frage der Transformationstechnik, denn K ist in den Darstellungen erster Art unmittelbar durch einen Differentialoperator 2. Ordnung gegeben.*

[18] H. J. Bhabha, Rev. mod. Physics **17**, 200 [1945].
[19] M. Fierz u. W. Pauli, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **173**, 211 [1939].

Die zweite Frage betrifft die Auflösung von (4,1) nach dem Energieparameter bzw. die Bestimmung der Hamilton-Funktion. Es sei in (4.1), unter Bezugnahme auf ein bestimmtes Koordinatensystem, $p^4 = m_0 c \cdot \eta$ gesetzt und die Gleichung in die Form gebracht

$$\eta \iota^4 - \Upsilon = 0. \tag{4,3}$$

ι^4 und Υ sind nicht vertauschbar. Gefragt ist nach den Eigenwerten von η. Soll man η gleich dem hermiteschen Realteil von $(\iota^4)^{-1}\Upsilon$ setzen, oder was sonst? Der gewohnten quantenmechanischen Schlußweise ordnet man sich wohl am besten folgendermaßen ein. Man wählte eine Darstellung, in der ι^4 diagonal ist mit Elementen ι_k^4. In dieser Form ist die Matrix bei uns gerade gegeben. Die Elemente von Υ in dieser Darstellung seien Υ_{ik}; durch unsere Darstellung ist dafür gesorgt, daß sie hermitesch sind: $\Upsilon_{ki}^* = \Upsilon_{ik}$. Die Säkulargleichung lautet dann

$$\begin{vmatrix} \Upsilon_{11} - \eta \iota_1^4 & \Upsilon_{12} & \Upsilon_{13} \dots \\ \Upsilon_{21} & \Upsilon_{22} - \eta \iota_2^4 & \Upsilon_{23} \dots \\ \dots & & \end{vmatrix} = 0. \tag{4,4}$$

Sie hat nicht die Standardform, nimmt sie aber sogleich an, wenn man jede Zeile und Kolonne durch die Wurzel aus dem zugehörigen Eigenwert von ι^4 dividiert:

$$\left| \frac{\Upsilon_{ik}}{\left(\iota_i^4 \iota_k^4\right)^{1/2}} - \eta \delta_{ik} \right| = 0. \tag{4,5}$$

Indem man dies als $|H_{ik} - \eta \delta_{ik}| = 0$ interpretiert, erhält man die Hamilton-Funktion H_{ik} in der Form

$$H = (\iota^4)^{-1/2} \Upsilon (\iota^4)^{-1/2}. \tag{4,6}$$

Der Operator ist offenbar hermitesch und wohldefiniert, falls kein Eigenwert von ι^4 verschwindet oder negativ ist, was für unsere sämtlichen Darstellungen zutrifft. Für $p_1 = p_2 = p_3 = 0$ erhält man insbesondere den Operator der Ruhmasse. Es wäre sehr interessant, zu wissen, ob er in dieser Form schon diskrete Eigenwerte hat, oder ob vielleicht (was wir eher erwarten möchten) *unscharfe* Eigenwerte erst durch entsprechende Übergangswahrscheinlichkeiten ausgezeichnet sind.

* Anm. b. d. Korr. Wurde inzwischen direkt im Anschluß an (3,22) erledigt.

Über den Einfluß isolierter Gitterstörungen auf den elektrischen Widerstand elektronischer Halbleiter und seine Temperaturabhängigkeit

Von Walter Heywang

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. **4a**, 654—664 [1949]; eingegangen am 23. Februar 1949)

Der Einfluß isolierter Störstellen auf die Energieeigenwertverteilung wird untersucht und dabei die Strukturempfindlichkeit von ε in der phänomenologischen Leitfähigkeits-Formel $\sigma = a \exp(-\varepsilon/kT)$ abgeleitet. Der von W. Meyer gefundene Zusammenhang zwischen a und ε läßt sich jedoch nur auf Grund einer — zwar plausibeln — Hilfsannahme über die Abhängigkeit des Elektronenimpulses von der Gitterstörung erklären. Im Zusammenhang mit der Deutung eines in gewissen Bereichen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands wird auf einige Besonderheiten der Fermi-Statistik hingewiesen.

I. Das experimentelle Tatsachenmaterial

Der Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit σ von Halbleitern läßt sich i. allg. bekanntlich gut durch die empirische Formel

$$\sigma = a \exp(-\varepsilon / k T) \qquad (1,1)$$

wiedergeben. Die Konstanten a und ε sind aber bei *ein und demselben* Stoff sehr strukturempfindlich, d. h. sie schwanken stark infolge geringfügiger chemischer Beimischungen (z. B. O-Überschuß oder -Entzug), anderer Wärmevorbehandlung oder sonstiger, nicht völlig geklärter Umstände.

Nun fand W. Meyer, daß — zum mindesten bei gewissen Stoffen — a und ε nicht unabhängig voneinander schwanken, sondern in einem großen Bereich oberhalb $\varepsilon = 0{,}06$ eV durch die Beziehung

$$\log a = c_1 \varepsilon + c_2 \qquad (1,2)$$

miteinander verknüpft sind, worin c_1 und c_2 für den betreffenden Stoff charakteristische Konstanten sind („*Meyersche Regel*". Abb. 1)[1]. Unterhalb $\varepsilon = 0{,}06$ eV streuen die a-Werte ziemlich stark. I. allg. scheint a dort wieder zu wachsen. Weitere Messungen stammen von W. Hartmann[2] an Ta_2O_5, so daß man nun 5 Stoffe kennt, welche die Meyersche Regel befolgen[3]. Daß sie alle *oxydische Überschußhalbleiter* sind[4], scheint uns besonders bemerkenswert. So konnte E. Engelhard[5] die Meyersche Regel an CuO, das Defektleitung aufweist, nicht bestätigen. Meyer nimmt zwar an, daß

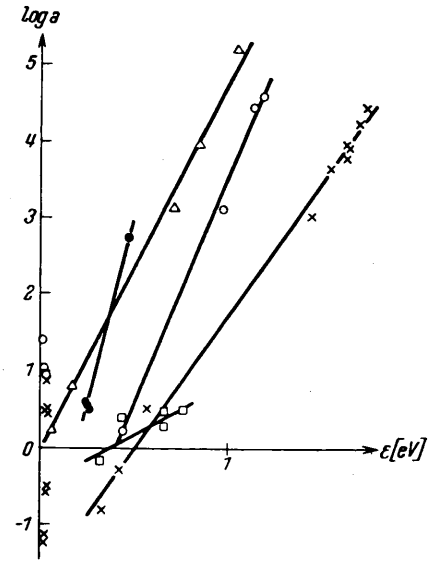


Abb. 1. Die „Meyersche Regel" (Gl. 1,2) nach Messungen von W. Meyer und W. Hartmann. TiO_2 (×—×), ZnO (△—△), Fe_2O_3 (○ ○), UO_2 (●—●), Ta_2O_5 (□—□).

hier andere Effekte (Cu-Einlagerung) den Zusammenhang (1,2) verdecken[6]. Wie dem auch sei,

[1] W. Meyer u. H. Neldel, Z. techn. Physik **18**, 588 [1937].

[2] W. Hartmann, Z. Physik **102**, 709 [1936]. (Die Hartmannschen Werte sind ziemlich unsicher, weil sie erst aus einem Diagramm entnommenen Daten errechnet werden mußten.)

[3] J. H. Gisolf, Ann. Physik (6) **1**, 3 [1947].

[4] Vgl. Tabellen in W. Meyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 274 [1944].

[5] E. Engelhard, Ann. Physik **17**, 501 [1933].

[6] W. Meyer, Z. Physik **85**, 278 [1933].

eine bedenkenlose Verallgemeinerung der Meyerschen Regel scheint uns nicht gerechtfertigt.

Neuerdings wurden auch *Abweichungen vom typischen Temperaturgang* (1,1) gefunden, und zwar von H. Hintenberger[7] an aufgedampften PbS-Schichten und von C. Schusterius[8] unter gewissen Bedingungen bei ZnO. Auch Gisolf[3] erwähnt derartige Messungen. Es ergaben sich hierbei Widerstands-Temperatur-Diagramme, in denen positive und negative Temperaturkoeffizienten abwechseln (Abb. 2).

Die Temperaturabhängigkeit $\sigma(T)$ nach Art der Gl. (1,1) läßt sich zwar schon nach der einfachen *Bändertheorie* erwarten. Doch müßten nach ihr a und ε Materialkonstanten sein, in striktem Gegensatz zu der Erfahrung. Auch Größe und Vorzeichen des Hall-

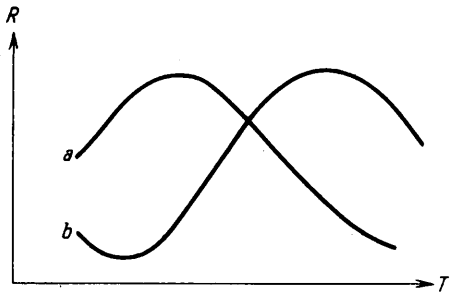


Abb. 2. Anomale Widerstandskurven an Halbleitern, Bereiche mit positivem dR/dT.

Effekts werden durch sie nicht richtig wiedergegeben, da Defekt- und Überschußleitung immer gleichzeitig auftreten. Deswegen erweiterte sie A. H. Wilson[9] durch die Annahme, daß durch Gitterstörungen *weitere Elektronenplätze* entstehen (im folgenden mit *Störniveaus* bezeichnet), die beim Erwärmen entweder Elektronen an ein oberes leeres Band abgeben (Spender) oder aus einem unteren vollen aufnehmen können (Fänger), so daß im oberen Band Elektronen, im unteren Löcher als Ladungsträger zur Verfügung stehen. Elektronen auf Störniveaus sind örtlich gebunden und können nicht zur Leitung beitragen, es sei denn, die Störstellen liegen sehr dicht beieinander, so daß der Tunneleffekt bedeutsam wird.

Mit diesen Wilsonschen Annahmen lassen sich Größe und Vorzeichen der Hall-Konstanten erklären, da, im Gegensatz zum früheren Modell, nicht Überschuß- und Defektleitung gleichzeitig auftreten müssen. Auch das Schwanken von a scheint verständlich, da a nach Wilson[9] proportional der Wurzel aus der Zahl der Störniveaus ist[10]. Mehr Schwierigkeiten bereitet es, das Schwanken von ε zu verstehen bei einer systematischen Störung nur einer Art (z. B. O-Entzug) oder gar eine Koppelung von a und ε nach Art der Meyerschen Regel[11].

[7] H. Hintenberger, Z. Physik **119**, 1 [1942].
[8] Noch nicht veröffentlicht.
[9] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc [London], Ser. A **134**, 277 [1932].
[10] Vgl. auch Gl. (4,6).
[11] Vgl. hierzu F. Möglich, Z. Physik **109**, 503 [1938] u. J. H. Gisolf[3], S. 5/6.

II. Eigenwerte und Eigenfunktionen im ungestörten Gitter

Das *Bändermodell*, nach dem die Energieeigenwerte (Elektronenplätze) sich im *idealen* Gitter in „Bändern" zusammenfassen lassen, stützt sich bekanntlich ebenso sehr auf die *Näherung von freien Elektronen* wie *von gebundenen Elektronen her*. Darum sollen auch im *gestörten* Gitter *beide* Wege beschritten werden.*

A. Näherung von freien Elektronen her

Die verbotenen Zonen ergeben sich bekanntlich bei dieser Näherung durch Braggsche Reflexion. Wählen wir als reflektierende Netzebenenschar die Ebenen

$$(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\,\mathfrak{g} = 0 \qquad (2,1)$$

mit beliebigem Gittervektor $\mathfrak{n}$ ($\mathfrak{g}$ bedeutet dabei einen festen Vektor im reziproken Gitter) und ist die Braggsche Reflexionsbedingung nahezu erfüllt, so ergibt sich für die oberen bzw. unteren Eigenwerte nach (H. 11,23) und (H. 11,23a):

$$E_{\mathfrak{k}1} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m}\bar{k}''^2 + |V_{\mathfrak{g}}| + \frac{\hbar^2}{2m}\eta^2\left(\frac{2E_g}{|V_{\mathfrak{g}}|} + 1\right)$$
$$E_{\mathfrak{k}2} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m}\bar{k}''^2 - |V_{\mathfrak{g}}| - \frac{\hbar^2}{2m}\eta^2\left(\frac{2E_g}{|V_{\mathfrak{g}}|} - 1\right) \qquad (2,2)^{12}$$

Hierin bedeuten: $E_{\mathfrak{k}1,2}$ die zum Wellenvektor $\mathfrak{k}$ gehörigen Eigenwerte; $E_g = \frac{\hbar^2}{2m}\pi^2 g^2$ die Energie eines senkrecht zur Netzebenenschar fliegenden Elektrons, das eben Braggsche Reflexion erleidet; η den Resonanzfehler $\pi g - \bar{k}'$; $\bar{k}'$ und $\bar{k}''$ die Kom-

* Die dabei benötigten, das ideale Gitter betreffenden Ergebnisse werden dem Beitrag von Sommerfeld und Bethe im Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. 24, 2. Teil, entnommen. Auf die entsprechenden Gleichungen dort sei durch ein vor die Nummer gestelltes H verwiesen.

[12] Statt $E_{1,2}$ in dem Handbuchartikel wurde $E_{\mathfrak{k}1,2}$ geschrieben, um die Abhängigkeit von $\mathfrak{k}$ anzudeuten. Außerdem wurde die Energieskala im Hinblick auf die Eigenfunktionen so gewählt, daß $V_{000} = 0$ wird. Schließlich wurden k' und k'' durch $\bar{k}'$ und $\bar{k}''$ ersetzt, weil es sich um Komponenten von $\mathfrak{k}$ handelt.

ponenten des Wellenvektors $\mathfrak{k}$ des freien Elektrons parallel und senkrecht $\mathfrak{g}$; $V_\mathfrak{g}$ den $\mathfrak{g}$-ten Koeffizienten der Fourier-Entwicklung des Gitterpotentials V.

Die zu $E_{\mathfrak{k}\,1,2}$ gehörigen Eigenfunktionen sind nach (H. 11, 12)

$$\psi_{\mathfrak{k}\,1,2} = \alpha_{1,2} \exp\,(i\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{r}) + \beta_{1,2} \exp\,[i(\mathfrak{k}+2\pi\mathfrak{g})\,\mathfrak{r}], \quad (2,3)$$

mit den Koeffizienten α und β, entsprechend (H. 11, 14)

$$-\alpha_1 = \beta_2 = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2\,\Omega}}, \quad \alpha_2 = \beta_1 = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2\,\Omega}}. \quad (2,3\,\mathrm{a})$$

Hierin bedeutet Ω das Grundgebiet, auf das die Eigenfunktionen normiert wurden, und γ nach (H. 11, 14 a):

$$\gamma = \frac{E_{\mathfrak{k}+2\pi\mathfrak{g}} - E_\mathfrak{k}}{[(E_{\mathfrak{k}+2\pi\mathfrak{g}} - E_\mathfrak{k})^2 + 4\,|V_\mathfrak{g}|^2]^{1/2}} \quad (2,3\,\mathrm{b})$$
$$= \frac{\hbar^2/m \cdot \pi g \eta}{[(\hbar^2/m \cdot \pi g \eta)^2 + |V_\mathfrak{g}|^2]^{1/2}}.$$

(2.2) läßt sich kürzer schreiben:

$$E_{\mathfrak{k}\,1,2} = E'_{1,2} \pm \lambda^2_{1,2}\,\eta^2, \quad (2,4)$$

mit den Abkürzungen

$$E'_{1,2} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 \pm |V_\mathfrak{g}|, \quad (2,4\,\mathrm{a})$$
$$\lambda^2_{1,2} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\,E_g}{|V_\mathfrak{g}|} \pm 1\right).$$

Da nach (2.4) bei festgehaltenem k'' im Energieintervall zwischen E_1' und E_2' keine Energieeigenwerte auftreten, wird die Breite der für diese betreffenden Richtungen verbotenen Zone

$$\Delta' = E'_1 - E'_2 = 2\,|V_\mathfrak{g}|. \quad (2,5)$$

(Der ′ bei $E'_{1,2}$ und Δ' soll hier und später auf die Abhängigkeit von k'' hinweisen.) Berücksichtigt man aber alle Richtungen, so wird wegen des Gliedes $\frac{\hbar^2}{2m} k''^2$ das verbotene Energieintervall viel schmäler. Ja, es läßt sich zeigen, daß, solange eine Näherung von freien Elektronen berechtigt ist, immer die zu einem k'' gehörigen verbotenen Zonen durch Energieeigenwerte von anderen Richtungen überdeckt werden[13]. Dieses Überlappen der einzelnen Bänder tritt bekanntlich beim Metallgitter der Alkalien und Erdalkalien im Bereich der Leitungselektronen auf[14], nicht aber bei Halbleitern; d. h. mit dieser Näherung läßt sich das zu untersuchende Gebiet nicht erreichen.

B. Näherung von gebundenen Elektronen her

Der Einfachheit halber werde ein Gitter mit nur *einer* Art von Atomen betrachtet. Dann ist nach (H. 12, 12)

$$E_\mathfrak{k} = E_0 + C + \Sigma A_\mathfrak{n} \exp\,(i\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{n}), \quad (2,6)$$

wobei die Summe über die nächsten Nachbaratome des Atoms an der Stelle $\mathfrak{r} = 0$ zu erstrecken ist. E_0 ist der Eigenwert des Elektrons im freien Atom, dessen Potential $U(r)$ sei. Mit der zugehörigen Eigenfunktion ψ_0 bedeuten dann nach (H. 12, 10) und (H 12, 11):

$$C = \int \psi_0^*(\mathfrak{r})\,(V(\mathfrak{r}) - U(r))\,\psi_0(\mathfrak{r})\,d\tau,$$
$$A_\mathfrak{n} = \int \psi_0^*(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,(V(\mathfrak{r}) - U(r))\,\psi_0(\mathfrak{r})\,d\tau. \quad (2,7)$$

III. Eigenwerte im gestörten Gitter

A. Näherung von freien Elektronen her

Wir denken uns zunächst an einer beliebigen Stelle $\mathfrak{r}_i$ in das ideale Gitter ein Atom eingefügt[15] unter Vernachlässigung jeder Wechselwirkung, so daß sich das neue Potential einfach additiv aus dem ungestörten Gitterpotential und dem des hereingebrachten Atoms (Kernladungszahl Z_i) zusammensetzt. Dies sei annähernd

$$V_i = \frac{-Z_i e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i|} \exp\left(-\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i|}{a_i}\right). \quad (3,1)$$

Die Korrektur erster Näherung des Eigenwerts $E_\mathfrak{k}$ wird dann nach Schrödinger:

$$E^{(1)}_{\mathfrak{k}\,i} = \int V_i\,\psi_0\,\psi_0^*\,d\tau$$
$$= -\frac{Z_i e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i|} \exp\left(-\frac{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i|}{a_i}\right) \quad (3,2)$$
$$\cdot\, \alpha \exp\,(i\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{r}) + \beta \exp\,[i\,(\mathfrak{k}+2\pi\mathfrak{g})\,\mathfrak{r}]^2\,d\tau.$$

Durch Einführung von Kugelkoordinaten mit $\mathfrak{g}$ als Achse läßt sich das Integral exakt auswerten:

$$E^{(1)}_{\mathfrak{k}\,i} = -\frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0}\left\{\alpha^2 + \beta^2 + 2\,\alpha\beta\,\frac{\cos(2\pi\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_i)}{1+4\pi^2 g^2 a_i^2}\right\}. \quad (3,3)$$

Für $(\alpha^2+\beta^2)$ und $2\alpha\beta$ ergibt sich aus (2.3 a)

[13] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **133**, 458 [1931].

[14] Vgl. Seitz, Physics of Metalls (Metallurgy and Metallurgical Series). McGraw Hill, New York 1943.

[15] Exakter müßte gefordert werden, daß diese Störung mit dem Grundgebiet periodisch ist.

und (2,3b)
$$\alpha^2 + \beta^2 = 1/\Omega \tag{3,4}$$

und
$$2\alpha\beta = \pm \frac{1}{\Omega}\sqrt{1-\gamma^2} = \pm \frac{1}{\Omega}\left(1 - \frac{\hbar^2}{m}\frac{E_g}{|V_\mathfrak{g}|^2}\eta^2\right). \tag{3,4a}$$

Dabei gilt [vgl. (2,3a)] das obere bzw. untere Vorzeichen für den tieferen bzw. höheren Eigenwert. Mit (3,4) und (3,4a) wird (3,3):

$$E_{\mathfrak{k}\,i}^{(1)} = -\frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0 \Omega}\left\{1 \pm \left(1 - \frac{\hbar^2}{m}\frac{E_g}{|V_\mathfrak{g}|^2}\eta^2\right)\frac{\cos(2\pi\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_i)}{1+4\pi^2 g^2 a_i^2}\right\}. \tag{3,5}$$

Dies ist also die Störenergie eines *zusätzlichen* Atoms. Der Fall *realer isolierter Störstellen* läßt sich auf dieses einfache Gedankenexperiment zurückführen, wenn man die Störung stufenweise durch Herausnehmen und Einfügen jeweils nur eines Atoms aufbaut. Auch die Verformung des Gitters durch Verrückung der einzelnen Gitteratome läßt sich berücksichtigen, jedoch nicht die elastische Verformung der einzelnen Atome, da diese nach (3,1) als starr angenommen wurden. Insgesamt läßt sich wohl auf diese Weise eine gut brauchbare Näherung für das Störpotential $V_s = \tilde{V} - V$ ($\tilde{V}$ = gestörtes Gitterpotential) bei *beliebigen Gitterstörungen* gewinnen, *mit Ausnahme der sog. Mosaikstruktur*, die daher außerhalb dieser Betrachtungen bleiben muß. Da wir also V_s additiv aus dem Potential einzelner Atome zusammensetzen, erhalten wir in erster Näherung für die Störung des Eigenwerts $E_\mathfrak{k}$:

$$E_\mathfrak{k}^{(1)} = \sum_i E_{\mathfrak{k}\,i}^{(1)} = \sum_i \frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0 \Omega}\left\{1 \pm \left(1 - \frac{\hbar^2}{m}\frac{E_g}{|V_\mathfrak{g}|^2}\eta^2\right)\frac{\cos(2\pi\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_i)}{1+4\pi^2 g^2 a_i^2}\right\}. \tag{3,6}$$

Z_i ist für einzufügende Atome negativ, für herauszunehmende positiv zu rechnen [vgl. (3,5)]. Die neuen Eigenwerte, die wir wie alles, was sich auf das gestörte Gitter bezieht, durch $\sim$ kennzeichnen wollen, sind wegen
$$\tilde{E}_\mathfrak{k} = E_\mathfrak{k} + E_\mathfrak{k}^{(1)} \tag{3,7}$$
nach (2,4) und (3,6)

im oberen Band
$$\tilde{E}_{\mathfrak{k}\,1} = \tilde{E}'_1 + \tilde{\lambda}_1^2\eta^2,$$
und im unteren Band
$$\tilde{E}_{\mathfrak{k}\,2} = \tilde{E}'_2 - \tilde{\lambda}_2^2\eta^2. \tag{3,8}$$

Dabei wurde gesetzt
$$\tilde{E}'_{1,2} = E'_{1,2} + S \mp T \text{ und } \tilde{\lambda}_{1,2}^2 = \lambda_{1,2}^2 + \frac{\hbar^2}{m}\frac{E_g}{|V_\mathfrak{g}|^2}T, \tag{3,9}$$
mit den Abkürzungen
$$S = \sum \frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0 \Omega} \quad \text{und} \quad T = \sum \frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0 \Omega}\frac{\cos(2\pi\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_i)}{1+4\pi^2 g^2 a_i^2} = \sum \frac{Z_i e^2 a_i^2}{\varepsilon_0 \Omega}\frac{\cos(2\pi\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_i)}{1+\frac{8 m a_i^2}{\hbar^2}E_g}. \tag{3,10}$$

S trägt demnach der mittleren Potentialänderung Rechnung und verschiebt alle Energieeigenwerte in der gleichen Richtung, während T auf die Eigenwerte am unteren bzw. oberen Rand der verbotenen Zone in verschiedener Richtung wirkt, wodurch Δ' verändert wird. Und zwar ist nach (3,9) und (2,5)
$$\tilde{\Delta}' = \tilde{E}'_1 - \tilde{E}'_2 = E'_1 - E'_2 - 2T = \Delta' - 2T. \tag{3,11}$$

Um die Größenordnung von S und T zu bestimmen, wurde folgendes Beispiel numerisch abgeschätzt: Das ungestörte Gitter bestehe nur aus Atomen einer Art. Hiervon sind im Grundgebiet (bestehend aus G^3 Atomen) an beliebiger Stelle f durch Fremdatome ersetzt. Der Unterschied der Kernladungszahlen ist ΔZ. Es ergab sich $S \sim 3 \cdot \Delta Z \cdot f/G^3$ eV und, solange eine Näherung von freien Elektronen berechtigt ist, $T \ll S$. S kann also bei Gitterstörungen bis zu einigen % die Größe einiger eV erreichen.

Ein Hinweis auf die Wilsonschen Störniveaus ergab sich bisher nicht. Ob dies nun daran liegt, daß nur ein geringer Bruchteil der neuen Eigenwerte durch die Rechnung erfaßt werden konnte,

oder ob es im Wesen der angewandten Näherungsmethode liegt, ließ sich bisher nicht entscheiden.

B. Näherung von gebundenen Elektronen her

Für die Näherung von gebundenen Elektronen her sei folgendes Beispiel durchgerechnet: Das ungestörte Gitter bestehe nur aus Atomen einer Art. Bei der Störung werden im Grundgebiet f dieser Atome durch Fremdatome (einschl. Gitterlücken) ersetzt. Die Verzerrung des Gitters in deren Umgebung bleibe zunächst unberücksichtigt. Wird der von Fremdatomen erfüllte Raum aus dem Gitter herausgeschnitten, so ist das Potential im übrigen Raum wieder nahezu rein periodisch, und die gesuchten Eigenfunktionen nullter Näherung lassen sich entsprechend (H. 12.2) ansetzen:

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = c \sum_{\mathfrak{n}} \exp\,(i\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{n})\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,, \qquad (3,12)$$

wobei nun aber die Summe nur über alle nicht mit Fremdatomen besetzten Gitterpunkte zu erstrecken ist. Der zugehörige Eigenwert nullter Näherung ist E_0. Da aber $\psi_{\mathfrak{k}}^{(\mathfrak{r})}$ nach (3.12) am Ort eines Fremdatoms sehr klein ist [wegen des exponentiellen Abklingens von $\psi_0(\mathfrak{r})$ für großes r], läßt es sich auch im ganzen Raum als Eigenfunktion nullter Näherung sehr wohl gebrauchen. Hierzu gesellen sich natürlich noch die Eigenfunktionen der Fremdatome, die in nullter Näherung gleich denen der freien Atome (durch $^{(0)}$ gekennzeichnet) sind, also

$$\psi_{\nu\mu}(\mathfrak{r}) = \psi_{\mu}^{(0)}(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}_\nu) \qquad (3,13)$$

mit den zugehörigen Eigenwerten nullter Näherung $E_{\nu\mu}^{(0)}$. ν bedeutet die Zugehörigkeit zum ν-ten Fremdatom, während mit μ die einzelnen Eigenwerte bzw. -Funktionen dieses Atoms bezeichnet sind.

Unter dem Einfluß des übrigen Gitters wird der Energieeigenwert E_0 aufgespalten, und zwar ergibt sich analog (H. 12.6)

$$\widetilde{E}_{\mathfrak{k}} = E_0 + \frac{\sum_{\mathfrak{n}}\sum_{\mathfrak{n}'} \exp\,[i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')] \int \psi_0^*\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')\,(\widetilde{V}(\mathfrak{r}) - U(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}))\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau}{\sum_{\mathfrak{n}}\sum_{\mathfrak{n}'} \exp\,[i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')] \int \psi_0^*\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau}\,, \qquad (3,14)$$

mit dem einzigen Unterschied gegen dort, daß hier statt $V(\mathfrak{r})$ das gestörte Gitterpotential $\widetilde{V}(\mathfrak{r})$ steht und bei den Summen, die wir ohne nennenswerten Fehler über ein Grundgebiet erstrecken können, die mit Fremdatomen besetzten Gitterpunkte auszusparen sind. Im Nenner überwiegen die Glieder mit $\mathfrak{n} = \mathfrak{n}'$ die anderen um ein Vielfaches, so daß sich für ihn in erster Näherung ergibt:

$$\sum_{\mathfrak{n}}\sum_{\mathfrak{n}'} \exp\,[i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')] \int \psi_0^*\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau = G^3 - f. \qquad (3,15)$$

Für den Zähler Z ergibt sich unter Einführung von V:

$$\begin{aligned} Z = &\sum_{\mathfrak{n}}\sum_{\mathfrak{n}'} \exp\,[i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')] \int \psi_0^*\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')\,[V(\mathfrak{r}) - U(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})]\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau \\ &+ \sum_{\mathfrak{n}}\sum_{\mathfrak{n}'} \exp\,[i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')] \int \psi_0^*\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')\,[\widetilde{V}(\mathfrak{r}) - V(\mathfrak{r})]\,\psi_0\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau\,. \end{aligned} \qquad (3,16)$$

Die erste Summe läßt sich unter Zuhilfenahme der Formeln (2.7) in gleicher Näherung wie bei (2.6) auswerten. Sie wird

$$G^3\,[(1 - f/G^3)\,C + (1 - f/G^3)^2 \sum \exp\,(i\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{n})\,A_{\mathfrak{n}}]\,, \qquad (3,17)$$

wobei die Summe nurmehr wie in (2,6) über alle nächsten Nachbarn des Atoms an der Stelle $\mathfrak{r} = 0$ zu erstrecken ist, ungeachtet dessen, daß hierunter Fremdatome sein können. Übrigens läßt sich (3.17) leicht durch eine einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung einsehen. Wären alle Gitterpunkte mit den richtigen Atomen besetzt, so träten C und alle $A_{\mathfrak{n}}$ jeweils G^3-mal auf. Da aber die Fremdatome auszusparen sind, muß G^3 noch mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert werden, daß C bzw. $A_{\mathfrak{n}}$ wirklich auftritt. Diese ist für C, da es sich auf ein Atom bezieht, $(1 - f/G^3)$.

für A_n, das sich als Austauschintegral auf 2 Atome bezieht, $(1-f/G^3)^2$. Über die zweite Summe ist folgendes auszusagen: Die unter dem Integral auftretenden 3 Faktoren $\psi_0^*(\mathfrak{r}-\mathfrak{n}')$, $(V-V)$ und $\psi_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})$ können nie gleichzeitig groß sein. Daher überwiegen die Glieder, bei denen 2 gleichzeitig groß sind, also die mit $\mathfrak{n}=\mathfrak{n}'$. Nur diese kommen in die Größenordnung von C und A_n, sowie $\mathfrak{n}=\mathfrak{n}'$ sich auf die Nachbarn von Fremdatomen bezieht. Setzen wir daher

$$\int \psi_0^*(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,(\widetilde{V}(\mathfrak{r})-V(\mathfrak{r}))\,\psi_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{n})\,d\tau = B_n\,, \quad (3,18)$$

so wird die zweite Summe von Z angenähert

$$\sum_{\mathfrak{n}} B_{\mathfrak{n}} = (G^3-f)\,S, \quad (3,19)$$

wobei über alle Nachbarn von Fremdatomen zu summieren ist. S ist von $\mathfrak{k}$ unabhängig und betrifft daher alle Eigenwerte $\widetilde{E}_{\mathfrak{k}}$ gleich. Durch Einsetzen von 3,15—17) und (3,19) in (3,14) erhält man schließlich

$$\widetilde{E}_{\mathfrak{k}} = E_0 + C + S + (1-f/G^3)\sum A_{\mathfrak{n}} \exp(i\mathfrak{k}\mathfrak{n}). \quad (3,20)$$

Der Vergleich dieses Ergebnisses mit (2.6) ergibt, daß die relative Breitenabnahme des erlaubten Bandes gleich f/G^3 ist und daß das ganze Band überdies um den Betrag S verschoben wird. Diese Verschiebung ist natürlich kleiner als die entsprechende S in Abschn. III A, wie aus einem Vergleich von (3,10) mit (3,18 u. 19) ersichtlich. Hätten wir die Verzerrung des Gitters in der Umgebung der Fremdatome berücksichtigt, so würde $\overline{S}$ zwar noch beträchtlich größer, doch den Wert von S könnte es auch dann nicht erreichen.

Die Störung von $E^{(0)}_{\nu\mu}$ ergibt sich nach Schrödinger leicht zu

$$E^{(1)}_{\nu\mu} = \int \psi_{\nu\mu}\,\psi_{\nu\mu}^*\,(\widetilde{V}-U_\nu)\,d\tau\,, \quad (3,21)$$

wenn U_ν das Potential des ν-ten, frei gedachten Fremdatoms ist. Ist keine Häufung von Störstellen anzunehmen, so kann man aber ohne nennenswerten Einfluß auf $E^{(1)}_{\nu\mu}$ in $\widetilde{V}(\mathfrak{r})$ alle übrigen Fremdatome wieder durch Gitteratome ersetzen, so daß der Eigenwert des Fremdatoms

$$\widetilde{E}_{\nu\mu} = E^{(0)}_{\nu\mu} + E^{(1)}_{\nu\mu} \quad (3,22)$$

vollkommen unabhängig ist von der gesamten Gitterstörung, ganz im Gegensatz zu $\widetilde{E}_{\mathfrak{k}}$.

C. Vergleich des Ergebnisses der beiden Näherungsmethoden

Die Ergebnisse beider Näherungsmethoden stimmen *qualitativ* gut miteinander überein, wie folgende Gegenüberstellung zeigen möge.

Näherung von freien Elektronen her	**Näherung von gebundenen Elektronen her**
1. Der Einfluß isolierter Störstellen auf die Bänder	
Alle Eigenwerte werden unabhängig von $\mathfrak{k}$ um den *gemeinsamen Betrag* S verschoben. Die Grenzen der bei festgehaltenem k'' verbotenen Zone wandern um $\pm T$, so daß *die Breite der verbotenen Zone um* $-2T$ *geändert wird.*	*Alle Eigenwerte* eines Bandes werden unabhängig von $\mathfrak{k}$ um den *gemeinsamen Betrag* $\overline{S}$ verschoben, der von Band zu Band wechselt. Durch diesen Wechsel und die geringere Aufspaltung der Eigenwerte in einem Band wird *eine Breitenänderung der verbotenen Zone* erzielt.
Abgesehen von dieser die ganzen Bänder betreffenden Verschiebung *verschiebt sich jeder einzelne Eigenwert innerhalb seines Bandes ein wenig*, was zu einer *geringen Veränderung der Elektronenplatzdichte* führt, wie eine eingehendere Untersuchung zeigt.	
2. Die Wilsonschen Störniveaus	
treten in den bisherigen Rechnungen nicht auf.	*sind in ihrer Lage unabhängig von der gesamten Gitterstörung.*

Quantitativ sind natürlich große Unterschiede vorhanden, die aber nicht verwunderlich sind, da ja die beiden Näherungsmethoden nicht im entferntesten zusammenreichen.

Als Beispiel sei hier angeführt, daß durch Gitterlücken die Breite von Δ' sinkt, während die Breite des verbotenen Bandes bei der anderen Näherung zunimmt wegen der Breitenabnahme des erlaubten

Bandes und der Zunahme von $\bar{S}$ mit zunehmender Bandnummer. (Da die Elektronen im höheren Band weniger scharf an ihre Atome gebunden sind, so sind sie mehr dem positiven Potential der Lücken ausgesetzt.) Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs liegt im Wesen der Näherungsmethoden. Denn ein lückenhaftes Gitter wird nahezu freie Elektronen weniger beeinträchtigen als ein ideales, wohingegen gebundene Elektronen durch ein schlechtes Gitter weniger aus ihrer starren Bindung gelöst werden.

Man sieht also schon an diesem Beispiel, welche Schwierigkeiten sich einer „Interpolation" entgegenstellen können. Glücklicherweise ist in diesem Fall der Breitenänderung der verbotenen Zone der Effekt sowieso ziemlich klein (vgl. Abschätzung für T). Zum mindesten vermag er niemals das große Schwanken von ε in (1,1) zu erklären. In diese Größenordnung kommt nur S, das aber gerade nach dem Wilsonschen Modell in die Leitfähigkeitsformel eingeht, weil dort die *festliegenden* Störniveaus als „Fänger" oder „Spender" fungieren[16].

IV. Folgerungen für die Leitfähigkeit

Um nicht dauernd die Zweiheit im Ausdruck mitschleppen zu müssen, beschränken wir uns im folgenden einzig auf die Überschußleitung.

A. Leitfähigkeit, Zahl der Ladungsträger und Temperatur

Jedem Elektronenzustand ist ein *Impuls* und ein *Strom* des ihn besetzenden Elektrons zugeordnet, und zwar

$$\mathfrak{p} = \frac{m}{\hbar}\frac{\partial E(\mathfrak{k})}{\partial \mathfrak{k}}, \qquad i = \frac{e}{\hbar}\frac{\partial E(\mathfrak{k})}{\partial \mathfrak{k}}. \tag{4,1}$$

Makroskopisch wird dieser Strom aber erst bemerkbar, wenn unter dem Einfluß eines äußeren Feldes mehr Elektronen in dessen Richtung fliegen. Dieser „Ausrichtung" der Elektronenimpulse wirken die durch thermische Gitterschwingungen und Störstellen hervorgerufenen Gitterzusammenstöße entgegen.

Die Leitfähigkeit unter dem *Einfluß der thermischen Gitterschwingungen allein* hat bei Halbleitern A. H. Wilson[9] berechnet:

$$\sigma = \frac{A z}{T^{3/2}}. \tag{4,2}$$

[16] Hierdurch dürfte m. E. der gegen die Wilsonsche Theorie erhobene Einwand entkräftet sein, sie sei nicht in der Lage, wechselnde Energiesprünge von Störniveaus zu erlaubtem Band bei nur einer Art von Gitterstörungen erklären.

Hierin ist A eine Konstante und z die Zahl der Elektronen im oberen Band pro cm³.

Den Einfluß der *durch Störstellen bedingten Stöße* kann man noch nach der *Matthiessenschen Regel* berücksichtigen, die aussagt, daß bei *konstanter* Zahl der Ladungsträger durch Störstellen bedingter Restwiderstand und thermischer Widerstand sich in erster Näherung addieren. Man erhält dann statt (4,2):

$$\sigma = \frac{A z}{T^{3/2} + r(c)}, \tag{4,3}$$

wobei $r(c)$ dem Restwiderstand Rechnung trägt und, solange die Konzentration c der Störstellen klein ist, linear mit c geht[17]. $r(c)$ wird im folgenden zunächst als klein gegen $T^{3/2}$ vernachlässigt.

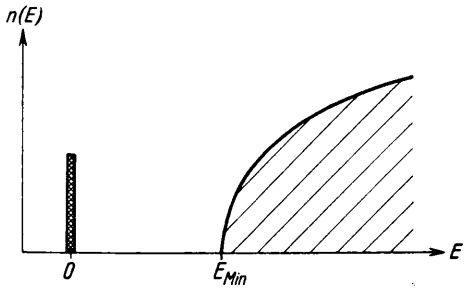


Abb. 3. Wilsonsches Halbleitermodell.

B. Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm in Abhängigkeit von den Störstellen im Gitter. Die Meyersche Regel

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Zahl z von Temperatur und Gitterstörung stützen wir uns auf das schon von A. H. Wilson verwendete Modell (Abb. 3). Am abs. Nullpunkt sei das Störniveau an der Stelle $E = 0$ (n_0 Plätze pro cm³) voll besetzt, das Band (Platzverteilung pro cm³ $= n(E) = \nu\sqrt{E - E_{\mathrm{Min}}}$) vollkommen leer, wie in Abb. 3 durch Schraffur angedeutet. Da n_0 und E_{Min} linear mit c gehen, läßt sich dies zusammenfassen in

$$E_{\mathrm{Min}} = E_{\mathrm{Min}}^{(0)} + \delta n_0. \tag{4,4}$$

Bei vorgegebenem n_0 und E_{Min} erhielt Wilson für z in Abhängigkeit von der Temperatur

$$z = \pi^{1,4}\left(\frac{\nu n_0}{2}\right)^{1/2}(kT)^{3/4}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{Min}}}{2kT}\right). \tag{4,5}$$

[17] Vgl. hierzu II, Ziff. 43.

(4.5) in (4.2) eingesetzt, ergibt

$$\sigma = A\,\pi^{1,4}\left(\frac{\nu\, n_0}{2}\right)^{1/2} k^{3/4}\,\frac{\exp\left(-E_{\mathrm{Min}}/2kT\right)}{T^{3/4}}\,. \qquad (4,6)$$

Daraus folgt unter Verwendung von (4.4) für a und ε in (1.1):

$$a \text{ proportional } \sqrt{\frac{2\varepsilon - E^{(0)}_{\mathrm{Min}}}{\delta}}\,. \qquad (4,7)$$

Dies stimmt weder dem Kurvencharakter noch der Größenordnung nach (die Schwankungen von a werden viel zu klein) mit der Meyerschen Regel (Abb. 1) überein. Daran konnte auch eine verfeinerte Ableitung des durch (4,7) grob wiedergegebenen Zusammenhangs nichts ändern.

Gisolf[3], der — zwar auf anderen Grundvorstellungen fußend — sich ebenfalls mit der Meyerschen Regel befaßt, umgeht diese Schwierigkeiten, indem er *rein phänomenologisch* eine *exponentielle* Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von ε, d. h. von der Gitterstörung, annimmt. Wir wollen uns ihm anschließen und versuchen, diese Abhängigkeit theoretisch zu begründen.

C. Die Beweglichkeit der Elektronen im gestörten Gitter

Die Annahme, das bis jetzt vernachlässigte Glied $r(c)$ in (4,3) sei für die exponentielle Abnahme der Beweglichkeit verantwortlich, läßt sich — ganz abgesehen vom anderen Charakter der Funktion $r(c)$ — nicht mit dem bei manchen Halbleitern gefundenen bereichsweise stark positiven dR/dT vereinen. Denn in Anbetracht der Schwankungen von a bis zu einigen Zehnerpotenzen wäre zu fordern $r(c) \gg T^{3/2}$, wohingegen stark positives dR/dT wegen des monotonen Charakters von $z(T)$ sich nur erklären läßt, wenn $T^{3/2}$ zum mindesten vergleichbar mit $r(c)$ ist (vgl. IVD).

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man jedem einzelnen Elektron infolge der Störung einen *bei weitem geringeren Impuls* zuweist, als dies (4,1) entspricht; denn dieser geht, grob gesprochen, multiplikativ in A ein. Doch darf diese *Impulsabnahme bei Metallen nicht* eintreten, weil sonst die Matthiessensche Regel nicht erfüllt sein dürfte. Wir bleiben also mit der Erfahrung nur im Einklang, wenn wir fordern: *Nur Elektronen am Rande eines erlaubten Bandes verringern ihren Impuls exponentiell mit der Gitterstörung.*

Diese Forderung läßt sich sehr wohl mit der bisher entwickelten Modellvorstellung vereinen. Denn eine Verminderung von ε infolge Gitterstörung bedeutet, daß die Eigenwerte am Rand eines erlaubten Bandes in die ursprünglich verbotene Zone eindringen. Die zugehörigen Eigenfunktionen haben daher in den ungestörten Gitteranteilen die Form gedämpfter Wellen[18], während die inselartig eingestreuten Fremdatome notwendig die Singularitäten der Lösungen im ungestörten Gitter aufnehmen müssen. Die Eigenfunktionen haben daher in der engeren Umgebung der Fremdatome ein Maximum und erscheinen in der

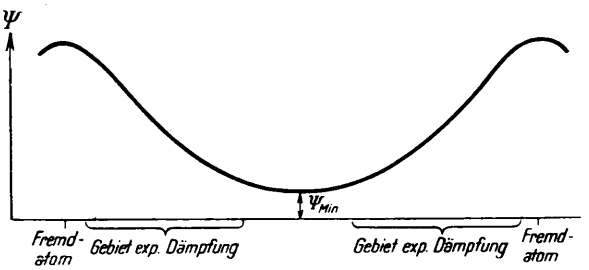


Abb. 4. Schematische Darstellung der Dämpfung einer Eigenfunktion, die zu einem infolge Gitterstörung ins verbotene Band „eingedrungenen" Eigenwert gehört. Überlagerte periodische Schwankungen von Atom zu Atom wurden nicht berücksichtigt.

weiteren exponentiell gedämpft (Abb. 4), und zwar um so mehr, je weiter der Eigenwert ins verbotene Band eingedrungen ist. Nimmt man nun das Minimum der Eigenfunktion zwischen zwei Fremdatomen als Maß für die Verminderung des Elektronenimpulses, so ergibt sich ein exponentielles Absinken etwa proportional der Eindringtiefe[19], genau wie wir es zur Erklärung der Meyerschen Regel forderten.

Leider gelang es bis jetzt nicht, die hier dargelegten Vermutungen und Überlegungen durch eine exakte Rechnung zu verifizieren. Auch besteht noch die Möglichkeit, daß sich unter Berücksichtigung der Mosaikstruktur und eventueller örtlicher Häufung von Fremdatomen eine befriedigendere Erklärung der Meyerschen Regel finden läßt.

[18] Vgl. hierzu z. B. A. W. Maue, Z. Physik **94**, 717 [1935].

[19] Das exponentielle Absinken wird durch zwei Faktoren noch etwas verringert: 1. Die Störstellen rücken mit wachsendem c näher zusammen. 2. Das Absinken der Eigenfunktion an einer oder mehreren Stellen bedingt eine Erhöhung des Normierungsfaktors.

D. Erklärung der Kurven mit wechselndem dR/dT

Positives dR/dT ergibt sich durch den Einfluß des Gliedes $T^{3/2}$ in (4.2)[20] wegen des *monotonen Charakters von* $z(T)$ nur, wenn $z(T)$ nahezu konstant bleibt. Ist der fragliche Bereich nach tiefen Temperaturen hin nicht beschränkt (Abb. 2, Kurve a), so genügt es, zur Erklärung anzunehmen, daß sich schon am absoluten Nullpunkt einige Elektronen in dem untersten, sonst leeren Band befinden. Die Zahl dieser zur Leitung fähigen Elektronen wird bei schwacher Erwärmung konstant bleiben, um dann bei stärkerer Erwärmung, sowie die Störniveaus unterhalb dieses

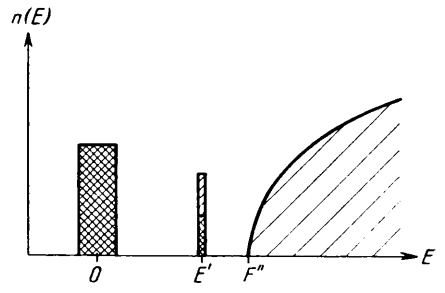


Abb. 5. Modell zur Erklärung des Halbleiterverhaltens nach Abb. 2, Kurve b.

Bandes in Betracht kommen, exponentiell anzuwachsen.

Ein der Kurve 2b entsprechendes Modell läßt sich aus dieser selbst ablesen und ist in Abb. 5 skizziert. Bei $E = 0$ befindet sich danach ein am abs. Nullpunkt volles Störniveau von N_0 Plätzen, bei $E = E'$ ein Störniveau mit N_1 Plätzen ($N_1 \ll N_0$), wovon am abs. Nullpunkt n_1 besetzt sind. Bei $E = E''$ beginnt das am abs. Nullpunkt leere Leitfähigkeitsband mit einer Platzverteilung $n(E) = \nu\sqrt{E - E''}$. Rein *anschaulich* würde man wohl hieraus einen Kurvenverlauf $\sigma(T)$ der folgenden Art erwarten: Für kleine T, bis das Störniveau an der Stelle E' „erschöpft" ist, sollte σ proportional $n_1 \exp\left(-\frac{E'' - E'}{kT}\right)$ sein. Dann schlösse sich ein Kurvenast an σ proportional $n_1 T^{-3/2}$, bis schließlich T so sehr angewachsen ist, daß auch das untere Niveau von Bedeutung wird, was wiederum zu einem Kurvenast mit steigendem σ, und zwar σ proportional $N_0 \exp(-E''/kT)$, überleiten würde.

[20] Restwiderstand und die in IV C besprochene Impulsänderung sollen in dieser Ziffer nicht berücksichtigt werden.

Dies stünde, wie zu erwarten, im besten Einklang mit dem in Abb. 2 vorgezeichneten Verhalten. Die Rechnung wird aber ein — wenn auch nicht qualitativ, so doch quantitativ — ziemlich abweichendes Ergebnis ergeben, so daß die Durchführung lohnend erscheint.

Die Zahl der zum Stromtransport zur Verfügung stehenden Ladungsträger ist nach der Fermi-Statistik

$$\begin{aligned} z &= \nu \int_{E''}^{\infty} \sqrt{E - E''}\, \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - \zeta}{kT}\right) + 1} \\ &= \nu \int_{E}^{\infty} \sqrt{E - E''} \exp\left(-\frac{E - \zeta}{kT}\right) dE \qquad (4,8) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \nu (kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{E'' - \zeta}{kT}\right), \end{aligned}$$

oder, mit der Abkürzung

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \nu (kT)^{3/2} = N_2, \qquad (4,9)$$

$$z = N_2 \exp\left(-\frac{E'' - \zeta}{kT}\right). \qquad (4,10)$$

ζ wird bestimmt aus der Konstanz der Gesamtelektronenzahl, also aus

$$\frac{N_0}{\exp(-\zeta/kT) + 1} + \frac{N_1}{\exp[(E' - \zeta)/kT] + 1} + N_2 \exp\left(-\frac{E'' - \zeta}{kT}\right) = N_0 + n_1. \qquad (4,11)$$

Solange N_0 vergleichbar bleibt mit N_2, bleibt ζ beträchtlich über 0, und man kann wegen $\exp(-\zeta/kT) \ll 1$ vereinfachen:

$$-N_0 \exp(-\zeta/kT) + \frac{N_1}{\exp\left(\frac{E' - \zeta}{kT}\right) + 1} + N_2 \exp\left(-\frac{E'' - \zeta}{kT}\right) - n_1 = 0. \qquad (4,12)$$

Des weiteren setzen wir

$$\exp(-\zeta/kT) = \xi \qquad (4,13)$$

und erhalten aus (4.12) durch Ausmultiplizieren:

$$N_0 \exp(E'/kT)\,\xi^3 + (N_0 + n_1) \exp(E'/kT)\,\xi^2 - \left(N_2 \exp\left(\frac{E' - E''}{kT}\right) + N_1 - n_1\right)\xi - N_2 \exp(-E''/kT) = 0. \qquad (4,14)$$

Dies ist eine Gleichung 3. Grades für ξ der Form

$$A\,\xi^3 + B\,\xi^2 - C\,\xi - D = 0 \qquad (4,15)$$

mit Koeffizienten $A \gg B \gg C \gg D > 0$, solange T keine allzu großen Werte annimmt. Dies läßt vermuten, daß die 3 Lösungen der Ungleichung

$$1 \gg \xi_1 \gg \xi_2 \gg \xi_3 \qquad (4,16)$$

genügen. Unter dieser Annahme lassen sie sich genähert angeben:

$$\xi_1 = -B/A, \quad \xi_2 = C/B, \quad \xi_3 = -D/C. \quad (4,17)$$

Da hier wegen (4,13) nur eine Lösung $\xi > 0$ in Frage kommt, ist ξ_2 der gesuchte Wert. Nur muß noch untersucht werden, ob bzw. unter welchen Voraussetzungen die Bedingung (4,16) wirklich erfüllt ist. Aus $|\xi_1| \gg |\xi_2|$ ergibt sich $B^2 \gg AC$, oder durch Einsetzen

$$N_0 \exp(-E'/kT) + \frac{n_1^2}{N_0} \exp(E'/kT) \gg N_1 - 3\,n_1 + N_2 \exp\left(-\frac{E'' - E'}{kT}\right). \qquad (4,18)$$

Diese Bedingung ist erfüllt für nicht allzu große T, solange n_1 noch ziemlich bedeutend ist. Dies soll daher im weiteren stets angenommen werden. Die Bedingung $|\xi_2| \gg |\xi_3|$ ließe sich ebenso behandeln. Man kann aber auch, wie folgt, vorgehen und sagen: Ist $|\xi_2| \ll |\xi_1| = B/A$ erfüllt, so folgt aus (4,15), das wir auch schreiben können

$$\xi_2^2(\xi_2 + B/A) - C/A \cdot \xi_2 - D/A = 0,$$

wegen $0 < |\xi_2| \ll B/A$

$$\xi_2 = \frac{1}{2B}(C + \sqrt{C^2 + 4DB}).$$

Das Zusatzglied $4DB$ gegenüber (4,17) gibt i.a. nicht viel Neues, so daß wir uns im weiteren wirklich auf ξ_2 von (4,17) stützen dürfen. Durch Einsetzen der Werte B und C wird damit

$$\xi = \frac{N_2 \exp\left(\frac{E' - E''}{kT}\right) + (N_1 - n_1)}{N_0 + n_1 \exp(E'/kT)}. \qquad (4,19)$$

Somit ergibt sich für die Leitfähigkeit aus (4,2), (4,9), (4,10), (4,13) und (4,19)

$$\sigma = A N'_2 \cdot \exp(-E''/kT) \frac{N_0 + n_1 \exp(E'/kT)}{N'_2 T^{3/2} \exp\left(-\frac{E'' - E'}{kT}\right) + (N_1 - n_1)}, \qquad (4,20)$$

wobei zur Vereinfachung gesetzt wurde

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \nu k^{3/2} = N'_2. \qquad (4,21)$$

Aus (4,20) ergibt sich für tiefe Temperaturen, solange $N_0 \ll n_1 \exp(E'/kT)$ und $N_2' T^{3/2} \ll (N_1 - n_1) \exp\left(\frac{E'' - E'}{kT}\right)$ ist,

$$\sigma = A N'_2 \frac{n_1}{N_1 - n_1} \exp\left(-\frac{E'' - E'}{kT}\right), \qquad (4,20a)$$

für mittlere Temperaturen, solange $N_0 \ll n_1 \cdot \exp(E'/kT)$ und $N_2' T^{3/2} \gg (N_1 - n_1) \exp\left(\frac{E'' - E'}{kT}\right)$ ist,

$$\sigma = A \frac{n_1}{T^{3/2}} \qquad (4,20b)$$

und schließlich für hohe Temperaturen, wenn $N_0 \gg n_1 \exp(E'/kT)$ und $N_2' T^{3/2} \gg (N_1 - n_1) \cdot \exp\left(\frac{E'' - E'}{kT}\right)$ geworden ist,

$$\sigma = A N_0 \exp(-E'/kT). \qquad (4,20c)$$

Beim Vergleich dieser Gleichungen mit den vorhin aus der Anschauung abgeleiteten fällt folgendes auf: 1. Im Exponenten treten die Energiesprünge $E'' - E'$ und E' auf und nicht $E'' - E'$ und E''. Der Faktor 1/2, den man vielleicht in Analogie zu (4,6) erwarten könnte, fehlt. 2. In (4,20a) tritt ganz wider Erwarten im Nenner $(N_1 - n_1)$ auf.

Die Erklärung dieser beiden Phänomene ist in der Abhängigkeit der Fermischen Grenzenergie ζ von der Elektronenplatzverteilung in ihrer Umgebung zu suchen. Besonders deutlich zeigt sich dies am abs. Nullpunkt. Denn ohne das Störniveau bei E' ist nur $\lim_{T \to 0} \zeta$ bestimmt, während ζ_0 (Funktionswert für $T = 0$) zwischen 0 und E'' frei gewählt werden kann. Bringt man aber bei E' Störniveaus herein, so folgt sofort $0 < \zeta < E'$, $E' < \zeta < E''$ oder $\zeta = E'$, je nachdem diese leer, voll oder teilweise besetzt sind. Mit zunehmender Erwärmung wird natürlich der Einfluß des Störniveaus auf ζ immer kleiner, bis er schließlich ganz zurücktritt hinter den Einfluß des Bandes und des großen Störniveaus bei $E = 0$. Ist dies eingetreten, so hört die Gültigkeit der Gl. (4,20) auf. Die leeren Plätze $N_1 - n_1$ erscheinen somit in (4,20a) im Nenner, weil sie einen ebenso gro-

ßen — wenn auch entgegengesetzten — Einfluß auf ζ haben wie die besetzten. Und in den Exponenten treten die Größen $E''-E'$ und E' auf, entsprechend der Einstellung von ζ auf den Wert E'. [Vgl. hierzu das Auftreten von $E_{\mathrm{Min}}/2$ in (4,6) entsprechend dem Grenzübergang $\lim_{T\to 0} \zeta = E_{\mathrm{Min}}/2$.]

Was die Realisierung des Modells nach Abb. 5 anlangt, so ist wohl anzunehmen, daß beide Störniveaus durch verschiedenartige Gitterstörungen verursacht sind. Doch läßt sich nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial bis jetzt hierüber noch keine Entscheidung fällen.

V. Zusammenfassung

Aufbauend auf der heute allgemein anerkannten Bändertheorie wurde der Einfluß *isolierter* Störstellen im Hinblick auf die Leitfähigkeit der Halbleiter untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

1. Die erlaubten *Bänder* liegen nicht fest, sondern erleiden eine *Verschiebung proportional der Gesamtgitterstörung.*

2. Darüber hinaus werden auch die einzelnen Eigenwerte in ihrem Band verschoben. Doch bleibt dieser Effekt, mindestens für obere Bänder, in der Größenordnung hinter der Verschiebung der gesamten Bänder zurück, so daß er praktisch vernachlässigt werden kann.

3. Durch die Fremdatome kommen noch dazu völlig neue *diskrete Energieeigenwerte* herein, die sog. *Wilsonschen Störniveaus*, deren Lage aber, im Gegensatz zu den unter 1. und 2. besprochenen Eigenwerten, *unabhängig ist von der gesamten Gitterstörung.*

Da eine Erklärung der Meyerschen Regel *nur* durch den Einfluß der Störstellen auf die Eigenwertverteilung nicht gelang, mußte eine exponentielle Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der Gitterstörung angenommen werden. Auf Grund des verschiedentlich gefundenen anormalen Halbleiterverhaltens mit wechselndem dR/dT und der Gültigkeit der Matthiessenschen Regel bei Metallen wurde gefolgert, daß diese Abnahme der Beweglichkeit auf eine *Verminderung des Elektronenimpulses am Rand des erlaubten Bandes* zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde theoretisch plausibel gemacht.

Schließlich wurde noch an Hand einer modellmäßigen Erklärung der vom gewöhnlichen Halbleiterverhalten abweichenden Temperaturabhängigkeit von σ auf einige bemerkenswerte Eigenheiten der Fermi-Statistik aufmerksam gemacht.

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Königshofen im Grabfeld. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Ott für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen meinen Dank auszusprechen.

Der (e, n)-Prozeß am Deuteron

Von Friedrich Schlögl*

(Z. Naturforschg. 4 a, 664—671 [1949]; eingegangen am 7. April 1949)

Der Prozeß wird als theoretisch einfachstes Beispiel eines durch Elektronen ausgelösten Prozesses an leichten Kernen betrachtet. Wirkungsquerschnitt und Neutronenspektrum werden für Einstrahlungsenergien einiger MeV berechnet, indem die Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton als Störung behandelt wird.

Durch energiereiche Elektronen ausgelöste Kernreaktionen wurden schon an verschiedenen Elementen beobachtet und, z. B. für ^{9}Be, der Wirkungsquerschnitt des (e, n)-Prozesses in Energieabhängigkeit gemessen[1]. Die Wirkungsquerschnitte am ^{9}Be haben die Größenordnung von 10^{-31} cm^2.

Der Prozeß

$$^2\mathrm{H} + \mathrm{e} \rightarrow {}^1\mathrm{H} + \mathrm{n} + \mathrm{e},$$

d. h. der (e, n)-Prozeß am Deuteron stellt vom theoretischen Standpunkt aus die übersichtlichste Kernreaktion dar, die durch schnelle Elektronen ausgelöst wird. Nun sind zwar noch keine empirischen Daten über diesen Prozeß bekannt, er soll aber doch im folgenden als besonders einfaches Beispiel theoretisch betrachtet werden; teils als

* Göttingen, Hainholzweg 68.

[1] G. B. Collins, B. Waldmann u. E. Guth, Physic. Rev. **56**, 876 [1939]; M. L. Wiedenbeck, Physic. Rev. **69**, 235 [1946].

ßen — wenn auch entgegengesetzten — Einfluß auf ζ haben wie die besetzten. Und in den Exponenten treten die Größen $E''-E'$ und E' auf, entsprechend der Einstellung von ζ auf den Wert E'. [Vgl. hierzu das Auftreten von $E_{\mathrm{Min}}/2$ in (4,6) entsprechend dem Grenzübergang $\lim_{T\to 0} \zeta = E_{\mathrm{Min}}/2$.]

Was die Realisierung des Modells nach Abb. 5 anlangt, so ist wohl anzunehmen, daß beide Störniveaus durch verschiedenartige Gitterstörungen verursacht sind. Doch läßt sich nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial bis jetzt hierüber noch keine Entscheidung fällen.

V. Zusammenfassung

Aufbauend auf der heute allgemein anerkannten Bändertheorie wurde der Einfluß *isolierter* Störstellen im Hinblick auf die Leitfähigkeit der Halbleiter untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

1. Die erlaubten *Bänder* liegen nicht fest, sondern erleiden eine *Verschiebung proportional der Gesamtgitterstörung.*

2. Darüber hinaus werden auch die einzelnen Eigenwerte in ihrem Band verschoben. Doch bleibt dieser Effekt, mindestens für obere Bänder, in der Größenordnung hinter der Verschiebung der gesamten Bänder zurück, so daß er praktisch vernachlässigt werden kann.

3. Durch die Fremdatome kommen noch dazu völlig neue *diskrete Energieeigenwerte* herein, die sog. *Wilsonschen Störniveaus*, deren Lage aber, im Gegensatz zu den unter 1. und 2. besprochenen Eigenwerten, *unabhängig ist von der gesamten Gitterstörung.*

Da eine Erklärung der Meyerschen Regel *nur* durch den Einfluß der Störstellen auf die Eigenwertverteilung nicht gelang, mußte eine exponentielle Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der Gitterstörung angenommen werden. Auf Grund des verschiedentlich gefundenen anormalen Halbleiterverhaltens mit wechselndem dR/dT und der Gültigkeit der Matthiessenschen Regel bei Metallen wurde gefolgert, daß diese Abnahme der Beweglichkeit auf eine *Verminderung des Elektronenimpulses am Rand des erlaubten Bandes* zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde theoretisch plausibel gemacht.

Schließlich wurde noch an Hand einer modellmäßigen Erklärung der vom gewöhnlichen Halbleiterverhalten abweichenden Temperaturabhängigkeit von σ auf einige bemerkenswerte Eigenheiten der Fermi-Statistik aufmerksam gemacht.

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Königshofen im Grabfeld. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Ott für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen meinen Dank auszusprechen.

Der (e, n)-Prozeß am Deuteron

Von Friedrich Schlögl*

(Z. Naturforschg. 4 a, 664—671 [1949]; eingegangen am 7. April 1949)

Der Prozeß wird als theoretisch einfachstes Beispiel eines durch Elektronen ausgelösten Prozesses an leichten Kernen betrachtet. Wirkungsquerschnitt und Neutronenspektrum werden für Einstrahlungsenergien einiger MeV berechnet, indem die Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton als Störung behandelt wird.

Durch energiereiche Elektronen ausgelöste Kernreaktionen wurden schon an verschiedenen Elementen beobachtet und, z. B. für ^{9}Be, der Wirkungsquerschnitt des (e, n)-Prozesses in Energieabhängigkeit gemessen[1]. Die Wirkungsquerschnitte am ^{9}Be haben die Größenordnung von 10^{-31} cm^2.

Der Prozeß

$$^2\mathrm{H} + \mathrm{e} \rightarrow {}^1\mathrm{H} + \mathrm{n} + \mathrm{e},$$

d. h. der (e, n)-Prozeß am Deuteron stellt vom theoretischen Standpunkt aus die übersichtlichste Kernreaktion dar, die durch schnelle Elektronen ausgelöst wird. Nun sind zwar noch keine empirischen Daten über diesen Prozeß bekannt, er soll aber doch im folgenden als besonders einfaches Beispiel theoretisch betrachtet werden; teils als

* Göttingen, Hainholzweg 68.

[1] G. B. Collins, B. Waldmann u. E. Guth, Physic. Rev. **56**, 876 [1939]; M. L. Wiedenbeck, Physic. Rev. **69**, 235 [1946].

Ausgangspunkt für eine Behandlung analoger Prozesse an anderen leichten Kernen, teils auch im Hinblick auf etwa mögliche Beobachtungen am Deuteron selbst. Diese könnten dann einen wesentlichen Beitrag zu der Frage liefern, ob auch bei Abständen von 10^{-13} cm die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Protonen bzw. Neutronen nur elektromagnetischer Natur sind, wie hier vorausgesetzt wird*.

Der Prozeß tritt nur ein, wenn die Elektronenenergie die Bindungsenergie des Deuterons $\varepsilon = 4{,}29\, mc^2$ überschritten hat. Sie muß also ein Mehrfaches der Ruhenergie mc^2 sein, und die Elektronenzustände müssen mit Hilfe der relativistischen Dirac-Gleichung beschrieben werden. Schon eine Abschätzung nach der klassischen Elektrodynamik ergibt, daß die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und der Kernladung die Coulombsche Wechselwirkung überwiegt, sobald der Abstand kleiner als die Compton-Wellenlänge wird. Schon darin zeigt sich die Notwendigkeit, die Elektronenzustände durch Spinoren zu beschreiben.

In einer Störungsrechnung seien die drei Teilsysteme Kern, Elektron und Strahlungsfeld betrachtet und die Wechselwirkung zwischen ihnen als Störung eingeführt. Diese setzt sich additiv aus den drei Wechselwirkungsenergien von je einem Paar der Teilsysteme zusammen. Dann werden aber in der ersten Näherung der Störungsrechnung nur Übergänge des Gesamtsystems stattfinden, bei denen sich nicht alle drei Teilsysteme zugleich ändern, denn für solche verschwinden die Matrixelemente der Störenergie. Das Strahlungsfeld spielt bei der hier betrachteten (e,n)-Reaktion erst in höherer Ordnung eine Rolle. Prozesse höherer Ordnung in diesem Sinne und somit das Strahlungsfeld sollen nicht berücksichtigt werden**.

Die hier betrachteten Elektronenenergien von einigen MeV sind noch immer klein gegenüber der Ruhenergie des Protons. Deshalb kann der Schwerpunkt des Gesamtsystems — Elektron und Kern — mit dem des Kernes identifiziert werden. Er sei als ruhender Koordinatenursprung gewählt. Weiterhin kann das Deuteronsystem allein — d. h. Proton und Neutron bei Abwesenheit des Elektrons — durch eine skalare Schrödinger-Gleichung beschrieben werden, zu der der Energieoperator H gehören möge. Die Spinzustände des Deuterons seien in der Zustandsfunktion durch Spinfaktoren gekennzeichnet, die von Spinkoordinaten abhängen.

Das gesamte betrachtete System besteht also aus dem Elektron und dem Deuteronsystem. Es wird durch einen Spinor Ψ beschrieben, der von den Ortskoordinaten des Elektrons sowie den Orts- und Spinkoordinaten des Deuteronsystems abhängt. Für ihn gilt die Gleichung:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{\hbar c}{i}(\vec{\alpha}\,\mathrm{grad}) + mc^2\beta - e(\vec{\alpha}\,\mathfrak{A}) + e\varphi + H\right]\Psi. \qquad (1)$$

Dabei sind $\vec{\alpha}, \beta$ die bekannten Operatoren der Dirac-Gleichung, e die Elektronenladung und $\mathfrak{A}, \varphi$ die Potentiale des elektromagnetischen Kernfeldes am Ort des Elektrons. Die Glieder mit $\mathfrak{A}, \varphi$ stellen die Wechselwirkung W zwischen Kern und Elektron dar, die als Störung behandelt wird. Nach Abspalten eines Zeitfaktors lassen sich dann die stationären Zustände des ungestörten Systems durch

$$U = \Phi\, B \exp(i\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}_2) \qquad (2)$$

beschreiben, wobei Φ Zustandsfunktion des Deuterons ist und der Spinor $B \exp(i\mathfrak{g}\mathfrak{r}_2)$ mit ortsunabhängigem B die kräftefreie Bewegung des Elektrons der Ortskoordinate $\mathfrak{r}_2$ mit dem Impuls $\mathfrak{g}\hbar$ beschreibt. Die Wechselwirkung zwischen Proton und Neutron sei durch eine Potentialfunktion $V(r_1)$ der Protonenkoordinate $\mathfrak{r}_1$ dargestellt[2]. (Sie könnte für die beiden gegenseitigen Spinorientierungen verschieden gewählt sein. Hier wird jedoch nur die parallele Spinstellung bedeutsam sein.)

μ sei die reduzierte Masse des Deuteronsystems, die bei der Zählung der Ortskoordinaten vom Schwerpunkt aus gleich der doppelten Protonenmasse $2M$ wird. Abgesehen von einem Spinfaktor η ist also Φ die Lösung der Schrödinger-Gleichung

* Inzwischen wurden von W. Paul (Naturwiss. **36**, 31 [1949]) Messungen des (e,n)-Prozesses am Deuteron veröffentlicht. Der Wirkungsquerschnitt hat demnach für die hier betrachteten Energien die Größenordnung von 10^{-31} cm². (Anm. b. d. Korrektur.)

** Hingewiesen sei auf die inzwischen veröffentlichte Arbeit von E. Guth und C. J. Mullin (Physic. Rev. **76**, 234 [1949]), in welcher der (e,n)-Prozeß am ^{9}Be nach der Møllerschen Strahlungstheorie behandelt wird. (Anm. b. d. Korrektur.)

[2] Im folgenden sollen deutsche Buchstaben immer Vektoren und die entsprechenden lateinischen deren Beträge bezeichnen. $\mathfrak{r}$ bezeichnet jeweils den Ortsvektor vom Schwerpunkt aus.

$$[H-E]\Phi=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1+V(r_1)-E\right]\Phi=0\,. \quad (3)$$

Die Koordinate $\mathfrak{r}_1$ des Protons beschreibt in der Ortsabhängigkeit das gesamte Deuteronsystem, denn das Neutron hat immer den Ort $-\mathfrak{r}_1$. — Es sei $u(r_1)$ die normierte Grundlösung der Gl. (3), die zum Eigenwert $E=-\varepsilon$ gehört. Sie beschreibt das gebundene Deuteron, das sich ja in einem S-Zustand befindet. Mit $\xi(\mathfrak{f},\mathfrak{r}_1)$ soll diejenige Lösung bezeichnet werden, die für große Abstände r_1 asymptotisch in die ebene Welle $\exp(i\mathfrak{f}\mathfrak{r}_1)$ übergeht. Sie gehört zum positiven Energiewert $E=k^2\hbar^2/2\mu$ und beschreibt einen Zustand, bei dem Proton und Neutron getrennt sind und den Impuls $\mathfrak{f}\hbar/2$ bzw. $-\mathfrak{f}\hbar/2$ besitzen.

Der hier betrachtete (e,n)-Prozeß bedeutet in dieser Beschreibung einen Übergang des gesamten Systems vom Anfangszustand

$$U_a=Q^{-1/2}u(r_1)\,\eta_a\,B_a\exp(i\mathfrak{g}\mathfrak{r}_2) \quad (4)$$

mit der Energie

$$E_a=-\varepsilon+\left[(\hbar c g)^2+(m c^2)^2\right]^{1/2}, \quad (5)$$

bei dem das Deuteron im Grundzustand ist, und das Elektron den Impuls $\mathfrak{g}\hbar$ besitzt, in irgendeinen Endzustand

$$U_e=Q^{-1}\xi(\mathfrak{f},\mathfrak{r}_1)\,\eta_e\,B_e\exp(i\mathfrak{g}_e\mathfrak{r}_2) \quad (6)$$

mit der Energie

$$E_e=\frac{k^2\hbar^2}{2\mu}+\left[(\hbar c g_e)^2+(m c^2)^2\right]^{1/2}, \quad (7)$$

bei dem das freie Proton einen Impuls $\mathfrak{f}\hbar$, das Elektron einen Impuls $\mathfrak{g}_e\hbar$ besitzt. η_a, η_e bezeichne die Spinzustände des Deuterons vor bzw. nach dem Prozeß. Q sei ein großes Normierungsvolumen, so daß U_a, U_e auf Eins normiert sind.

Nach dem Diracschen zeitabhängigen Störungsverfahren ergibt sich der Wirkungsquerschnitt des Prozesses als

$$\sigma=\frac{4}{Q^2 c\,t}\sum_e |W_{ae}|^2\,\frac{\sin^2(E_e-E_a)\,t/2\hbar}{(E_e-E_a)^2}\,. \quad (8)$$

Dabei ist $(U_e, W U_a)=Q^{-3/2}W_{ae}$ das Matrixelement der Störenergie W zum betrachteten Übergang. Die Summation ist über alle möglichen Endzustände U_e zu erstrecken. Die ursprüngliche Geschwindigkeit des eingestrahlten Elektrons wurde in dem Ausdruck (8) im Nenner durch die Lichtgeschwindigkeit c ersetzt, was bei den betrachteten Einstrahlungsenergien in guter Näherung zulässig ist.

Das Potential $V(r_1)$ der Kernkräfte ist nur in unmittelbarer Kernumgebung wirksam. Deshalb unterscheidet sich der Zustand $\xi(\mathfrak{f},\mathfrak{r}_1)$ nur in einem verschwindend kleinen Bruchteil des beliebig großen Normierungsvolumens Q vom kräftefreien Zustand, d. h. einer ebenen Welle. Die Eigenwerte $\mathfrak{f}$ fallen deshalb praktisch mit denen für ebene Wellen zusammen. Dann wird aber die Anzahl der Eigenwerte $\mathfrak{f}$ mit Beträgen im Intervall dk und Richtungen im Raumwinkel $d\Omega_1$ gleich $(2\pi)^{-3}k^2\,dk\,d\Omega_1$. Das Analoge gilt für die Eigenwerte $\mathfrak{g}_e$ des freien Elektrons im Raumwinkel $d\Omega_2$. Damit läßt sich die Summation über die Eigenwerte $\mathfrak{f},\mathfrak{g}_e$ in Integrationen verwandeln.

Zu jedem Eigenwert $\mathfrak{g}_e$ gehört noch ein positiver und ein negativer Energiewert des Elektrons. Solange keine Prozesse höherer Ordnung berücksichtigt werden, treten nur Übergänge zu positiven Energien auf, und es braucht nur über diese summiert zu werden. Schließlich muß bei jedem Energiewert noch über alle Spinzustände sowohl des Elektrons wie des Deuterons summiert werden, was durch den Index s angedeutet sei. Dann wird in (8)

$$\sum_e=\sum_s\int\ldots k^2 g_e^2\,dk\,dg_e\,d\Omega_1\,d\Omega_2\,. \quad (9)$$

Nach kurzer Zeit t liefert in (8) der Integrand nur an der Resonanzstelle $E_e=E_a$, d. h. für Erfüllung des Energiesatzes, einen Beitrag und es wird

$$\sigma=(2\pi)^{-5}\frac{\mu}{c\hbar^3}\sum_s\int k\,g_e^2\,|W_{ae}|^2\,dg_e\,d\Omega_1\,d\Omega_2\,, \quad (10)$$

wobei k für jeden Wert g_e den Energiesatz erfüllen muß.

Es sollen zweckmäßig alle Energien als Vielfache der Bindungsenergie ε des Deuterons gezählt werden, und zwar soll in diesem Maß

$$x=k^2\hbar^2/2\mu \quad (11)$$

die Energie des Deuteronsystems nach dem Prozeß,

$$z=\frac{1}{\varepsilon}\left\{\left[(\hbar c g)^2+(m c^2)^2\right]^{1/2}-m c^2\right\} \quad (12)$$

die kinetische Energie des Elektrons nach dem

Prozeß und

$$1 + y = \frac{1}{\varepsilon}\left\{[(\hbar c g_e)^2 + (m c^2)^2]^{1/2} - m c^2\right\} \quad (13)$$

seine kinetische Energie vor dem Prozeß sein. y ist also der Überschuß der Einstrahlungsenergie über die Bindungsenergie, der nach dem Prozeß auf das Gesamtsystem als kinetische Energie verteilt wird. Es sei noch

$$q = m c^2/\varepsilon = 0{,}233\,, \qquad \gamma = (2\mu\varepsilon/\hbar^2)^{1/2} \quad (14)$$

geschrieben. γ ist die Wellenzahl des Protons bei der Energie ε. Damit läßt sich schreiben:

$$\sigma = \frac{1}{2^3(2\pi)^5}\,\frac{\gamma^2}{(\mu c^2)^2}\sum_s \int d\Omega_1\, d\Omega_2 \int_0^{y} dz\, N(y,z)\, |W_{ae}|^2,$$

$$N(y,z) = (z+q)\,[(z+2q)\,z\,(y-z)]^{1/2}. \quad (15)$$

Hierin gibt $|W_{ae}|^2$ die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Endzustand und N im wesentlichen die Anzahl der Endzustände mit den Energien $y\,.\,z$.

In Gl. (1) rührt der Anteil $\mathfrak{A}$ des Kernfeldes vom Kernmoment her. Er hat die Größenordnung $r_{12}^{-2}\, e\hbar/2Mc$ und ist noch klein gegenüber dem elektrostatischen Anteil $q = -e r_{12}^{-1}$, wenn der Abstand r_{12} zwischen Elektron und Kern gleich dem klassischen Elektronenradius e^2/mc^2 ist. Der Operator $|\vec{\alpha}|$ hat bei der Elektronengeschwindigkeit v die Größenordnung $v/c \cong 1$. Man kann deshalb den magnetischen Anteil $\mathfrak{A}$ gegenüber dem elektrostatischen q vernachlässigen. Dann wird die Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern

$$W = -e^2/r_{12}\,, \quad (16)$$

wobei r_{12} der Abstand zwischen Elektron und Proton ist. Der Operator W spricht dann nicht mehr auf die Spinkoordinaten des Kernes an. Deshalb verschwinden die Matrixelemente W_{ae} für $\eta_a \neq \eta_e$, und die Summation über alle Spinzustände des Systems beschränkt sich auf die des Elektrons.

Aus der kräftefreien Dirac-Gleichung für das Elektron ergibt sich, daß von den vier Komponenten B_ν des Spinors B nur zwei unabhängig sind. Das entspricht der Tatsache, daß es nur zwei unabhängige Spinzustände gibt. Diese seien für einen Wert $\mathfrak{g}$ mit B' und B'' bezeichnet. Es sei etwa B'_a als Anfangszustand angenommen, dann ist über die Endzustände B'_e und B''_e zu summieren. Nun ist der Spinor B ortsunabhängig und W ein Skalar, deshalb kann im Matrixelement W_{ae} das Produkt $B_e^+ B_a$ vor das Integral gezogen werden[3]. Die Summation über die Endzustände liefert dann:

$$\sum_s |W_{ae}|^2 = (|B'^{+}_e B'_a|^2 + |B''^{+}_e B'_a|^2)\, |W^0_{ae}|^2, \quad (17)$$

wobei

$$W^0_{ae} = \int d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2\, \xi^*(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}_1)\, W u(r_1) \exp[i(\mathfrak{g} - \mathfrak{g}_e)\mathfrak{r}_2]. \quad (18)$$

Dabei soll immer die Normierung $B^+B = 1$ gefordert sein. Wenn die Ausstrahlungsrichtung von $\mathfrak{g}$, den Winkel Θ mit der Einstrahlungsrichtung $\mathfrak{g}$ einschließt, ergibt die hier nicht ausgeführte Rechnung nach dem angedeuteten Weg:

$$\sum_s |W_{ae}|^2 = |W^0_{ae}|^2 (1 + \varrho^2 + 2\varrho\cos\Theta)\, S^2, \quad (19)$$

wobei

$$\varrho = \frac{g}{G + g_0}\,\frac{g_e}{G_e + g_0},$$

$$S = \frac{G + g_0}{[g^2 + (G+g_0)^2]^{1/2}}\,\frac{G_e + g_0}{[g_e^2 + (G_e + g_0)^2]^{1/2}}\,, \quad (20)$$

$$G = (g^2 + g_0^2)^{1/2}, \quad G_e = (g_e^2 + g_0^2)^{1/2}, \quad g_0 = mc/\hbar\,.$$

Das Ergebnis ist unabhängig davon, von welchem der beiden Spinzustände (B' oder B'') man als Anfangszustand ausgeht.

Bei der Berechnung der Größe W^0_{ae} ist es zweckmäßig, für ξ eine Reihenentwicklung

$$\xi(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}_1) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(\mathrm{k}, \mathrm{r}_1)\, P_l(\cos\vartheta) \quad (21)$$

nach Kugelfunktionen des Winkels ϑ zwischen $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{r}_1$ anzusetzen. Sie geht für große r_1 in die entsprechende Entwicklung der ebenen Welle asymptotisch über; also R_l in

$$(2l+1)\, i^l \left(\frac{\pi}{2kr_1}\right)^{1/2} I_{l+1/2}(\mathrm{k}\,\mathrm{r}_1)\,. \quad (22)$$

Man kann sich nämlich auf das einzige Glied $l = 0$ der Entwicklung beschränken, solange die Energie y kleiner als etwa 2 bleibt. Die Lösung $u(r_1)$ zum Grundzustand des Deuterons hat nur in unmittelbarer Kernumgebung wesentliche Werte und nimmt im Außengebiet mit $\exp(-\gamma r_1)$ ab.

[3] B^+ bedeutet den zu B adjungierten Spinor.

Man kann sich deshalb im Ausdruck W_{ae}^0 der Gl. (18) auf Werte r_1 beschränken, die in Kerndimensionen liegen. Der Komponente l in der Entwicklung (21) entspricht nun ein Drehimpuls $k\bar{r}_1 = \hbar\,[l(l+1)]^{1/2}$ des Deuterons, zu dem der Mittelwert $\bar{r}_1$ von r_1 gehört. Solange also $x \ll l(l+1)$ ist, liefert die Komponente l keinen Beitrag zu W_{ae}^0. Für $y < 2$ kann man sich deshalb näherungsweise auf $l = 0$ beschränken.

In

$$R_0(k, r_1) = \exp(i\delta)\,\chi(k, r_1)/k\,r_1 \tag{23}$$

geht $\chi(k, r_1)$ für große r_1 asymptotisch in $\sin(kr_1 + \delta)$ über. — Es soll mit α_1 bzw. α_2 der Cosinus des Winkels zwischen $\mathfrak{r}_2$ und $\mathfrak{r}_1$ bzw. $\mathfrak{g}' = \mathfrak{g} - \mathfrak{g}_e$ bezeichnet werden, so daß

$$\begin{aligned} r_{12} &= (r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1\,r_2\,\alpha_1)^{1/2}, \\ (\mathfrak{g} - \mathfrak{g}_e)\,\mathfrak{r}_2 &= g'\,r_2\,\alpha_2 \end{aligned} \tag{24}$$

wird. So wird schließlich nach (18):

$$W_{ae}^0 = -4\,(2\pi)^2 \exp(-i\delta)\frac{e^2}{k}\int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^{+1} d\alpha_1 \int_{-1}^{+1} d\alpha_2 \cdot r_1\,r_2^2\,u(r_1)\,\chi^*(r_1)\,r_{12}^{-1}\exp(i g' r_2 \alpha_2). \tag{25}$$

Nach Ausführung der Integration über α_1, α_2:

$$W_{ae}^0 = -4\,(2\pi)^2 \exp(-i\delta)\,\frac{e^2}{g'k}\int_0^\infty dr_1\, r_1\,u(r_1)\,\chi^*(r_1) \cdot \left[\int_0^{r_1} dr_2 \left(\frac{r_1}{r_2} - 1\right)\sin g' r_2 + \int_{r_1}^\infty dr_2 \sin g' r_2\right]. \tag{26}$$

Damit das zweite Integral über r_2 im Klammerausdruck seinen Sinn beibehält, darf, streng genommen, nicht bis ∞ integriert werden, sondern nur bis zum Rande des Normierungsvolumens. In diesem Sinn soll das Integral verstanden sein. Wesentlich ist nur, daß es einen von r_1 unabhängigen, endlichen Wert hat. Aus der Orthogonalität der Eigenfunktionen R_0, u, die Lösungen derselben Schrödinger-Gleichung (3) zu verschiedenen Eigenwerten sind, folgt nämlich, daß der Faktor dieses Integrals im Ausdruck (26) verschwindet. Vom Klammerausdruck bleibt deshalb nur das erste Integral über r_2. Nun ist $g' < 2g$, d. h. $2/g'$ ist größer als die de Broglie-Wellenlänge des Elektrons bei der Einstrahlung. Diese ist aber bei den betrachteten Energien noch groß gegenüber den Kerndimensionen. Da der Integrand des gesamten Integrals (26) nur für Werte r_1 wesentlich ist, die in diesen Dimensionen liegen, kann deshalb für alle $r_2 \leqq r_1$ näherungsweise $\sin g' r_2$ durch $g' r_2$ ersetzt werden. Dann ergibt sich

$$W_{ae}^0 = \frac{2}{3}(2\pi)^2 \exp(-i\delta)\,\frac{e^2}{k}\int_0^\infty \chi^*(k, r_1)\,r_1^3\,u(r_1)\,dr_1. \tag{27}$$

In diesem Ausdruck tritt g und somit die Einstrahlungsenergie $1 + y$ gar nicht auf, sondern nur k, d. h. die Ausstrahlungsenergie x des Protons und Neutrons. Es ist jedoch zu bedenken, daß ja im Ausdruck (10) für den Wirkungsquerschnitt σ für k immer die Erfüllung des Energiesatzes $x + z = y$ gefordert wird; d. h. aber, daß in σ doch W_{ae}^0 über den Energiesatz von der Einstrahlungsenergie abhängt.

(27) ist unabhängig von den Richtungen $\mathfrak{f}, \mathfrak{g}_e$, so daß die Integration über die Raumwinkel $d\Omega_1$, $d\Omega_2$ in (10) leicht auszuführen ist. Das einzige richtungsabhängige Glied mit $\cos\Theta$ in (19) verschwindet bei der Integration; die anderen Glieder erhalten den Faktor $(4\pi)^2$.

Nach (20) wird

$$(1 + \varrho^2)\,S^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{g_2}{G\,\tilde{G}_e}\right) = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{q^2}{(1+q+y)(q+z)}\right]. \tag{28}$$

Dieser Ausdruck kann näherungsweise gleich 1/2 gesetzt werden. Die Rechnung könnte auch ohne diese Vernachlässigung durchgeführt werden, die jedoch unwesentlich bleibt.

So wird schließlich

$$\sigma = \frac{1}{4\,(2\pi)^2}\,\frac{\gamma^2}{(\mu c^2)^2}\int_0^y N(y, z)\,|W_{ae}^0|^2\,dz. \tag{29}$$

Dabei ist W_{ae}^0 für Erfüllung des Energiesatzes $x = y - z$ zu nehmen und hängt noch von der speziellen Annahme der Proton-Neutron-Wechselwirkung $V(r_1)$ für parallele Spinstellung ab.

Die Berechnung wurde für zwei einfache Ansätze durchgeführt.

a) Für die Wechselwirkung $V(r_1)$ zwischen Proton und Neutron bei parallelen Spins wird der Ansatz eines einfachen „Potentialtopfes" gemacht. Eine Länge a soll die Reichweite der Kernkräfte beschreiben. Zur Vereinfachung soll $a/2$ als Längeneinheit gewählt werden, da alle Koordina-

ten vom Schwerpunkt aus gezählt werden, und es soll r statt r_1 geschrieben werden. Es sei

$$V(r) = \begin{cases} -\tau\varepsilon & \text{für} \quad r < 1, \\ 0 & \text{für} \quad r > 1 \end{cases} \tag{30}$$

mit konstantem τ, das so zu bestimmen ist, daß der tiefste Energieterm gerade $-\varepsilon$ wird. Die Schrödinger-Gleichung (3) führt dann auf folgende Lösungen:

$$\begin{aligned} r\,u(r) &= \begin{cases} N_1 \sin \varkappa r & \text{für } r < 1, \\ N_2 \exp(-\gamma r) & \text{für } r > 1, \end{cases} \\ \chi(k, r) &= \begin{cases} K \sin \lambda r & \text{für } r < 1, \\ \sin(k r + \delta) & \text{für } r > 1. \end{cases} \end{aligned} \tag{31}$$

Dabei sind N_1, N_2 Konstante, und K hängt nur von k ab. Ferner ist

$$\begin{aligned} \varkappa &= \gamma(\tau - 1)^{1/2} \\ \lambda &= (\tau\gamma^2 + k^2)^{1/2} = \gamma(\tau + x)^{1/2}. \end{aligned} \tag{32}$$

Dabei wurde nach den Gln. (11) und (14) $k^2/\gamma^2 = x$ gesetzt.

Die Normierungsbedingung für $u(r)$ sowie die Forderung der Stetigkeit der Lösungen, einschl. ihrer ersten Ableitungen bei $r = 1$, liefert die Bestimmungsgleichungen für N_1, N_2, K, δ sowie $\varkappa$, d. h. die Potentialtiefe τ. Und zwar gilt

$$\begin{aligned} N_2 &= N_1 \exp(\gamma) \sin \varkappa, \\ \frac{1}{2\pi N_1^2} &= 1 - \frac{\sin 2\varkappa}{2\varkappa} + \frac{\sin^2 \varkappa}{\gamma}, \\ K &= \frac{\sin(k + \delta)}{\sin \lambda}, \\ \frac{\operatorname{tg} \varkappa}{\varkappa} &= -1/\gamma, \\ \frac{\operatorname{tg}(k + \delta)}{k} &= \operatorname{tg} \lambda / \lambda. \end{aligned} \tag{33}$$

Durch die ersten drei dieser Gleichungen werden N_1, N_2 auf $\varkappa, \delta$ zurückgeführt. Die vierte Gleichung ist die Eigenwertgleichung der Energie, aus der bei vorgegebenem Termwert $-\varepsilon$, d. h. bei vorgegebenem γ, die Größe $\varkappa$ und somit die Potentialtiefe τ berechnet werden. Die letzte Gleichung bestimmt δ.

Für die Lösungen (31) wird

$$\frac{1}{k}\int_0^\infty \chi^* u\, r^3\, dr = N_1 K I_1 + N_2 I_2, \tag{34}$$

mit

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{k}\int_0^1 r^2 \sin \lambda r \sin \varkappa r\, dr, \\ I_2 &= \frac{1}{k}\int_1^\infty r^2 \exp(-\gamma r) \sin(k r + \delta)\, dr. \end{aligned} \tag{35}$$

Diese Integrale lassen sich elementar auswerten. Das zweite am besten unter Anwendung komplexer Schreibweise. Die etwas langwierigen, aber elementaren Rechnungen sollen hier unterdrückt werden. Sie ergeben:

$$W_{\mathrm{ae}}^{0\,2} = \left(\frac{8}{3}\right)^2 (2\pi)^3 \frac{e^4}{\gamma^7} f(x), \tag{36}$$

mit

$$f(x) = C \frac{\left[\sin \lambda + \frac{2/\gamma}{1+x}\left(\sin \lambda + \frac{\lambda}{\gamma}\cos \lambda\right)\right]^2}{(1+x)^4\left[\left(\frac{\lambda}{\gamma}\cos \lambda\right)^2 + x \sin^2 \lambda\right]},$$

$$C = 2\pi\gamma N_1^2 \left(1 + \frac{\varkappa^2}{\gamma^2}\right) \sin^2 \varkappa, \tag{37}$$

und damit:

$$\sigma = \left(\frac{2\pi^2}{3}\,\frac{e^2}{Mc^2}\right)^2 \int_0^y N(y, z) f(y - z)\, dz. \tag{38}$$

b) Der zweite Ansatz betrifft den Grenzfall, daß die Reichweite a der Kernkräfte klein gegenüber γ^{-1} ist. $V(r)$ wird vom Typus der Diracschen δ-Funktion. Der Ansatz wurde gewählt, um übersehen zu können, ob die Resultate wesentlich von der — in gewissem Bereich willkürlichen — Größe a abhängen. Es wird

$$\begin{aligned} r\,u(r) &= \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2} \exp(-\gamma r), \\ \chi(k, r) &= \sin(k r + \delta). \end{aligned} \tag{39}$$

δ kann man durch den Grenzübergang a gegen 0 beim früheren Potentialansatz (unter a) erhalten. Es muß dann, damit der Term $-\varepsilon$ beibehalten wird, τ gegen ∞ gehen; dann wird in der Grenze $\lambda = \varkappa$, und nach den beiden letzten Gln. (33):

$$\operatorname{tg} \delta = -k/\gamma = -\sqrt{x}. \tag{40}$$

(Da in diesen Gleichungen $a/2$ als Längeneinheit gewählt war, bedeutet ja dort der Grenzübergang gleichzeitig $k \to 0$ und $\gamma \to 0$; das Verhältnis k/γ bleibt jedoch konstant.)

Für die Lösungen (39) wird dann

$$\frac{1}{k}\int_0^\infty r^3 \chi^* u\, dr =$$

$$\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{k}\int_0^\infty r^2 \exp(-\gamma r)\sin(k r+\delta)\, dr$$

$$= \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2}\frac{4}{\gamma^4}(1+x)^{-5/2}. \quad (41)$$

In (36) und (38) ist dann einfach

$$f(x) = (1+x)^5 \quad (42)$$

zu setzen.

σ ist der totale Wirkungsquerschnitt für den (e, n)-Prozeß für alle möglichen Ausstrahlungsenergien. Der Integrand in (38) liefert für einen bestimmten Wert den differentiellen Wirkungsquerschnitt, bezogen auf das Energieintervall dz der Elektronen-Ausstrahlung. Oder er liefert, wenn der Integrand als Funktion von $x = y - z$, d. h. von der Summe der Protonen- und Neutronen-Ausstrahlungsenergie aufgefaßt wird, bis auf einen Faktor direkt das Neutronenspektrum für eine bestimmte Einstrahlungsenergie $1 + y$, d. h. die Neutronenintensität in Abhängigkeit von der doppelten Neutronenenergie x.

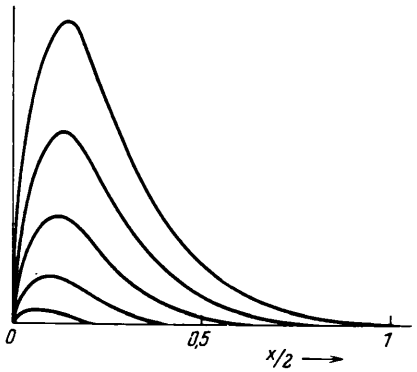


Abb. 1. Die Verteilung des Neutronenspektrums der Ausstrahlung auf die Neutronenenergien $x/2$ für verschiedene Einstrahlungsenergien $1 + y$. Die Kurven beziehen sich in der Reihenfolge von innen nach außen auf die Werte $y = 0{,}4$; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0.

Dieses Spektrum ist in Abb. 1 dargestellt. Dabei wurde mit dem Potentialansatz a) für $a = e^2/mc^2 = 2{,}81 \cdot 10^{-13}$ cm gerechnet. In Abb. 2 sind die beiden Faktoren, aus denen sich die in Abb. 1 dargestellte Verteilungsfunktion zusammensetzt, aufgetragen, nämlich $N(y, y-x)$ und $f(x)$. $f(x)$ ist bis auf einen Faktor gleich $|W_{ae}^{a}|^2$ und gibt die Übergangswahrscheinlichkeit zum Endzustand. Diese hängt nach dem Früheren nur von der Neutronen-Ausstrahlungsenergie $x/2$ ab; sie wurde für die beiden Ansätze a) mit $a = e^2/mc^2$ und b) berechnet. N ist die Anzahl der Endzustände zur Einstrahlungsenergie $1 + y$ des Elektrons und zur Ausstrahlungsenergie $x/2$ des Neutrons, d. h. die Anzahl der Zellen im Phasenraum der Endzustände. Bei nichtrelativistischer Rechnung wären die Kurven N bei festem y Halbkreise über der x-Achse. Die aus Abb. 2 ersichtliche Unsymmetrie,

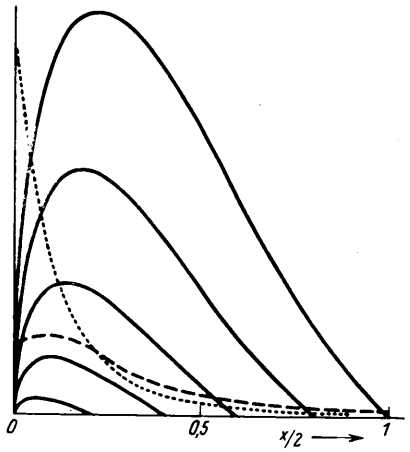


Abb. 2. Die ausgezogenen Kurven geben die Anzahl der Endzustände N in Abhängigkeit von $x/2$ für verschiedene y. Die Kurven beziehen sich in der Reihenfolge von innen nach außen auf die Werte $y = 0{,}4$; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0. Die gestrichelte Kurve gibt die Übergangswahrscheinlichkeit $|W_{ae}|^2$ für den Potentialansatz a), die punktierte Kurve für den Ansatz b).

die die Zustände mit kleiner Neutronenenergie $x/2$ bevorzugt, ist also ein relativistischer Effekt. Sie wirkt im gleichen Sinne wie die Abnahme von $f(x)$ mit wachsendem x, so daß die Komponenten kleiner Ausstrahlungsenergie im Neutronenspektrum entsprechend Abb. 1 bevorzugt werden.

Bei einer festen Ausstrahlungsenergie $x/2$ des Neutrons nimmt die Anzahl N der Endzustände mit wachsender Einstrahlungsenergie $1 + y$ zu, weil dann die Ausstrahlungsenergie $z = y - x$ des Elektrons und mit ihr die Anzahl der Endzustände des Elektrons allein zunimmt. Aus diesem Grunde nimmt auch der totale Wirkungsquerschnitt σ des (e, n)-Prozesses mit wachsendem y zu. Er ist in Abb. 3 und Tab. 1 in Abhängigkeit von y dargestellt. Die beiden Kurven entsprechen den verschiedenen Ansätzen für die

Proton-Neutron-Wechselwirkung, nach a) mit $a = e^2/mc^2$ und nach b), d.h. für $a = 0$.

Zusammenfassend sollen noch einige charakteristische Punkte des hier betrachteten Prozesses erster Ordnung hervorgehoben werden, die für analoge Prozesse an anderen leichten Kernen verallgemeinerungsfähig sind.

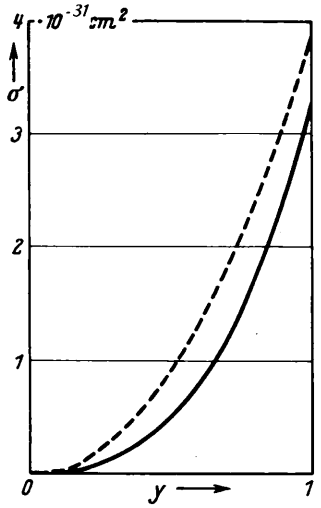


Abb. 3. Der totale Wirkungsquerschnitt σ des (e,n)-Prozesses in Abhängigkeit von y, dem Überschuß der Einstrahlungsenergie über die Deuteron-Bindungsenergie (als Vielfaches der Bindungsenergie). Die ausgezogene Kurve entspricht dem Potentialansatz a) mit $a = e^2/mc^2$, die gestrichelte dem Ansatz b) mit $a = 0$.

1. Für den Prozeß ist wesentlich nur die Wechselwirkung des Elektrons mit der Kernladung maßgebend und nicht die Wirkung der magnetischen Kernmomente, wobei vorausgesetzt wird, daß zwischen dem Elektron und den schweren Elementarteilchen nur elektromagnetische Kräfte wirken. Auch beim Kraftgesetz für Punktladungen treten dann noch keine Divergenzschwierigkeiten auf.

2. Die Einstrahlungsgeschwindigkeit v der Elektronen ist praktisch schon gleich c. Der für Teilchenstrahlen charakteristische Faktor $1/v$ im Wirkungsquerschnitt hat also keinen Einfluß auf dessen Energieabhängigkeit.

Einstrahlungsenergie		Totaler Wirkungsquerschnitt σ in 10^{-31} cm²	
$1+y$	MeV	für $a = e^2/mc^2$	für $a = 0$
1,0	2,19	0	0
1,4	3,07	0,046	0,104
1,8	3,95	0,274	0,564
2,2	4,82	0,782	1,26
2,6	5,70	1,68	2,37
3,0	6,68	3,31	3,86

Tab. 1. Der theoretische totale Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Elektronen-Einstrahlungs-Energie.

3. Die Anzahl der Endzustände mit kleiner Ausstrahlungsenergie x der Kernteile ist größer als diejenige mit gleich großer Ausstrahlungsenergie z des Elektrons. Das gilt im Gegensatz zum nichtrelativistischen Fall (z.B. bei Einstrahlung mit schweren Teilchen), wo die Verteilung auf eingestrahltes Teilchen und Summe der Kernteile gleichmäßig wäre. Das drückt sich in der Unsymmetrie der Kurven N in Abb. 2 aus.

4. Die Übergangswahrscheinlichkeit $|W_{ae}|^2$ zum Endzustand ist primär nur abhängig von der Neutronen-Ausstrahlungsenergie und nicht von der Elektronenenergie.

5. Wenn, wie im hier betrachteten Fall des Deuterons, $|W_{ae}|^2$ noch stark mit wachsender Neutronenenergie $x/2$ abnimmt, so treten im Neutronenspektrum vorwiegend nur kleine Energien auf. Das Spektrum bleibt sich dann in grober Näherung für verschiedene Einstrahlungsenergien ziemlich ähnlich (Abb. 1) und ist deshalb in seiner Gestalt nur relativ wenig vom Einstrahlungsspektrum abhängig.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit geht auf Diskussionen mit Hrn. Prof. Dr. S. Flügge zurück, dem ich für sein reges Interesse herzlich danke.

Zählung von Elementarteilchen und Quanten mit Elektronenvervielfacher und Leuchtschirm*

Von Ewald Fünfer**

(Z. Naturforschg. **4a**, 672—682 [1949]; eingegangen am 4. März 1949)

Es werden die Eigenschaften eines Leuchtschirm-Zählers, bestehend aus einem Elektronenvervielfacher (Type I P 21) und Leuchtschirm untersucht. Zur Zählung von α-Strahlen erweist sich ein Zinksulfid-Leuchtschirm als geeignet; α-Strahlen von einer gewissen Energie ab werden mit einem Wirkungsgrad von 100% gezählt. Für Radium β- und γ-Strahlung werden nach Kallmann Naphthalin- und Anthracen-Leuchtschirme von mehreren mm Dicke verwendet. Mit Kühlung erreicht man damit die 10-fache Ausbeute an γ-Strahlung wie beim Zählrohr. Durch Oszillogramme der Vervielfacherimpulse wird eine direkte Bestimmung der z. B. für Koinzidenzmessungen wichtigen Impulsdauer durchgeführt. Für Anthracen ergibt sich eine Impulsdauer von 10^{-7} sec. Die Amplituden der vom Vervielfacher gelieferten Impulse zeigen eine sehr große Streuung. An Hand einiger Messungen wird gezeigt, daß diese Verteilungsfunktion einen Rückschluß auf die am Eingang des Vervielfachers startende Zahl von Elektronen und damit auf die im Leuchtschirm absorbierte Strahlungsenergie gestattet.

Bay[1], Allen[2], Meyer[3] u. a. haben gezeigt, daß es möglich ist, mit dem Elektronenvervielfacher Elementarteilchen und Quanten zu zählen. Man läßt bei diesem Verfahren die zu messende Strahlung auf die erste Sekundärelektrode bzw. Photokathode des Vervielfachers fallen, so daß darin einige Sekundärelektronen ausgelöst werden. Die Zahl dieser Elektronen hängt von der einfallenden Strahlung ab, sie ist im Fall des Photoeffektes, bei sichtbarem Licht etwa gleich 1 und steigt bei α-Strahlen bis etwa 10 an. Die dadurch am Ausgang des Vervielfachers erzeugten Impulse liegen bei Zimmertemperatur nicht wesentlich über den statistischen Schwankungen des Dunkelstromes, welcher durch die thermische Emission der Sekundärelektroden entsteht. Es ist deshalb meistens eine Kühlung des Vervielfachers erforderlich, um die thermische Emission zu beseitigen. Falls die Energie der zu messenden Lichtquanten dies zuläßt, kann an Stelle der Kühlung die Austrittsarbeit der Sekundärschichten erhöht werden, was z. B. von Bay[1] durchgeführt wurde.

Der wesentliche Fortschritt eines solchen Zählers gegenüber dem Geiger-Müller-Zählrohr liegt in der außerordentlich kurzen Impulsdauer, für die z. B. Papp[4] bei seinen Messungen den Wert $5 \cdot 10^{-9}$ sec erhielt. Man kann also sehr große Impulszahlen pro sec messen. Während beim Geiger-Müller-Zählrohr nach jedem Impuls eine gewisse Zeit vergehen muß, bevor das Zählrohr wieder meßbereit ist, existiert eine solche Totzeit beim Vervielfacher nicht. Er kann infolgedessen bei steigender Impulshäufigkeit zuerst als Zähler und dann als kontinuierliches Strahlungsmeßgerät dienen. Benützt man den Vervielfacher zu Koinzidenzmessungen, so erhält man ein um mehrere Größenordnungen besseres Auflösungsvermögen als mit dem Geiger-Müller-Zählrohr. Als Grenze für das Auflösungsvermögen wurden 10^{-9} bis 10^{-10} sec angegeben. Um dieses hohe Auflösungsvermögen ausnützen zu können, sind spezielle Koinzidenzanordnungen nötig, wie sie verschiedentlich entwickelt wurden[5,6].

Zur Zählung energiereicher Teilchen und Quanten läßt sich in vielen Fällen vorteilhafter eine Kombination von Vervielfacher und Leuchtschirm benutzen. Die zu messende Strahlung erzeugt dabei in einem geeigneten Leuchtschirm eine Lumineszenzstrahlung, die beim Auftreffen auf die Photokathode des Vervielfachers Elektronen auslöst. Die Zahl dieser Elektronen pro Teilchen der zu messenden Strahlung ist dabei in vielen Fällen wesentlich größer, als wenn das

* Vorgetragen auf der Physikertagung in Heidelberg am 30. u. 31. Jan. 1949.

** (17b) Weil (Rhein), Gartenstr. 2.

[1] Z. Bay, Z. Physik **3/4**, 227 [1941].

[2] I. S. Allen, Physic. Rev. **61**, 692 [1942].

[3] K. P. Meyer, Helv. physica Acta **19**, 211 [1946].

[4] G. Papp, Rev. sci. Instruments **19**, 568 [1948].

[5] K. P. Meyer, P. Huber u. E. Baldinger, Helv. physica Acta **21**, 188 [1948].

[6] Z. Bay u. G. Papp, Rev. sci. Instruments **19**, 565 [1948].

Teilchen direkt durch Sekundäremission an der Eingangselektrode des Vervielfachers Elektronen erzeugt hätte. Infolgedessen erhält man wesentlich größere Ausgangsimpulse am Vervielfacher, die zum großen Teil über den statistischen Schwankungen des Dunkelstromes liegen. Man kann also u. U. auf die lästige Kühlung des Vervielfachers verzichten. Mit diesem Verfahren lassen sich sehr leicht die in Zinksulfid- oder Calciumwolframat-Leuchtschirmen von energiereichen α-Strahlen erzeugten Szintillationen messen[7,8]. Die Zählung von Neutronen mit Zinksulfid-Leuchtschirmen läßt sich dadurch ermöglichen, daß man dem Zinksulfid Bor oder Lithium beimischt. Die bei den Reaktionen B (n,α) und Li (n,α) entstehenden α-Strahlen lassen sich dann leicht zählen[9].

Man hat den Zinksulfid-Leuchtschirm auch zur Zählung von schnellen Elektronen, Röntgenstrahlen und γ-Strahlen benutzt[10,11]. Da die Ausbeute an Lumineszenzstrahlung hierbei jedoch gering ist, muß eine außerordentlich sorgfältige Ausnützung des erzeugten Lichtes durch speziell ausgesuchte Vervielfacher vorgenommen werden, wenn man ohne Kühlung Impulse erhalten will, die über dem Dunkelrauschen liegen. Einen wesentlichen Fortschritt bei der Zählung von energiereichen Elektronen und Quanten brachten die Arbeiten von Kallmann und Mitarbb.[12,13]. Sie benutzten an Stelle des Zinksulfid-Leuchtschirmes organische Leuchtsubstanzen, und zwar erwies sich Naphthalin als besonders geeignete Substanz zur Zählung von energiereichen Elektronen und Quanten, während für α-Strahlen Zinksulfid überlegen war. Von verschiedenen Seiten[14–17] wurde ebenfalls mit Naphthalin und einer Reihe anderer ähnlicher Substanzen gearbeitet, so z. B. mit Anthracen, Stilben, Phenanthren usw. Die Erfolge, welche mit diesen Substanzen gegenüber Zinksulfid erzielt wurden, beruhen vor allem darauf, daß sie in sehr dicken Schichten noch relativ wenig von dem erzeugten Fluoreszenzlicht absorbieren, während dagegen die zu messende Primärstrahlung bereits verhältnismäßig stark absorbiert wird. Obgleich also vielleicht sogar die Ausbeute an Fluoreszenzlicht, auf gleiche Schichtdicken der Leuchtschirmsubstanz bezogen, für diese Stoffe schlechter ist als für Zinksulfid, ist doch infolge der wesentlich größeren Schichtdicke die Gesamtausbeute höher.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine weitere Klärung der Erscheinungen, welche beim Arbeiten mit derartigen Leuchtschirm-Zählern auftreten. Zur Zählung von α-Strahlen wurden Zinksulfid-Leuchtschirme benutzt, für β- und γ-Strahlen Naphthalin- oder Anthracen-Leuchtschirme.

Meßmethode

Die Zinksulfid-Leuchtschirme zur Zählung von α-Strahlen wurden hauptsächlich nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt. Die Nachleuchtdauer soll so gering wie möglich sein, und die Wellenlänge des emittierten Lichtes soll möglichst weitgehend mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Photokathode des Vervielfachers zusammenfallen. Zur Zählung von β- und γ-Strahlung wurden Naphthalin und Anthracen benutzt. Die betreffende Substanz wurde durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt, wodurch gegenüber der ungereinigten Substanz eine wesentliche Steigerung der Ausbeute festzustellen war. Die gereinigte Substanz wurde unter hohem Druck zu Leuchtschirmen verschiedener Dicke gepreßt. Abb. 1 zeigt eine Anordnung von Leuchtschirm und Vervielfacher, wie sie zur Zählung benutzt wurde. Der Leuchtschirm befindet sich unmittelbar auf der äußeren Glaswand des Vervielfachers vor der innen befindlichen Photokathode. Um eine möglichst weitgehende Ausnützung des Fluoreszenzlichtes zu erreichen, kann man nach dem Vorgang von Marshall[10] einen Hohlspiegel anbringen, der in der Mitte durchbohrt ist, um die α-Strahlung durchzulassen (Abb. 1a). Für die Zählung von β- und γ-Strahlung mit Naphthalin- oder Anthracen-Leuchtschirmen größerer Dicke bringt der Hohlspiegel keine merkbaren Vorteile. Diese Leuchtschirme wurden deshalb bei den folgenden Versuchen so dicht wie möglich auf den Vervielfacher aufgebracht, jedoch ohne Hohlspiegel (Abb. 1b). Die Größe der Leuchtschirme ist durch die Größe der Photokathode begrenzt, sie beträgt etwa 2 cm². Um größere Leuchtschirme auszunützen, müßte mit einer entsprechenden Optik ein verkleinertes Bild des Leuchtschirms auf die Photokathode entworfen werden. Im Gegensatz zum Geiger-Müller-Zählrohr ist

[7] I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. **2a**, 439 [1947].
[8] S. C. Curran u. W. R. Baker, Rev. sci. Instruments **19**, 116 [1948].
[9] Th. Kahan, J. Debiesse, R. Champeix u. H. Bizot, J. Physique Radium 8, 25 [1948].
[10] F. H. Marshall, J. W. Coltman u. A. I. Bennet, Rev. sci. Instruments **19**, 744 [1948].
[11] R. I. Moon, Physic. Rev. **73**, 1210 [1948].
[12] J. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. **2a**, 642 [1947].
[13] J. Broser, L. Herforth, H. Kallmann u. U. M. Martius, Z. Naturforschg. **3a**, 6 [1948].
[14] M. Deutsch, Nucleonics **2**, 58 [1948].
[15] G. B. Collins u. R. C. Hoyt, Physic. Rev. **73**, 1259 [1948].
[16] L. F. Wouters, Physic. Rev. **74**, 489 [1948].
[17] H. T. Gittings, R. F. Taschek, A. R. Ronzio, E. Jones u. W. J. Masilun, Physic. Rev. **75**, 205 [19491.

also die Vergrößerung des Zählvolumens mit Schwierigkeiten verbunden, während die Definition eines bestimmten Winkelbereiches, innerhalb dessen eine Strahlung gemessen werden soll, und die Bestimmung von Reichweiten usw. mit den Leuchtschirmen genauer durchzuführen sind.

Als Vervielfacher wurden die drei Typen I P 21, I P 28 und 931 A der R.C.A. benutzt. Bei I P 21 und 931 A liegt das Maximum der spektralen Empfindlichkeit etwa bei 4200 Å. Zum UV hin begrenzt das Glasgehäuse die Empfindlichkeit, während der mit einem Spezialglas gebaute I P 28 bis etwa 2000 Å empfindlich ist. Alle drei Vervielfacher enthalten 9 Sekundärstufen und sind elektrostatisch fokussiert. Der Verstärkungsgrad beträgt bei 100 V/Stufe etwa $2 \cdot 10^6$ für I P 21, $2 \cdot 10^5$ für I P 28 und $1 \cdot 10^6$ für 931 A. Der Innenaufbau der Elektroden ist schematisch in Abb. 1 zu sehen. Beim Vervielfacher existiert kein konstanter Zählbereich wie beim Geiger-Müller-Zählrohr, sondern die Zahl der gezählten Impulse ändert sich sehr stark mit der Spannung am Vervielfacher. Infolgedessen muß die Hochspannung in Höhe von etwa 1000 V auf etwa 1 ‰ konstant gehalten werden. Die Unterteilung auf die einzelnen Stufen von je etwa 100 V geschieht mit einem hochohmigen Spannungsteiler. Da insbesondere in den letzten Stufen des Vervielfachers bei den sehr kurz dauernden Impulsen schon beträchtliche Spitzenströme auftreten, sind diese durch Kondensatoren überbrückt. Der durch thermische Emission bedingte Dunkelstrom war bei den einzelnen Vervielfachern stark verschieden. Für die Versuche wurde eine Röhre mit möglichst kleinem Dunkelstrom ausgewählt, und zwar erwies sich ein ausgesuchter Vervielfacher I P 21 als besonders geeignet. Ohne Kühlung, also bei einer Temperatur von etwa 20 °C, war der Dunkelstrom etwa 10^{-7} A, bei Kühlung mit flüssiger Luft unmeßbar klein. Bei Zimmertemperatur hat man also bereits eine recht große Zahl von Impulsen, größenordnungsmäßig 10^5 bis 10^6/sec, zu erwarten, die von thermischen Elektronen herrühren und sich den Impulsen der zu messenden Strahlung überlagern. Da die Störimpulse jedoch von je einem thermischen Elektron im Eingang des Vervielfachers erzeugt worden sind, die Meßimpulse aber mehreren Eingangselektronen entsprechen, unterscheiden sie sich durch ihre Amplituden. Dies gilt allerdings nur dann, wenn das Auflösungsvermögen des nachfolgenden Verstärkers so hoch ist, daß nicht mit merklicher Häufigkeit mehrere thermische Elektronen sich überlagern können. Die Wahrscheinlichkeit w_n, daß n thermische Elektronen innerhalb des eben nicht mehr aufgelösten Zeitintervalls τ des Verstärkers auftreten, ist bei einer Impulshäufigkeit von ν Elektronen/sec gegeben durch[18]

$$w_n = \frac{(\nu\tau)^n}{n!} e^{-\nu\tau}.$$

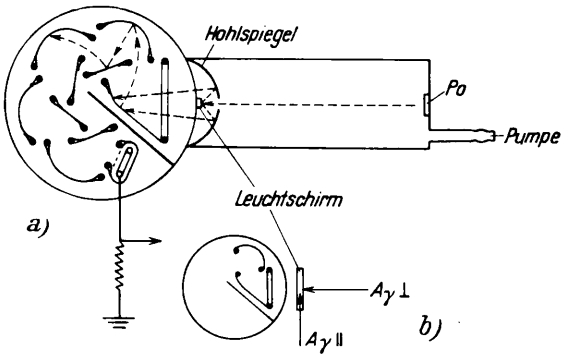


Abb. 1. Anordnung von Vervielfacher und Leuchtschirm: a) mit Hohlspiegel und Zinksulfid für α-Strahlung, b) mit Anthracen für β- und γ-Strahlung.

Daraus ergibt sich die Zahl Z_n der Impulse/sec, welche von n und mehr überlagerten thermischen Eingangselektronen herrühren zu

$$Z_n = \frac{1}{\tau} \sum_{n}^{\infty} w_n .$$

Ist die Zahl der zu messenden Impulse a_n/sec, wobei im Mittel jeder Impuls durch n Anfangselektronen erzeugt wird, so ist die erzielbare Meßgenauigkeit gegeben durch das Verhältnis der Meßimpulse a_n zur Zahl der Störimpulse Z_n. Diese Betrachtung ist allerdings nur dann richtig, wenn Impulsdauer und Impulsform für Meß- und Störimpulse gleich sind. Die Dauer eines von einem einzigen Anfangselektron erzeugten Impulses ist etwa 10^{-9} sec. Die Dauer der von Leuchtschirmszintillationen hervorgebrachten Impulse ist, wie später gezeigt wird, wesentlich länger. Die Dauer der von überlagerten thermischen Elektronen erzeugten Störimpulse kann jeden Zwischenwert annehmen. Außerdem sind auch die Impulsformen verschieden. Unter diesen Umständen ist das Verhältnis der gezählten Meßimpulse zur Zahl der Störimpulse auch noch von den Eigenschaften des Verstärkers, insbesondere seiner Bandbreite, abhängig. Die obere Grenzfrequenz des an den Vervielfacher angeschlossenen Verstärkers entsprach mit 7 MHz etwa dem kürzesten Meßimpuls. Die Frage, wie weit sich Meßimpulse von Störimpulsen trennen lassen, hängt außerdem noch von der Streuung der Amplituden ab, welche beide Sorten von Impulsen, hauptsächlich infolge der Statistik des Verstärkungsvorganges im Vervielfacher, erleiden[18]. Diese Frage wird später behandelt werden. Der Ausgang des Verstärkers enthält entweder eine Endstufe zum Anschluß an einen Oszillographen hoher Schreibgeschwindigkeit, oder eine Diskriminatorstufe zur Aussonderung von Impulsen bestimmter Amplitude. Für höhere Impulszahlen wurde ein entsprechender Untersetzer benutzt.

Als Strahlungsquellen standen für α-, β- und γ-Strahlen einige Radiumpräparate zur Verfügung. Zur Untersuchung einer einheitlichen α-Strahlung diente ein Polonium-Präparat.

[18] F. Sauter, Z. Naturforschg. **4a**, 682 [1949].

Untersuchung der Eigenschaften von Naphthalin- und Anthracen-Leuchtschirmen

Wie schon oben erwähnt, eignen sich die Zinksulfid-Leuchtschirme wenig zur Zählung von β- und γ-Strahlen. Weit bessere Resultate lassen sich mit Naphthalin- und Anthracen-Leuchtschirmen erzielen, die nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt werden. Diese Leuchtschirme sind bei den verwendeten Dicken von 2 bis 3 mm für sichtbares Licht nur noch schwach durchscheinend. Ein klar durchsichtiger, aus dem Schmelzfluß auskristallisierter Naphthalinkristall zeigt

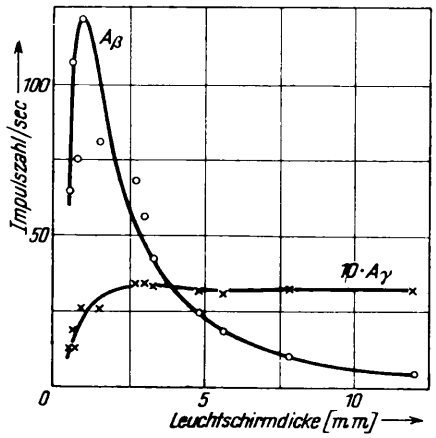


Abb. 2. Impulszahlen in Abhängigkeit von der durchstrahlten Leuchtschirmdicke für Anthracen bei Bestrahlung mit Radium-β- und -γ-Strahlung.

merkwürdigerweise eine wesentlich geringere Empfindlichkeit. Die Untersuchungen über das beste Herstellungsverfahren für Leuchtschirme sind jedoch noch zu wenig ausführlich, um darüber sichere Aussagen machen zu können. Auch die in der Literatur vorhandenen Angaben sind teilweise noch widersprechend. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß auf diesem Gebiet noch wesentliche Verbesserungen zu erwarten sind. Für die nach dem obigen Verfahren hergestellten Leuchtschirme wurde die für eine bestimmte Strahlungsart günstigste Schichtdicke bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine größere Anzahl von Naphthalin- und Anthracen-Leuchtschirmen verschiedener Dicke hergestellt. Bei Bestrahlung mit den inhomogenen β- und γ-Strahlen eines Radium-Präparates ergaben sich für die gezählten Impulszahlen in Abhängigkeit von der Dicke Kurven, wie sie für Anthracen in Abb. 2 zu sehen sind. Die Kurve A_β ist mit β-Strahlen, die Kurve A_γ mit γ-Strahlen gemessen worden. Außerdem sind der besseren Darstellung wegen die Ordinaten der Kurve A_γ mit dem Faktor 10 multipliziert worden ($10 \cdot A_\gamma$). Für die Messung beider Kurven befand sich das Radium-Präparat in gleichem Abstand vom Leuchtschirm. Bei der Messung mit γ-Strahlen wurde die β-Strahlung des Präparates durch 1 mm Blei absorbiert. Zur Messung der β-Strahlung wurde in Ermangelung eines reinen β-Strahlers die Gesamtstrahlung des Radium-Präparates ohne jede Filterung benutzt, so daß also auch die γ-Strahlung mitgemessen wurde. Da der Anteil der gemessenen γ-Strahlen wie aus der A_γ-Kurve hervorgeht, nach Filterung durch 1 mm Blei nur etwa 1% der Gesamtstrahlung ausmacht, wurde dieser Fehler in Kauf genommen. Die Kurven zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf, wie er auch schon von Kallmann[12,13] gefunden wurde. Für die β-Strahlung ergibt sich bei Anthracen ein Maximum bei etwa 1 mm Dicke und anschließend ein durch die Absorption der β-Strahlung im Anthracen hervorgerufener Abfall. Bei der Messung von γ-Strahlung liegt das Maximum bei etwa 2,5 mm, entsprechend der Schichtdicke, aus der noch Fluoreszenzstrahlung austreten kann. Anschließend ergibt sich ein geradliniger Verlauf, da bis zu Schichtdicken von 10 mm die Absorption der γ-Strahlung im Anthracen noch nicht merklich wird. Qualitativ ist der Verlauf der Kurven für Naphthalin ebenso wie für Anthracen. Die maximale Dicke, aus der noch Fluoreszenzstrahlung austreten kann, ist dagegen etwas größer, sie beträgt 3 bis 4 mm.

Um einen Vergleich der Empfindlichkeit von Anthracen und Naphthalin zu bekommen, wurden sämtliche Kurven unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Abb. 3 zeigt diese Kurven im gleichen Maßstab, wobei A_β die Kurve für Anthracen-Leuchtschirm bestrahlt mit β-Strahlung, A_γ bestrahlt mit γ-Strahlung usw. bedeutet. Aus den Kurven ergibt sich, daß Anthracen-Leuchtschirme sowohl für β- wie für γ-Strahlen etwa 10-fach höhere Impulszahlen geben als Naphthalin-Leuchtschirme. Wie später noch weiter auseinandergesetzt wird, streuen die Amplituden dieser Impulse über einen außerordentlich großen Bereich. Man kann dabei ohne weiteres weder eine obere, noch eine untere Grenze definieren. Bei den Messungen werden deshalb mit Hilfe der Diskriminatorstufe des Verstärkers diejenigen Impulse

gezählt, die eine bestimmte Mindestamplitude überschreiten. Diese Mindestamplitude ist dadurch festgelegt, daß die durch thermische Emission erzeugten Impulse, der Nulleffekt, noch zu vernachlässigen ist, oder doch mindestens ohne unzulässige Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit abgezogen werden kann. Die Mindestamplitude war bei den Messungen für Anthracen und Naphthalin gleich gewählt worden. Da Anthracen dabei 10-mal mehr Impulse liefert als Naphthalin, sind also auch die Amplituden der von Anthracen ge-

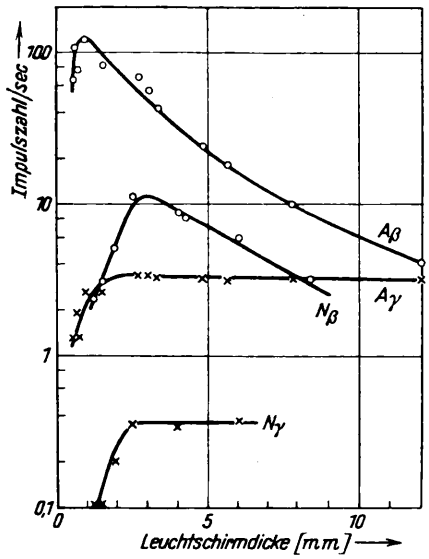


Abb. 3. Vergleich der Ausbeute von Anthracen- und Naphthalin-Leuchtschirmen, bestrahlt mit Radium-β- und -γ-Strahlen.

lieferten Impulse im Mittel wesentlich größer als diejenigen von Naphthalin. Über das wirkliche Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzstrahlung von Anthracen und Naphthalin sagt dieses Ergebnis nichts aus, da es durch die verschiedene Lage der Fluoreszenzbanden der beiden Substanzen relativ zum spektralen Empfindlichkeitsbereich des Vervielfachers bestimmt ist. Die Fluoreszenzbanden des Naphthalins liegen bei etwa 3200 bis 3600 Å, diejenigen des Anthracens bei 4000 bis 4800 Å. Das Maximum der Photoschicht des Vervielfachers I P 21 liegt bei 4200 Å. Da die Glaswand des Vervielfachers das UV-Licht weitgehend absorbiert, so wird Naphthalin bei diesen Messungen stark benachteiligt. Die Verwendung des UV-durchlässigen Vervielfachers I P 28 brachte deswegen keinen Fortschritt, weil er bei wesentlich größerem Dunkelstrom eine 10-fach geringere Verstärkung als I P 21 besitzt. Als günstigste Kombination ergab sich somit der Vervielfacher I P 21 mit Anthracen-Leuchtschirm.

Impulsdauer und Impulsform

Ein einzelnes Elektron, welches etwa durch Photoeffekt an der Photokathode eines Vervielfachers ausgelöst und dann verstärkt wird, ergibt einen Impuls am Ausgang des Vervielfachers, dessen Dauer durch die verschiedenen Laufzeiten der Sekundärelektronen gegeben ist. Diese Impulsdauer hängt also wesentlich von der Bauart des Vervielfachers ab. Von R. D. Sard[10] wurde für den Typ 931 A eine entsprechende Rechnung durchgeführt. Die Impulsdauer wurde zu $6 \cdot 10^{-10}$ sec gefunden, was auch mit anderen Messungen ungefähr übereinstimmt. Eine direkte oszillographische Aufnahme derartig kurzer Impulse läßt sich zwar nicht durchführen, doch ist die Bestimmung der Impulsdauer auf indirekte Weise, z. B. mit der von Bay und Papp[6] benutzten Koinzidenzmethode, möglich. Die Lichtblitze, welche eine im Leuchtschirm absorbierte Strahlung erzeugt, geben bei guter optischer Ausnutzung wesentlich mehr als ein Elektron aus der Photokathode des Vervielfachers. Außerdem ist der zeitliche Verlauf dieses Prozesses bestimmt durch den Abklingungsvorgang des benutzten angeregten Leuchtstoffes. Die erhaltenen Impulse sind infolgedessen von wesentlich längerer Dauer, so daß eine direkte oszillographische Messung möglich erscheint. Mit dem oben beschriebenen Verstärker wurden solche Aufnahmen für Zinksulfid-, Anthracen- und Naphthalin-Leuchtschirme durchgeführt, wobei die kürzesten Impulse allerdings schon die obere Frequenzgrenze des Verstärkers erreichen, so daß eine gewisse Verfälschung auftritt. Die Ankopplung des Vervielfachers an den Verstärker geschah mit einem 100-Ohm-Anodenwiderstand, an dem Impulse von größenordnungsmäßig 10^{-2} bis 10^{-3} V auftraten. Mit einer Gesamtverstärkung von etwa 10^4 wurden dann Amplituden bis zu etwa 100 V erreicht. Diese hohen Amplituden wurden infolge der relativ geringen Empfindlichkeit des zur Aufzeichnung benutzten Hochleistungs-Oszillographen nötig. Die außerordentlich hohe Schreibgeschwindigkeit, welche zur photographischen Registrierung der kürzesten Impulse nötig

[10] R. D. Sard, J. appl. Physics **17**, 768 [1946].

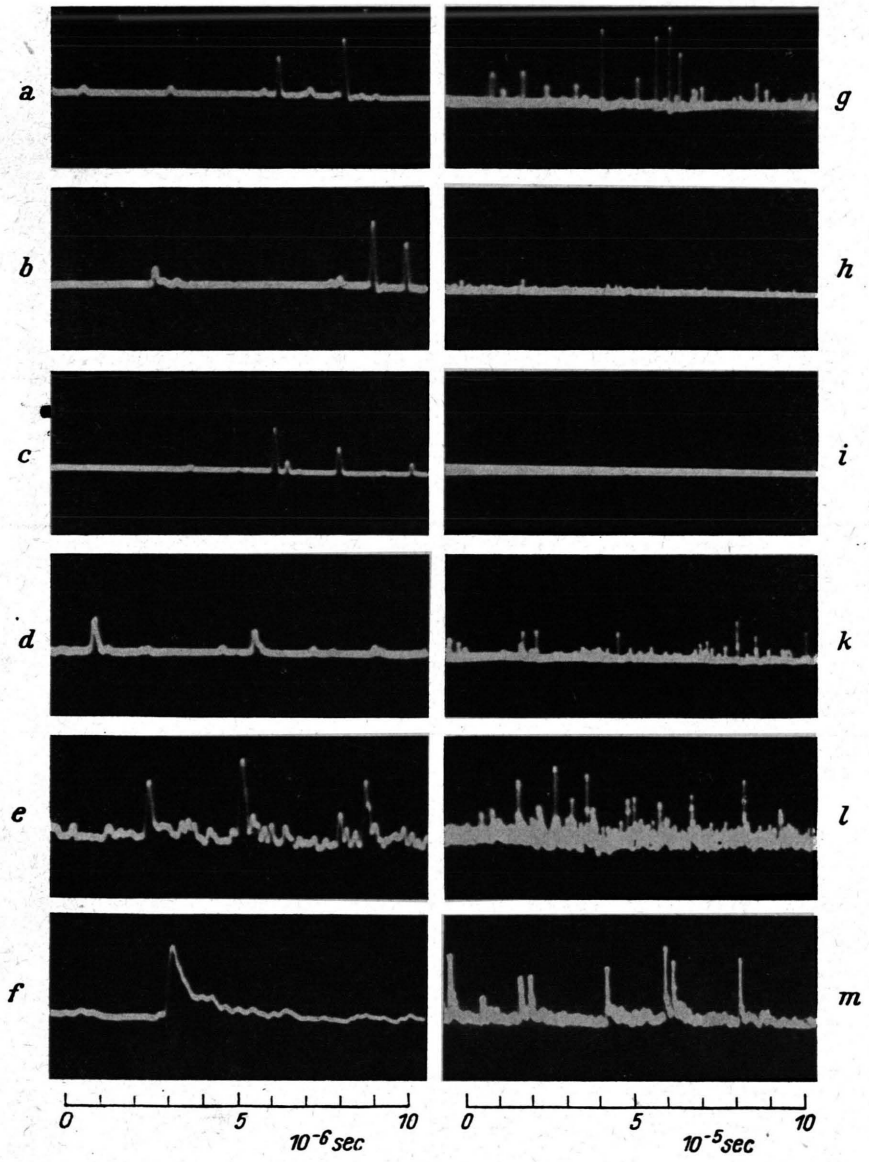


Abb. 4. Impulse von Anthracen-, Naphthalin- und Zinksulfid-Leuchtschirmen, bestrahlt mit α-, β- und γ-Strahlen. a, b, c, g Anthracen-Leuchtschirm (β-γ-Strahlung); d, k Naphthalin-Leuchtschirm (β-γ-Strahlung); e, f, l, m Zinksulfid-Leuchtschirm (α-Strahlung); h ohne Leuchtschirm mit β- und γ-Strahlung; i mit Anthracen ohne Strahlungsquelle.

war, konnte mit dem AEG-Rohr H R P 1/100/15 bei 10 KV Beschleunigungsspannung bequem erreicht werden.

Einige typische Oszillogramme sind in Abb. 4 wiedergegeben. Abb. 4 a—c zeigt die Impulse eines Anthracen-Leuchtschirmes, bestrahlt mit Radium-γ-Strahlung. Aus dem beigegebenen Zeitmaßstab läßt sich ablesen, daß die Impulsdauer etwa 10^{-7} sec beträgt. Auffallend ist die schon früher erwähnte Streuung der Amplituden. Sie wird noch deutlicher erkennbar an Aufnahmen mit langsamerer Zeitlinie (Abb. 4 g). Es ist nun wichtig zu wissen, welche von diesen Impulsen durch Szintillationen im Leuchtschirm erzeugt worden sind. Zu diesem Zweck führt man zwei Differenzmessungen aus. Zuerst entfernt man den Leuchtschirm, läßt jedoch die γ-Strahlung des Radiumpräparates weiterhin auf den Vervielfacher fallen.

Man erhält Oszillogramme entspr. Abb. 4h, welche eine Menge sehr kleiner Impulse zeigen. Entfernt man dagegen die Strahlungsquelle und läßt den Leuchtschirm am Vervielfacher, so ist, wie Abb. 4i zeigt, bei der vorliegenden Meßempfindlichkeit überhaupt kein Impuls zu bemerken. Die Versuche ergeben also, daß die in Abb. 4h sichtbaren Impulse durch die γ-Strahlung direkt an den Elektroden des Vervielfachers ausgelöst worden sind. Dagegen sind die von thermischen Elektronen herrührenden Impulse im Mittel wesentlich kleiner, so daß sie in Abb. 4i nicht mehr erkennbar sind. Die durch γ-Strahlen erzeugten Impulse sind deswegen größer, weil ein γ-Quant im Mittel mehr als ein Elektron im Vervielfacher auslöst. Dies geht z. B. aus den Amplitudenverteilungskurven hervor, welche von Meyer, Huber und Baldinger[5] für Licht- und γ-Strahlen gemessen wurden. Da die durchdringende γ-Strahlung nicht nur in der Photokathode, sondern auch in den folgenden Stufen des Vervielfachers Elektronen auslösen kann, liefert sie eine Menge Impulse sehr kleiner Amplitude, die insbesondere bei Messungen der Amplitudenverteilung störend sein können und durch Differenzmessungen beseitigt werden müssen. Zu diesem Zweck kann man außer mit Hilfe der obigen Methode in manchen Fällen auch die Differenz der Impulszahlen ermitteln, die bei normalem Betrieb des Vervielfachers auftreten und bei Spannungsdifferenz Null zwischen bestrahlter und nächstfolgender Elektrode[5].

Einen Vergleich der Eigenschaften verschiedener Leuchtschirmsubstanzen geben die folgenden Oszillogramme. Unter den gleichen Bedingungen, insbesondere gleicher Bestrahlung und gleicher Verstärkung, wurden die in Abb. 4d und 4k wiedergegebenen Impulse eines 2.5 mm dicken Naphthalin-Leuchtschirmes aufgenommen. Die Impulsdauer ist etwa 2-mal so lang wie bei Anthracen. Außerdem zeigt insbesondere der Vergleich von Abb. 4g und 4k deutlich, daß die Amplituden bei Naphthalin im Mittel wesentlich kleiner sind als bei Anthracen. Zur Zählung von α-Strahlen wurden Zinksulfid-Schirme verschiedener Nachleuchtdauer benutzt. Abb. 4e und 4l zeigen Impulse von α-Strahlen mit schneller und langsamer Zeitlinie für einen sehr kurz nachleuchtenden, Abb. 4f und 4m für einen länger nachleuchtenden Zinksulfid-Schirm. Die Impulsdauer beträgt im einen Fall etwa $3 \cdot 10^{-7}$ sec, im anderen Fall etwa $1 \cdot 10^{-6}$ sec. Auch beim Zinksulfid ist die starke Streuung der Amplituden vorhanden. Wie vorher läßt sich durch eine Differenzmessung die Zahl der α-Strahlen allein ermitteln. Wird der Zinksulfid-Schirm nicht bestrahlt, so erhält man das gleiche Bild wie in Abb. 4i, d. h. keine sichtbaren Impulse. Läßt man die β- und γ-Strahlung auf den Leuchtschirm auffallen, absorbiert jedoch die α-Strahlung vor Erreichen des Schirmes, so erhält man ein Abb. 4h ähnliches Bild, d. h. eine Reihe sehr kleiner Impulse, die durch γ-Strahlen im Vervielfacher selbst erzeugt worden sind. Die durch β- und γ-Strahlen im Zinksulfid erzeugten Impulse können nur sehr unwesentlich dabei beteiligt sein. Eine weitgehende Trennung von α-Strahlen einerseits, β- und γ-Strahlung andererseits ist also durch Wahl der entsprechenden Leuchtschirme leicht möglich, da nämlich α-Strahlen in Anthracen und Naphthalin nur außerordentlich kleine Impulse gegenüber β- und γ-Strahlung geben.

Amplitudenverteilung

Ein Geiger-Müller-Zählrohr liefert als Auslösezählrohr unabhängig von der primär erzeugten Ionisation bei konstanter Spannung stets den gleichen Ausgangsimpuls. Beim Proportionalzählrohr dagegen ist dieser Impuls proportional der Zahl der primären Ladungsträger. In diesem Sinne ist ein Leuchtschirm-Zähler mit einem Proportionalzählrohr zu vergleichen. Die mittlere Größe der Ausgangsimpulse des Vervielfachers ist proportional der Zahl der am Eingang erzeugten Elektronen. Diese wieder sind proportional der Zahl der Lichtquanten, welche vom Leuchtschirm kommt und eine Funktion der darin absorbierten Strahlungsenergie ist. Eine Einschränkung muß dabei allerdings sofort gemacht werden. Die Amplituden eines Leuchtschirm-Zählers zeigen, wie aus den Oszillogrammen der Abb. 4 anschaulich hervorgeht, eine außerordentlich große Streuung. Diese Streuung existiert auch dann, wenn man mit homogener Strahlung und weitgehend homogenen Leuchtschirmen arbeitet. Diese Tatsache ist von verschiedenen Seiten experimentell gefunden worden. Infolgedessen läßt sich zu einem bestimmten Eingangsimpuls des Zählers kein definierter Wert der Ausgangsamplitude angeben, sondern eine Verteilungsfunktion der Amplitudenwerte. Aus dieser experimentell zu gewinnenden Amplitudenverteilung kann

man dann, wie aus den folgenden Messungen und insbesondere der anschließenden Arbeit von F. Sauter[18] hervorgeht, die Größe des Eingangsimpulses im Prinzip ermitteln. Beim Proportionalzählrohr beobachtet man im allgemeinen keine derartig große Amplitudenstreuung. Die Erklärung ergibt sich aus dem Folgenden und sei hier vorweggenommen. Die Zahl der Elektronen, welche im Eingang des Vervielfachers erzeugt werden, ist meistens um einige Größenordnungen geringer als die Zahl der primären Ladungsträger beim Proportionalzählrohr. Die statistische Streuung beim Verstärkungsprozeß ist infolgedessen beim Vervielfacher wesentlich größer. Bei der gleichen Zahl startender Elektronen dürfte die Streuung in beiden Fällen einen ähnlichen Wert haben. Die Amplitudenverteilung in den oben gezeigten Oszillogrammen hat eine Reihe von Ursachen. Ein experimentell bedingter Grund ist zunächst die nicht ganz zu vermeidende Inhomogenität der Leuchtschirme, außerdem die Inhomogenität der benutzten Strahlungsquelle. Weiterhin kommt jedoch als prinzipiell wichtiger Faktor die Statistik der Lichterzeugung im Leuchtschirm, die Statistik des Photoeffektes und der Verstärkung durch Sekundäremission im Vervielfacher hinzu. Die Statistik des Vervielfachers allein läßt sich am besten dadurch untersuchen, daß man dessen Photokathode mit Licht bestrahlt. Dadurch ist gewährleistet, daß die Vervielfachung mit nur einem Photoelektron beginnt. Die dabei auftretende Amplitudenverteilung ist mehrfach gemessen worden[1,5,20]. Die Ergebnisse weichen voneinander ab, was insofern bedauerlich ist, als die Kenntnis dieser Verteilungsfunktion die Grundlage für eine theoretische Behandlung der Vorgänge bei mehreren startenden Elektronen ist.

Eine kompliziertere Amplitudenverteilung ist für die bereits bei Zimmertemperatur aus den Elektroden des Vervielfachers austretenden thermischen Elektronen zu erwarten, da sie nicht nur an der ersten, sondern auch an den folgenden Stufen entstehen können, wodurch insbesondere die Zahl der Impulse mit kleinen Amplituden erhöht wird. Die von thermischen Elektronen herrührenden Störimpulse überlagern sich den zu messenden Impulsen und begrenzen die Mindestamplitude der Meßimpulse, die noch erfaßt werden kann. Abb. 5 zeigt eine solche Messung. Die Verteilungskurven sind so gewonnen, daß für je eine bestimmte, am Diskriminator eingestellte Amplitude in Volt sämtliche Amplituden größer und gleich dieser Amplitude gezählt werden. Man erhält damit eine Art Integralkurve der Amplitudenverteilung. Die obere Kurve der Abb. 5 ist zum Vergleich eine Verteilungskurve für Radium-γ-Strahlung und Naphthalin-Leuchtschirm. Die untere Kurve der durch thermische Elektronen erzeugten Störimpulse zeigt einen wesentlich steileren Abfall, so daß eine genügende Trennung von Meß- und Störimpulsen bei der vorliegenden

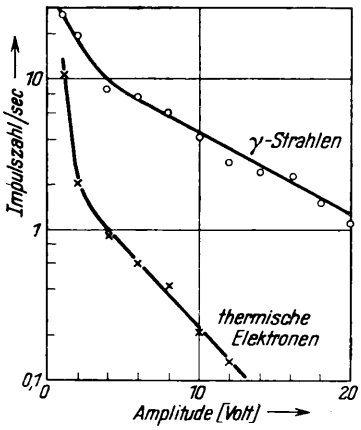


Abb. 5. Amplitudenverteilung für thermische Elektronen und γ-Strahlung mit Naphthalin-Leuchtschirm.

hohen Intensität von γ-Strahlen möglich ist. Ein einheitlicher Verlauf der Kurven existiert nicht und ist nach dem oben Gesagten auch nicht zu erwarten. Die Messung erfolgte bei 20° C mit 1 P 21 bei 100 V/Stufe. Bei kleinen Intensitäten der zu messenden Strahlung ist der vorliegende Störpegel bereits zu hoch. Außerdem ist aus der Verteilungskurve für γ-Strahlen ersichtlich, daß die Ausbeute an gezählten γ-Strahlen um so größer ist, je kleinere Amplituden noch gemessen werden können. Da diese Mindestamplitude nur durch die Zahl der Störimpulse begrenzt wird, müssen diese soweit wie möglich beseitigt werden. Ein Weg dazu ist die Kühlung des Vervielfachers. Bei der Temperatur der flüssigen Luft verschwindet die in Abb. 5 gezeigte Kurve der Störimpulse vollständig, und die γ-Kurve kann bis zu außerordentlich kleinen Amplituden herab gemessen werden. Eine weitere Methode ist die Benutzung zweier Vervielfacher mit einem ge-

[20] G. A. Morton u. I. A. Mitchell, Nucleonics **4**, 16 [1949].

meinsamen Leuchtschirm. Siebt man mit einem Koinzidenzverstärker nur die koinzidenten Ausgangsimpulse der beiden Vervielfacher entsprechend den Leuchtschirmszintillationen aus, so fallen die thermisch bedingten Störimpulse weg. Dieses Verfahren ist in manchen Fällen bequemer als die lästige Kühlung des Vervielfachers.

Die Amplitudenverteilung des Leuchtschirmzählers ist dadurch bedingt, daß zur Statistik des Vervielfachers diejenige des Leuchtschirmprozesses hinzukommt. Um einigermaßen einfache

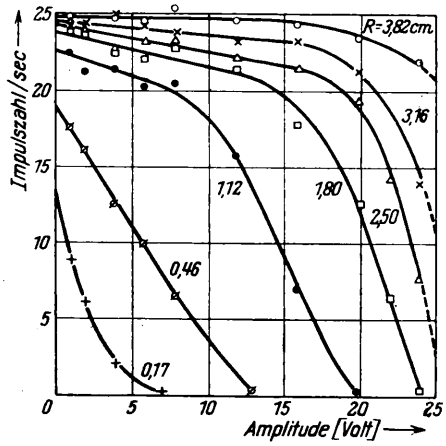


Abb. 6. Amplitudenverteilung für Polonium-α-Strahlung mit Zinksulfidschirm bei verschiedener Restreichweite.

Verhältnisse zu erhalten, wurde deswegen zunächst mit homogener Strahlung und möglichst homogenem Leuchtschirm gearbeitet. Als Strahlenquelle stand die weitgehend homogene α-Strahlung eines Polonium-Präparates zur Verfügung. Als Nachweismittel wurde ein möglichst sorgfältig hergestellter Zinksulfid-Schirm benutzt. Die Meßanordnung ist aus Abb. 1a zu ersehen. Zur meßbaren Änderung der Energie der auf den Leuchtschirm auffallenden α-Strahlen wurde der Luftdruck zwischen Präparat und Leuchtschirm geändert. Das Ergebnis zeigen die Verteilungskurven der Abb. 6. Es sind Integralkurven, die nach der gleichen Methode gewonnen wurden wie bei Abb. 5. Der Parameter der einzelnen Kurven ist die beim Auftreffen auf dem Leuchtschirm noch vorhandene Restreichweite, also eine Funktion der im Leuchtschirm absorbierten Energie. Von den eingezeichneten Meßpunkten sind hier, wie auch bei allen folgenden Kurven, die Störimpulse bereits abgezogen. Bei den größten Restreichweiten haben die Verteilungsfunktionen einen annähernd horizontalen Ast. Die an dieser Stelle gezählte Impulszahl entspricht 100% der auffallenden Zahl von α-Strahlen, was durch Vergleichsmessung mit einem Zählrohr nachgeprüft wurde. Aus den Daten der Apparatur läßt sich berechnen, daß im Mittel in diesem Fall etwa 100 Photoelektronen im Eingang des Vervielfachers gestartet sind. Die Streuung der Verteilungskurven ist deshalb gering. Mit abnehmender Restreichweite nimmt die Streuung zu und die Zahl der gezählten α-Strahlen ab. Bei 0,46 cm Restreichweite werden nur noch etwa 70% der α-Strahlen gezählt. Diese Werte sind natürlich

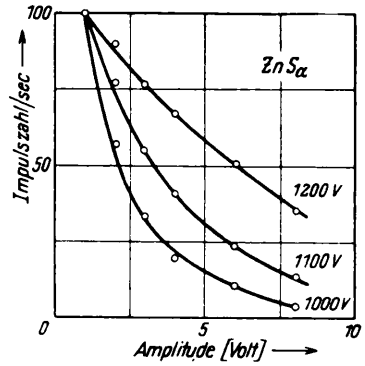


Abb. 7. Amplitudenverteilung für α-Strahlen mit Zinksulfid in Abhängigkeit von der am Vervielfacher liegenden Spannung.

nur für die hier gewählten Versuchsbedingungen maßgebend. Gelingt es, die pro α-Strahl erzeugte Zahl von Photoelektronen zu erhöhen, so läßt sich auch bei kleinerer Restreichweite quantitativ zählen. Dazu muß die Ausbeute des Leuchtschirmes, die optische Ausnutzung des Fluoreszenzlichtes und die Empfindlichkeit der Photokathode soweit wie möglich erhöht werden.

Es ist zu erwarten, daß die Verteilungsfunktion auch vom Verstärkungsfaktor des Vervielfachers, d. h. von der an ihm liegenden Spannung, abhängen wird. Abb. 7 zeigt Verteilungskurven für α-Strahlen und Zinksulfid-Schirm bei verschiedenen Spannungen am Vervielfacher. Es ergibt sich, daß mit zunehmender Spannung der Abfall der Kurven flacher wird, was einen erhöhten Wirkungsgrad des Zählers bedeutet. Gegenüber Abb. 6 ist hierbei mit α-Strahlen geringerer Reichweite gearbeitet worden. Bei dieser und den folgenden Messungen wurde außerdem kein Hohlspiegel hinter dem Leuchtschirm benutzt, wo-

durch natürlich der Wirkungsgrad absinkt. Außerdem wurden sämtliche Verteilungskurven für eine Mindestamplitude auf gleiche Impulszahl pro Sekunde reduziert. Diese Mindestamplitude ist durch den jeweils vorhandenen Störpegel vorgegeben. Der Abfall der Verteilungsfunktion zu größeren Amplituden hin ist dann als Maß für den Wirkungsgrad der betreffenden Anordnung zu betrachten. Abb. 8 zeigt Verteilungskurven für Zinksulfid, bestrahlt mit der inhomogenen α-Strahlung eines Radium-Präparates, Anthracen mit Radium-β- und γ-Strahlung und Naphthalin mit Radium-β-Strahlung. Der Wirkungsgrad, d. h. die Zahl der im Mittel erzeugten Photoelektronen

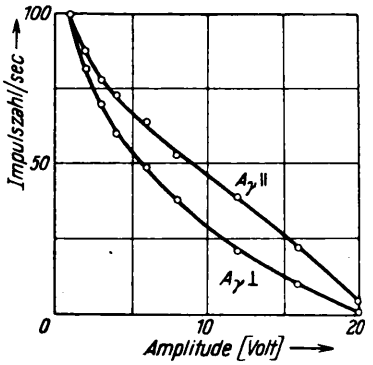


Abb. 9. Abhängigkeit der Amplitudenverteilung vom Einfallswinkel zum Leuchtschirm.

im Vervielfacher ist am größten bei α-Strahlung und Zinksulfid, geringer bei β-Strahlung und Anthracen, und noch kleiner für Anthracen und γ-Strahlung. Naphthalin-Leuchtschirme sind wesentlich weniger empfindlich, wie sich aus der mit β-Strahlung gewonnenen Kurve ergibt. Dies bestätigt ein bei der Untersuchung der Dickenabhängigkeit der Leuchtschirme bereits gefundenes Ergebnis. Bei Änderung der Energie der einfallenden Strahlung erhält man ebenfalls eine Änderung der Verteilungsfunktion. Filtert man die weichen Komponenten der γ-Strahlung aus, so erhält man mit der so gewonnenen energiereicheren Strahlung einen flacheren Abfall als mit weicher Strahlung.

Wesentlich ist auch die Einfallsrichtung des γ-Strahls relativ zum Leuchtschirm. Abb. 9 zeigt an zwei Verteilungskurven ein Beispiel dafür. Fällt der ausgeblendete γ-Strahl senkrecht auf die Oberfläche des Leuchtschirmes in Richtung der Photokathode des Vervielfachers (Abb. 1 b), so ergibt sich die Kurve $A_\gamma\perp$ mit steilem Abfall. Fällt der γ-Strahl parallel zu dieser Richtung ein, also parallel zur Photokathode, so durchstrahlt er eine größere Schichtdicke des Leuchtschirmes. Für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung ist jedoch die im Leuchtschirm zurückzulegende Strecke, also die Absorption, nicht größer als im vorigen Fall. Die Kurve $A_\gamma\parallel$ zeigt also einen flacheren Verlauf, entspr. einem höheren Wirkungsgrad.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Form der Verteilungskurven bei sonst gleichbleibenden Bedingungen von der Zahl der im Vervielfacher startenden Elektronen abhängig ist.

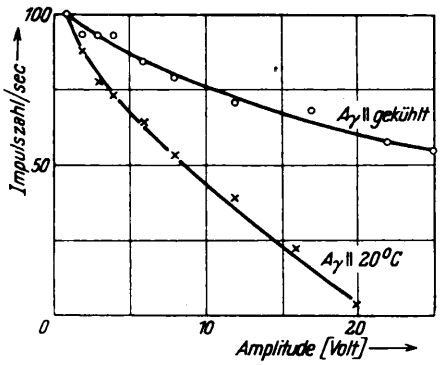


Abb. 10. Amplitudenverteilung bei Kühlung des Vervielfachers mit flüssiger Luft und bei Zimmertemperatur. Der Verstärkungsfaktor ist in beiden Fällen verschieden.

Läßt sich aus theoretischen Betrachtungen an Hand der gemessenen Verteilungsfunktion die Zahl dieser Primärelektronen ermitteln, so kann man damit einen weiteren Schluß auf die im Leuchtschirm absorbierte Energie der zu messenden Strahlen ziehen. In diesem Sinne gestattet also der Leuchtschirm-Zähler nicht nur die Zählung von Impulsen, sondern im Prinzip auch eine Energiemessung.

Wirkungsgrad im Vergleich zum Geiger-Müller-Zählrohr

Wie schon erwähnt, werden α-Strahlen einer bestimmten Mindestenergie mit 100% Wirkungsgrad gezählt. Für Radium-γ-Strahlung und Anthracen-Leuchtschirm ergibt ein Vergleich mit einem Geiger-Müller-Zählrohr bei gleichem bestrahltem Querschnitt den doppelten Wirkungsgrad für den Leuchtschirm-Zähler. Dies gilt für eine Temperatur von 20° C, wo die noch meßbare Mindest-

amplitude durch thermische Störimpulse gegeben ist. Unterdrückt man die thermische Emission durch Kühlung mit flüssiger Luft, so läßt sich der Verstärkungsfaktor wesentlich erhöhen, und man erhält einen bedeutend höheren Wirkungsgrad. Die entsprechende Verteilungsfunktion (Abb. 10) zeigt gegenüber der bei 20 °C gemessenen Kurve einen dementsprechend flacheren Abfall. Man bekommt etwa die 8- bis 10-fache Impulszahl/sec bei gleicher γ-Strahlung, verglichen mit dem Zählrohr und reduziert auf gleichen bestrahlten Querschnitt.

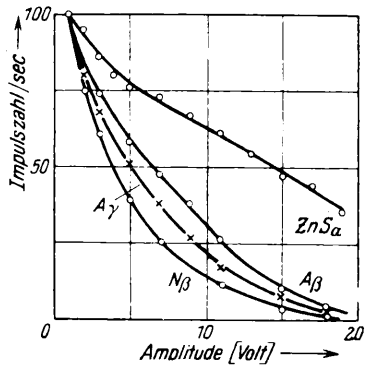


Abb. 8. Vergleich des Wirkungsgrades an Hand der Amplitudenverteilung für α-Strahlen mit Zinksulfid, β- und γ-Strahlen mit Anthracen, β-Strahlen mit Naphthalin.

Anm. b. d. Korr.: Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erschien eine größere Zahl von Arbeiten, die sich mit dem gleichen Thema beschäftigen. Die Ergebnisse sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit den hier gefunden. Eine zusammenfassende Darstellung und eine ausführliche Literaturzusammenstellung finden sich bei W. H. Jordan und P. R. Bell, Nucleonics **5**, Nr. 4, 30 [1949].

Zur Statistik bei Elektronenvervielfachern

Von Fritz Sauter*

(Z. Naturforschg. **4a**, 682–691 [1949]; eingegangen am 4. März 1949)

Unter der Annahme, daß der Verstärkungsgrad eines Vervielfachers in seinen Schwankungen einem bestimmten Wahrscheinlichkeitsgesetz unterworfen ist, kann man einen allgemeinen Zusammenhang aufstellen zwischen den Amplitudenverteilungskurven der Eingangs- und Ausgangsimpulse. Für den Verstärkungsgrad wird aus den Experimenten eine exponentielle Verteilungsfunktion erschlossen. Ihre Anwendung auf verschiedene konkrete Probleme führt auf Amplitudenverteilungskurven für die Ausgangsimpulse, welche in Parallele zu verschiedenen gemessenen Verteilungskurven gebracht werden können.

1. Problemstellung

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit einer Klasse von Verstärkern, deren wichtigster Vertreter der Sekundärelektronen-Vervielfacher (Multiplier) ist, und zu der u. a. auch das Proportionalzählrohr gehört. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie, im Gegensatz etwa zu den Auslösezählrohren oder ähnlichen Vorrichtungen, nicht nur einzelne Impulse zu registrieren gestatten, sondern diese auch so verstärken, daß die mittlere Stärke der Endimpulse proportional ist zur mittleren Stärke der Eingangsimpulse.

Nun erfolgt diese Vervielfachung allerdings keineswegs stets im gleichen Verhältnis; vielmehr bekommt man auch bei gleichbleibender Art und Stärke der Eingangsimpulse am Ausgang des Vervielfachers Impulse der verschiedensten Stärke mit beträchtlicher Streuung um den Mittelwert. Über diese durch den Vervielfacher bedingte Streuung der Endimpulse überlagert sich noch eine weitere Streuung infolge der im allgemeinen vorhandenen Schwankungen in der Stärke der Eingangsimpulse, so daß man experimentell Verteilungskurven für die Stärken der Endimpulse findet, die in ihrer Gestalt meist wesentlich von der Art der die einzelnen Impulse auslösenden Vorgänge auf der Eingangsseite des Vervielfachers abhängen.

Über die Entstehung und die Deutung dieser Amplitudenverteilungskurven scheint in der Literatur[1] vorerst noch nicht völlige Klarheit zu bestehen. Wenn auch im letzten Jahr an verschiedenen Stellen theoretische Betrachtungen zu dem hier behandelten Problem veröffentlicht wur-

* (20b) Göttingen, Calsowstr. 7.

[1] Vgl. die ausführliche Literaturzusammenstellung in der Arbeit von E. Fünfer, Zählung von Elementarteilchen und Quanten mit Elektronenvervielfacher und Leuchtschirm, Z. Naturforschg. **4a**, 672 [1949].

amplitude durch thermische Störimpulse gegeben ist. Unterdrückt man die thermische Emission durch Kühlung mit flüssiger Luft, so läßt sich der Verstärkungsfaktor wesentlich erhöhen, und man erhält einen bedeutend höheren Wirkungsgrad. Die entsprechende Verteilungsfunktion (Abb. 10) zeigt gegenüber der bei 20 °C gemessenen Kurve einen dementsprechend flacheren Abfall. Man bekommt etwa die 8- bis 10-fache Impulszahl/sec bei gleicher γ-Strahlung, verglichen mit dem Zählrohr und reduziert auf gleichen bestrahlten Querschnitt.

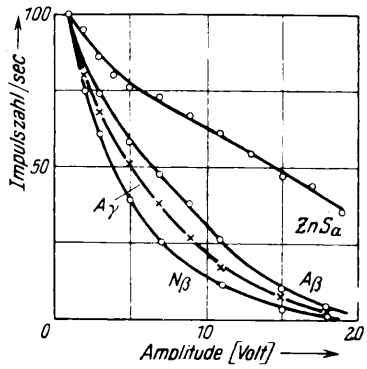


Abb. 8. Vergleich des Wirkungsgrades an Hand der Amplitudenverteilung für α-Strahlen mit Zinksulfid, β- und γ-Strahlen mit Anthracen, β-Strahlen mit Naphthalin.

Anm. b. d. Korr.: Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erschien eine größere Zahl von Arbeiten, die sich mit dem gleichen Thema beschäftigen. Die Ergebnisse sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit den hier gefunden. Eine zusammenfassende Darstellung und eine ausführliche Literaturzusammenstellung finden sich bei W. H. Jordan und P. R. Bell, Nucleonics **5**, Nr. 4, 30 [1949].

Zur Statistik bei Elektronenvervielfachern

Von Fritz Sauter*

(Z. Naturforschg. **4a**, 682–691 [1949]; eingegangen am 4. März 1949)

Unter der Annahme, daß der Verstärkungsgrad eines Vervielfachers in seinen Schwankungen einem bestimmten Wahrscheinlichkeitsgesetz unterworfen ist, kann man einen allgemeinen Zusammenhang aufstellen zwischen den Amplitudenverteilungskurven der Eingangs- und Ausgangsimpulse. Für den Verstärkungsgrad wird aus den Experimenten eine exponentielle Verteilungsfunktion erschlossen. Ihre Anwendung auf verschiedene konkrete Probleme führt auf Amplitudenverteilungskurven für die Ausgangsimpulse, welche in Parallele zu verschiedenen gemessenen Verteilungskurven gebracht werden können.

1. Problemstellung

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit einer Klasse von Verstärkern, deren wichtigster Vertreter der Sekundärelektronen-Vervielfacher (Multiplier) ist, und zu der u. a. auch das Proportionalzählrohr gehört. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie, im Gegensatz etwa zu den Auslösezählrohren oder ähnlichen Vorrichtungen, nicht nur einzelne Impulse zu registrieren gestatten, sondern diese auch so verstärken, daß die mittlere Stärke der Endimpulse proportional ist zur mittleren Stärke der Eingangsimpulse.

Nun erfolgt diese Vervielfachung allerdings keineswegs stets im gleichen Verhältnis; vielmehr bekommt man auch bei gleichbleibender Art und Stärke der Eingangsimpulse am Ausgang des Vervielfachers Impulse der verschiedensten Stärke mit beträchtlicher Streuung um den Mittelwert. Über diese durch den Vervielfacher bedingte Streuung der Endimpulse überlagert sich noch eine weitere Streuung infolge der im allgemeinen vorhandenen Schwankungen in der Stärke der Eingangsimpulse, so daß man experimentell Verteilungskurven für die Stärken der Endimpulse findet, die in ihrer Gestalt meist wesentlich von der Art der die einzelnen Impulse auslösenden Vorgänge auf der Eingangsseite des Vervielfachers abhängen.

Über die Entstehung und die Deutung dieser Amplitudenverteilungskurven scheint in der Literatur[1] vorerst noch nicht völlige Klarheit zu bestehen. Wenn auch im letzten Jahr an verschiedenen Stellen theoretische Betrachtungen zu dem hier behandelten Problem veröffentlicht wur-

* (20b) Göttingen, Calsowstr. 7.

[1] Vgl. die ausführliche Literaturzusammenstellung in der Arbeit von E. Fünfer, Zählung von Elementarteilchen und Quanten mit Elektronenvervielfacher und Leuchtschirm, Z. Naturforschg. **4a**, 672 [1949].

den, so dürfte es vielleicht doch nicht unangebracht sein, hier ausführlicher auf den Zusammenhang zwischen den Schwankungserscheinungen bei den Eingangs- und Ausgangsimpulsen sowie beim Verstärkungsfaktor einzugehen, und zu zeigen, daß man bei Kenntnis dieses Zusammenhanges nicht nur die verschiedenen Gestalten der Amplitudenverteilungskurven der Endimpulse verstehen kann, sondern darüber hinaus aus ihnen auch Rückschlüsse auf die Stärkenverteilung der Eingangsimpulse und damit auch auf den auslösenden Primärvorgang ziehen kann.

Den Schlüssel zum Verständnis dieses Zusammenhanges bringt das für die Vervielfacher geltende Kombinationsprinzip von Eingangs- und Ausgangsverteilung der Impulse. Es ergibt sich, wie im 2. Abschnitt gezeigt wird, zwangsläufig aus den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, sofern man folgende zwei Annahmen macht:

1. Jedes auf die Eingangsstufe des Vervielfachers auftreffende Elektron wird durch diesen vervielfacht, unabhängig von den übrigen gleichzeitig auftreffenden Elektronen.
2. Der Vervielfachungsgrad für das einzelne Elektron liegt nicht fest, sondern unterliegt einem bestimmten, für den betrachteten Vervielfacher charakteristischen Schwankungsgesetz, der „Verteilungskurve für den Verstärkungsfaktor".

Die Kenntnis dieser Verteilungskurve für den Verstärkungsfaktor ist zum Verständnis und zur Auswertung der experimentell gegebenen Verteilungskurven für die Ausgangsimpulse unentbehrlich. Ihrer Bestimmung sind die Ausführungen des 3. Abschnittes gewidmet.

Schließlich wird im 4. Abschnitt gezeigt, wie man auf Grund des oben erwähnten Kombinationsprinzips einerseits bei Kenntnis der Verteilung der Eingangsimpulse auf die Verteilung der Ausgangsimpulse schließen kann, und wie man andererseits aus vorgegebenen Meßkurven dieser Ausgangs-Amplitudenverteilung zurückschließen kann auf die Art und Verteilung der Eingangsimpulse.

2. Das Kombinationsprinzip bei Vervielfachern

a) Ableitung des Kombinationsprinzips

Der erste Schritt zur Lösung der hier gestellten Aufgabe ist die Ableitung des Kombinationsprinzips, nach dem sich die Verteilungskurven für die Eingangsimpulse und für den Verstärkungsfaktor zur Verteilungskurve für die Ausgangsimpulse zusammensetzen. Hierzu sollen folgende, diese Kurven charakterisierende Größen eingeführt werden:

e_n als Zahl der Eingangsimpulse die gerade aus n Elektronen bestehen[2], während einer langen Meßzeit T;

a_n als Zahl der Ausgangsimpulse während dieser Zeit T, welche aus n Elektronen bestehen;

r_n als Wahrscheinlichkeit, daß sich ein auf die Eingangsstufe des Vervielfachers auftreffendes Elektron n-mal vervielfacht, d. h. daß die von ihm im Vervielfacher ausgelöste Elektronenlawine zu n Elektronen in der Endstufe führt. (2,1)

Im Gegensatz zu den r_n, welche als Wahrscheinlichkeiten definiert sind und für die daher

$$\sum_{n=0}^{\infty} r_n = 1 \qquad (2,2)$$

gilt, sind die e_n und a_n Impulszahlen, die erst durch Division mit den Gesamtzahlen

$$^{(e)}N = \sum_{n=1}^{\infty} e_n, \qquad ^{(a)}N = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \qquad (2,3)$$

im Limes $T \to \infty$ zu Wahrscheinlichkeiten werden. Naturgemäß sind die e_n und a_n nur für $n > 0$ definiert, während v_0 existiert und die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein auf die Eingangsstufe des Vervielfachers auftreffendes Elektron in der Endstufe nicht registrierbar ist, daß sich also die von ihm gestartete Elektronenlawine irgendwo im Vervielfacher totläuft.

Nimmt man T hinreichend groß an, so kann man mit den e_n und a_n wie mit Wahrscheinlichkeiten rechnen. Dann ergibt sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung beispielsweise die Zahl a_n als Summe von Möglichkeiten, daß der auslösende Eingangsimpuls aus 1 oder 2 oder, allgemeiner, aus m gleichzeitig aufgetrof-

[2] Bei Vervielfachern, die auch andere Teilchen als Elektronen zu zählen gestatten, wie etwa bei Multipliern ohne und mit Leuchtschirm, soll als Eingangsimpuls die Gruppe aus denjenigen Elektronen verstanden werden, die durch die auftreffenden Teilchen oder Quanten gleichzeitig aus der ersten Photokathode ausgelöst werden.

fenen Elektronen bestanden hat, die durch die Lawinenbildung insgesamt einen Endimpuls aus gerade n Elektronen hervorgerufen haben. Es muß also gelten

$$a_n = e_1 v_n + e_2 (v_n v_0 + v_{n-1} v_1 + \ldots + v_0 v_n) + \ldots + e_m \sum\sum \ldots \sum v_{n_1} v_{n_2} \ldots v_{n_m} + \ldots \quad (2,4)$$
$$\left(\sum_{n=1}^{m} n_m = n \right).$$

Diese kompliziert aussehende Formel, die im Grunde bereits das gesuchte Kombinationsprinzip darstellt, vereinfacht sich sofort wesentlich, wenn man statt der Impulszahlen bzw. Wahrscheinlichkeiten die zugehörigen erzeugenden Funktionen einführt, definiert durch

$$E(t) = \sum_{n=1}^{\infty} e_n t^n, \qquad A(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n t^n, \qquad V(t) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n t^n. \quad (2,5)$$

Offenbar ist die Kenntnis von $E(t)$ völlig äquivalent der von den e_n, und Entsprechendes gilt für $A(t)$. Wegen (2,2) und (2,3) gilt

$$E(1) = {}^{(e)}N, \quad A(1) = {}^{(a)}N, \quad V(1) = 1, \quad (2,6)$$

während

$$E(0) = 0, \quad A(0) = 0, \quad V(0) = v_0 \quad (2,7)$$

ist.

Setzt man nun den Ausdruck (2,4) für die a_n in die $A(t)$-Formel in (2,5) ein, so erhält man rechts eine Reihe, die sich wegen der letzten Formel (2,5) in der Gestalt

$$A(t) = e_1 (V(t) - v_0) + e_2 (V^2(t) - v_0^2) + \ldots + e_m (V^m(t) - v_0^m) + \ldots \quad (2,8)$$

anschreiben läßt. Nach der ersten Formel (2,5) wird dies aber

$$A(t) = E(V(t)) - E(v_0), \quad (2,9)$$

und diese Beziehung stellt das gesuchte Kombinationsprinzip in der im folgenden immer wieder benutzten Form dar. Man wird hier somit auf die Ineinanderschachtelung zweier erzeugender Funktionen geführt; und zwar tritt diese Kombinationsart an die Stelle etwa der Faltung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen in der normalen Fehlerstatistik bzw. der Produktbildung ihrer Laplace-Transformierten bei kontinuierlicher Fehlerverteilung und der Produktbildung der zugehörigen erzeugenden Funktionen bei diskreter Fehlerverteilung.

Anhangsweise sei hier darauf hingewiesen, daß man aus (2,9) für $t = 1$ wegen (2,6) die Beziehung

$${}^{(a)}N = {}^{(e)}N - E(v_0) = {}^{(e)}N - \sum_{n=1}^{\infty} e_n v_0^n \quad (2,10)$$

erhält. Sie spricht die Tatsache aus, daß sich die Gesamtzahl der Ausgangsimpulse ${}^{(a)}N$ berechnet aus der Zahl ${}^{(e)}N$ der Eingangsimpulse, abzüglich der Fälle, bei denen die Lawinen, die von den eingangs aufgetroffenen Elektronen ausgelöst wurden, beim Durchlaufen des Vervielfachers unterwegs irgendwo liegen geblieben sind. Man kann übrigens auch leicht den Fall berücksichtigen, daß im Vervielfacher spontan, d. h. ohne Anregung durch ein ankommendes Teilchen, Lawinen entstehen, z. B. durch thermische Elektronenemission. Dann hat man zu den durch (2,1) definierten Zahlen und Wahrscheinlichkeiten noch die Zahl u_n der Ausgangsimpulse aus n Elektronen hinzuzuzählen, die während der Zeit T durch irgendwelche Vorgänge im Innern des Vervielfachers entstanden sind. Bildet man entsprechend (2,5) die zugehörige erzeugende Funktion

$$U(t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n t^n, \quad (2,11)$$

so hat man (2,9) zu erweitern zu der allgemeineren Beziehung

$$A(t) = E(V(t)) - E(v_0) + U(t). \quad (2,12)$$

b) Diskussion des Kombinationsprinzips; Mittelwertberechnung

Die Gl. (2,9) bzw. deren Erweiterung (2,12) gestattet die Berechnung der zur Verteilung der Ausgangsimpulse gehörigen Funktion $A(t)$, sofern man die Funktion $E(t)$ für die Eingangsimpulse und die den Vervielfacher charakterisierenden Funktionen $V(t)$ und $U(t)$ kennt.

Liegt die umgekehrte Aufgabe vor, aus einer gemessenen Verteilung der Ausgangsimpulse Aussagen über die Eingangsimpulse zu gewinnen, so benötigt man die Umkehrformel von (2,9) bzw. (2,12). Es sei $W(s)$ die Umkehrfunktion zu $V(t)$, definiert durch

$$V(W(s)) \equiv s, \quad W(V(t)) \equiv t, \quad (2,13)$$

so erhält man aus (2,12), wenn man dort $t = W(s)$ setzt,

$$E(s) = E(v_0) + A(W(s)) - U(W(s)). \quad (2,14)$$

Diese Beziehung besagt, daß sich die Eingangsverteilung aus der beobachteten Ausgangsverteilung bestimmt, indem man von letzterer zunächst die Verteilungsfunktion der spontanen Impulse abzieht, dann mit dem reziproken Verstärkungsfaktor zurückrechnet auf die Eingangsseite und schließlich eine bestimmte Impulszahl $E(v_0)$ hinzuzählt, entsprechend den Eingangsimpulsen, deren zugehörige Elektronenlawinen im Vervielfacher stecken geblieben sind. Ersichtlich muß sich dieses $E(v_0)$ wegen (2,7) aus der Beziehung

$$E(v_0) = \lim_{s \to 0} [U(W(s)) - A(W(s))] \quad (2,15)$$

berechnen, die man aus (2,14) für $s = 0$ erhält.* Anwendungsbeispiele für die Gln. (2,9) ff. bringt der 4. Abschnitt, wobei das im 3. Abschnitt gefundene einfache Verteilungsgesetz für den Verstärkungsfaktor mitbenutzt wird.

Man kann jedoch aus (2,9) schon ohne genauere Kenntnis dieses Gesetzes zu gewissen Beziehungen zwischen den Verteilungsfunktionen für die Eingangs- und Ausgangsimpulse kommen, sofern man von den Gleichungen zwischen den Verteilungsfunktionen bzw. ihren Erzeugenden zu solchen zwischen gewissen Mittelwerten übergeht. Ersichtlich gelten Beziehungen der Form

$$\left(\frac{d \ln E(t)}{dt}\right)_{t=1} = {}^{(e)}\bar{n}, \quad \left(\frac{d \ln A(t)}{dt}\right)_{t=1} = {}^{(a)}\bar{n} \quad (2,16)$$

und

$$\left(\frac{d}{dt}\left(t \frac{d \ln E(t)}{dt}\right)\right)_{t=1} = {}^{(e)}\overline{\Delta n^2},$$
$$\left(\frac{d}{dt}\left(t \frac{d \ln A(t)}{dt}\right)\right)_{t=1} = {}^{(a)}\overline{\Delta n^2}, \quad (2,17)$$

wie man durch Einsetzen der Reihen (2,5) in diese Formeln leicht bestätigt. Für den Verstärkungsfaktor werden die Formeln wegen $V(1) = 1$ noch einfacher; man erhält

$$\left(\frac{d \ln V(t)}{dt}\right)_{t=1} = \left(\frac{dV(t)}{dt}\right)_{t=1} = {}^{(v)}\bar{n} = \varphi \quad (2,18)$$

und

$$\left(\frac{d}{dt}\left(t \frac{d \ln V(t)}{dt}\right)\right)_{t=1} = \left(\frac{d^2 V(t)}{dt^2}\right)_{t=1} - \varphi(\varphi - 1)$$
$$= {}^{(v)}\overline{\Delta n^2} = \sigma^2. \quad (2,19)$$

Dabei sind zur Vereinfachung der Schreibweise zwei neue Symbole eingeführt worden, nämlich φ als mittlerer Verstärkungsfaktor und σ als dessen mittlere Streuung.

Differenziert man nun (2,9) einmal nach t und setzt nachträglich $t = 1$, so erhält man wegen (2,16) und (2,18) nach kurzer Rechnung

$${}^{(a)}\bar{n} = {}^{(e)}\bar{n}\,\varphi \frac{{}^{(e)}N}{{}^{(e)}N - E(v_0)}. \quad (2,20)$$

Ohne Verluste im Vervielfacher, d. h. für $v_0 = 0$, würde man als mittlere Stärke ${}^{(a)}\bar{n}$ der Ausgangsimpulse, wie erwartet, gerade die mittlere Stärke ${}^{(e)}\bar{n}$ der Eingangsimpulse erhalten, multipliziert mit dem mittleren Verstärkungsfaktor φ. Bei Berücksichtigung der Verluste erhöht sich diese Zahl etwas, und zwar um den Faktor $1/[1 - EV(v_0)/{}^{(e)}N]$.

Sieht man nun im weiteren von den Verlusten ab und differenziert (2,9) in vorgeschriebener Weise im Sinn von (2,17) zweimal nach t, so erhält man für $t = 1$ die Beziehung

$$(2,21)$$
$${}^{(a)}\overline{\Delta n^2} = {}^{(e)}\overline{\Delta n^2}\left({}^{(v)}\bar{n}\right)^2 + {}^{(e)}\bar{n}\,{}^{(v)}\overline{\Delta n^2} = {}^{(e)}\overline{\Delta n^2}\,\varphi^2 + {}^{(e)}\bar{n}\,\sigma^2$$

für das mittlere Schwankungsquadrat der Ausgangsimpulse. Sie besagt, daß sich diese Größe in unsymmetrischer Weise additiv aus den Schwankungsquadraten der Eingangsimpulse und des Verstärkungsfaktors zusammensetzt. Und zwar wird die Streuung der Eingangsverteilung $\left(V^{({}^{(e)}\overline{\Delta n^2})}\right)$ in gleicher Weise wie ihr Mittelwert ${}^{(e)}\bar{n}$ voll verstärkt, d. h. mit φ multipliziert, während der Streuanteil σ, der von der Verteilung des Verstärkungsfaktors herrührt, nur mit der Wurzel der mittleren Primärzahl multipliziert in die Formel eingeht. Dies bedeutet, daß der Einfluß der Streuung des Verstärkungsfaktors auf die Streuung der Ausgangsimpulse mit zunehmenden ${}^{(e)}n$ zwar absolut genommen zunimmt, relativ aber immer stärker zurücktritt, je mehr Teilchen primär auf den Vervielfacher auftreffen[3].

Sind φ und σ als Apparaturkonstanten bekannt, so ermöglichen (2,20) im Fall $v_0 = 0$ und (2,21)

* Dieser Grenzwert existiert wegen des analytischen Charakters von $E(s)$ herunter bis $s = 0$, auch wenn $s = V(t)$ experimentell bei endlichem v_0 nicht bis $s = 0$ bestimmbar ist.

[3] Die Gl. (2,21) findet sich in geänderter Schreibweise auch bei R. C. Hoyt, Rev. sci. Instruments **20**, 178 [1949].

natürlich auch die Berechnung von ${}^{(e)}\bar{n}$ und ${}^{(e)}\Delta n^2$ für die Eingangsverteilung, sofern die Größen ${}^{(a)}\bar{n}$ und ${}^{(a)}\Delta n^2$ aus der Messung der Verteilungskurve der Endimpulse entnommen werden können.

Es sei hier noch auf eine Besonderheit der Aussage (2.21) hingewiesen: Nach einem statistischen Grundgesetz ist bei großen Versuchszahlen das mittlere Schwankungsquadrat einer Größe gleich bzw. proportional deren Mittelwert. Setzt man also auf der Eingangsseite ${}^{(e)}\Delta n^2 = k_e\,{}^{(e)}\bar{n}$, so ergibt sich eine solche Proportionalität aus (2.21) auch für die Ausgangsseite, mit der Proportionalitätskonstante $k_a = k_e q + \sigma^2/q$. Da in dieser Beziehung die Art der Primärimpulse nicht eingeht, müßte man bei der Auswertung zweier verschiedener, mit dem gleichen Multiplier aufgenommener Amplitudenverteilungskurven auf der Ausgangsseite zum gleichen Wert für k_a kommen. Stimmt dies nicht — und dies ist in der Praxis meist der Fall —, so muß man entweder auf Fehler bei der experimentellen Aufnahme der Kurven schließen, oder aber es stimmen die beiden eingangs erwähnten Voraussetzungen für die theoretische Behandlung nicht, indem etwa bei hohen Teilchendichten auf der Ausgangsseite die einzelnen Elektronenlawinen durch den Verstärker hindurch sich doch gegenseitig merklich beeinflussen.

Im allgemeinen wird nicht die Zahl a_n der Ausgangsimpulse bestimmter Stärke gemessen, sondern die Zahl Z der Impulse, für die der zugehörige (verstärkte) Spannungsstoß größer ist als ein bestimmter Amplitudenwert A der Spannung. Man mißt also meist die „Amplitudenverteilungskurve" $Z(A)$ für die Ausgangsimpulse. Dabei ist A proportional der Zahl n der Elektronen in dem entsprechenden Endimpuls, also

$$A = A_n = \varkappa n. \tag{2,22}$$

Demnach ist der Zusammenhang von Z mit den Impulszahlen a_n, von denen bisher die Rede war, gegeben durch

$$Z(A_n) = Z_n = \sum_{\nu=n}^{\infty} a_\nu. \tag{2,23}$$

Wegen der Größe der dabei hauptsächlich auftretenden n-Werte wird man hier Z als kontinuierliche Funktion von n bzw. A ansehen dürfen. Die Auflösung von (2,23) nach den a_n führt auf

$$a_n = Z_n - Z_{n+1} \to -\frac{dZ_n}{dn} = -\varkappa \frac{dZ(A)}{dA}. \tag{2,24}$$

Daraus berechnet man leicht

$${}^{(a)}n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n a_n}{\sum_{n=1}^{\infty} a_n} = \frac{1}{Z_1}\sum_{n=1}^{\infty} Z_n \to \frac{1}{Z_1}\int_1^\infty Z_n\,dn = \frac{1}{Z_1\varkappa}\int_0^\infty Z(A)\,dA. \tag{2,25}$$

Die mittlere Stärke der Endimpulse ist also proportional der Fläche zwischen der Amplitudenverteilungskurve und der A-Achse. Wegen der Größe von ${}^{(a)}\bar{n}$ kommt es dabei im allgemeinen nicht darauf an, ob man die Z_n-Kurve bis $n = 1$ oder bis $n = 0$ auswertet. Hauptsache ist hier nur zu wissen, wie und wo diese Kurve in die Ordinate einläuft, da

$$Z_0 = Z_1 = {}^{(a)}N \tag{2,26}$$

die gesamte Impulszahl angibt. Entsprechend findet man

$${}^{(a)}\Delta n^2 = \frac{2}{Z_1}\sum_{n=1}^{\infty} n Z_n - {}^{(a)}\bar{n}\left({}^{(a)}n + 1\right), \tag{2,27}$$

$$\text{mit} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n Z_n = \frac{1}{\varkappa}\int_0^\infty A\,Z(A)\,dA,$$

so daß das mittlere Schwankungsquadrat der Ausgangsimpulse mit der Schwerpunktslage der eben erwähnten Fläche gekoppelt ist.

3. Die Verteilungskurve für den Verstärkungsfaktor beim Multiplier

a) Experimentelle Bestimmung dieser Verteilungskurve

Zur Anwendung der im vorstehenden Abschnitt abgeleiteten Gln. (2,9) ff. benötigt man in erster Linie die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Verstärkungsfaktor, beschrieben durch die Wahrscheinlichkeiten v_n bzw. durch die erzeugenden Funktionen $V(t)$ und $W(s)$. Zu ihrer experimentellen Ermittlung ist es lediglich erforderlich, die Amplitudenverteilung der Ausgangsimpulse zu messen für den Fall, daß primär in den Vervielfacher sicher jeweils nur ein Elektron eintritt.

Dieser Fall läßt sich beim Multiplier am einfachsten dadurch realisieren, daß man vor die Eingangsphotokathode des sonst völlig abgeschirmten Vervielfachers eine schwache Lichtquelle setzt und durch Kühlung des ganzen Vervielfachers, etwa mit flüssiger Luft, dafür sorgt,

daß nicht zusätzlich thermische Elektronen von einem der Verstärkerbleche emittiert werden. Solche Messungen wurden einerseits von Meyer, Huber und Baldinger[4], andererseits vom Verf. in Zusammenarbeit mit Hrn. Dr. Fünfer durchgeführt. Sie ergaben übereinstimmend, daß $Z(A)$ in halblogarithmischer Darstellung recht gut durch eine mit zunehmendem A abfallende Gerade approximiert werden kann. Demnach hätte man mit

$$Z = Z_0 \exp(-\lambda A) \tag{3,1}$$

zu rechnen. Dem entspricht nach (2.24) ein Verteilungsgesetz

$$r_n = \alpha \beta^n \text{ mit } \beta = \exp(-\varkappa/\lambda) < 1, \tag{3,2}$$

also ebenfalls ein exponentieller Abfall. Verlangt man ferner, daß dieses Gesetz nur für $n > 0$ gelten soll, während

$$r_0 = 0 \tag{3,3}$$

ist (d.h. alle Eingangsimpulse werden am Ausgang registriert!), so kann man aus der Normierungsbedingung (2.6) den Faktor α bestimmen. Man kommt so zur Darstellung

$$r_n = (1-\beta)\beta^{n-1} \quad \text{für } n > 0 \tag{3,4}$$

für die Wahrscheinlichkeit des Verstärkungsfaktors[5]. Wenn auch die Annahme (3,3) zunächst recht willkürlich erscheinen mag, so muß man doch berücksichtigen, daß bei einem mittleren Verstärkungsfaktor zwischen 10^6 und 10^7 eine kleine Abänderung in den r_n-Werten bei den kleinsten n auf das Resultat praktisch ohne Einfluß sein wird.

Schließlich seien hier noch einige für das Folgende wichtige Formeln im Anschluß an die Verteilungsfunktion (3,4) zusammengestellt. Die zu dieser Verteilung gehörige erzeugende Funktion lautet

$$V(t) = \frac{(1-\beta)t}{1-\beta t}, \tag{3,5}$$

und ihre Umkehrfunktion nach (2,13)

$$W(s) = \frac{s}{1-\beta(1-s)}. \tag{3,6}$$

Für den mittleren Verstärkungsfaktor φ findet man nach (2,18)

$$\varphi = \frac{1}{1-\beta}, \quad \text{d.h. } \beta = 1 - \frac{1}{\varphi}, \tag{3,7}$$

und für die Streuung

$$\sigma = \frac{\sqrt{\beta}}{1-\beta} = \sqrt{\varphi(\varphi-1)}. \tag{3,8}$$

b) Theoretische Betrachtungen zur Verteilung des Verstärkungsfaktors

Es erhebt sich nun die Frage, ob die experimentell gefundene Verteilungskurve des Verstärkungsfaktors, wie sie etwa durch (3,4) dargestellt wird, theoretisch begründbar ist.

Man könnte daran denken, diese Frage dadurch zu beantworten, daß man die Vervielfachung eines auftreffenden Elektrons an den einzelnen Verstärkerblechen des Multipliers studiert und dann die verschiedenen Verstärkerstufen ähnlich wie in (2,9) kombiniert. Sei beispielsweise die erzeugende Funktion für den Vervielfachungsgrad der einzelnen Stufen gleich $v(t)$, so ist der Verstärkungsfaktor eines aus z gleichen Stufen bestehenden Vervielfachers gegeben durch die erzeugende Funktion[6]

$$V(t) = \overset{1}{v}\left[\overset{2}{v}\left(\ldots \left(\overset{z}{v}(t)\right) \ldots \right)\right]. \tag{3,9}$$

Für den Mittelwert des Verstärkungsfaktors gilt dann nach dem obigen Formalismus

$$\varphi = \left(\frac{dV(t)}{dt}\right)_{t=1} = (v')^z, \tag{3,10}$$

und für sein Schwankungsquadrat

$$\sigma^2 = v''(v')^{z-1}\frac{(v')^z - 1}{v' - 1} - (v')^z((v')^z - 1). \tag{3,11}$$

Dabei sind zur Abkürzung gesetzt

$$v' = \left(\frac{dv(t)}{dt}\right)_{t=1}, \qquad v'' = \left(\frac{d^2 v(t)}{dt^2}\right)_{t=1}. \tag{3,12}$$

Die Formel (3,9) legt nahe, für $v(t)$ eine spezielle Verteilung einzuführen und daraus $V(t)$ zu berechnen.

[4] K. P. Meyer, P. Huber u. E. Baldinger, Helv. physica Acta **21**, 188 [1948].

[5] Wie mir Hr. Doz. O. Haxel freundlicherweise mitteilte, gilt für das Proportionalzählrohr genau die gleiche Formel (3,4) für den Verstärkungsfaktor; in diesem Fall kann allerdings die Formel auch theoretisch aus der Vorstellung über die Bildung einer Elektronenlawine in einer Gasentladung abgeleitet werden.

[6] Diese Formel gilt, wie eine genaue Betrachtung zeigt, nicht nur für den Fall $v(0) = 0$, in welchem sie im Anschluß an (2,9) unmittelbar evident ist, sondern auch für $v(0) \neq 0$.

So haben beispielsweise Morton und Mitchell[7] für $v(t)$ die der Poissonschen Verteilung entsprechende erzeugende Funktion

$$r(t) = \exp[-R(1-t)] = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{R^n}{n!} \exp(-R)\right) t^n \quad (3,13)$$

benutzt, ohne allerdings damit die Formel (3,9) auszuwerten. Vielmehr wurden nur die Werte von φ und σ bestimmt, wofür sich (bei richtiger Rechnung)

$$\varphi = R^2, \qquad \sigma^2 = \frac{R^2(R^2-1)}{R-1} = \frac{\varphi(\varphi-1)}{\varphi^{1/2}-1} \quad (3,14)$$

ergibt. Im Resultat stimmt jedenfalls die so gefundene $V(t)$-Funktion auch für große z-Werte nicht mit der experimentell gefundenen $V(t)$-Funktion nach (3,5) überein. Dies zeigt sich am deutlichsten durch Vergleich der beiden Formeln (3,8) und (3,14), nach denen das σ, ausgedrückt durch φ, bei Morton und Mitchell um den Faktor $1/\sqrt{R-1}$ kleiner ist als in (3,8). Bei einem mittleren Verstärkungsfaktor R pro Stufe von etwa 5 bis 10 bedeutet dies, daß die beiden amerikanischen Autoren eine (um den Faktor 1/2 bis 1/3) zu kleine Streuung erhalten haben, was auch von ihnen selbst ausgesprochen wird.

Genau so wie die Verteilung (3,13) hätte man mit gleichem Recht auch viele andere ähnliche $v(t)$-Funktionen benutzen können: der einzig zwangsläufige Weg wäre hier derjenige, die $v(t)$-Funktion aus dem Mechanismus der Elektronenvervielfachung in der einzelnen Verstärkerschicht explizit zu bestimmen.

Um unabhängig von solchen modellmäßigen Betrachtungen die $V(t)$-Funktion zu ermitteln, könnte man vermuten, daß man durch Hintereinanderschaltung von vielen Vervielfacherstufen schließlich zu einer Verteilungsfunktion kommt, die in ihrem qualitativen Verlauf unabhängig von der Art der einzelnen Vervielfacherstufen ist, ähnlich etwa der Gaußschen Fehlerverteilungsfunktion, die auch durch das Zusammenwirken vieler unabhängiger Einzelfehler bedingt ist. Dann müßte die Hintereinanderschaltung zweier solcher Vervielfacher mit den (bereits erreichten) Grenzverteilungen $V_1(t)$ und $V_2(t)$ nach der Formel

$$V_3(t) = V_1(V_2(t)) \quad (3,15)$$

wieder zu einer entsprechenden Verteilung $V_3(t)$ der gleichen Art führen. Ersichtlich erfüllt die durch (3,5) gegebene Verteilungsfunktion diese Bedingung, sofern man die zugehörigen Parameter β_1, β_2 und β_3, bzw. die mittleren Verstärkungsfaktoren φ_1, φ_2 und φ_3 nach den Regeln

$$(1-\beta_1)(1-\beta_2) = (1-\beta_3), \text{ d.h. } \varphi_1 \varphi_2 = \varphi_3 \quad (3,16)$$

kombiniert.

[7] G. A. Morton u. J. A. Mitchell, Nucleonics **4**, 16 [1949]. Diese Autoren berufen sich wegen der theoretischen Überlegungen auf eine dem Verf. nicht zugängliche Arbeit von T. Jorgensen jr., Amer. J. Physics **16**, 285 [1948].

Doch ist die Verteilung (3,5) nicht die einzige Lösung der Funktionalgleichung (3,15). Vielmehr erfüllt zusammen mit den $V_j(t)$, wie die Hrrn. Th. Fromme und C. Heinz bemerkt haben, jede Bildung der Art

$$V_j'(t) = G[V_j(F(t))] \quad (3,17)$$

die Gl. (3,15), sofern nur $G(t)$ die inverse Funktion zu der beliebig wählbaren Funktion $F(t)$ bedeutet, d. h. sofern $F[G(t)] = t$ ist. Man sieht auf diese Weise leicht ein, daß man aus der Funktionalgleichung (3,15) keinesfalls eindeutig auf die Vervielfacherfunktion $V(t)$ schließen kann, so daß man beim heutigen Stand der Dinge wohl auf die experimentelle Bestimmung dieser Funktion angewiesen ist.

4. Anwendungsbeispiele

a) Registrierung von ν gleichzeitig primär auftreffenden Elektronen

Nachdem in den vorstehenden Abschnitten die allgemeinen Grundlagen der Vervielfacherstatistik entwickelt wurden, und auch eine spezielle, durch die Experimente nahegelegte Funktion für den Vervielfachungsgrad angegeben werden konnte, sollen nunmehr diese Überlegungen und Ergebnisse auf konkrete Beispiele angewandt werden. Die Grundformeln, auf der die folgenden Überlegungen beruhen, sind gegeben durch (2,9) in Verbindung mit (3,5). also durch

$$A(t) = E\left(\frac{(1-\beta)t}{1-\beta t}\right), \quad (4,1)$$

bzw. durch deren Umkehrung

$$E(s) = A\left(\frac{s}{1-\beta(1-s)}\right). \quad (4,2)$$

Sie verknüpfen die Verteilungsfunktion für die Eingangsimpulse $E(t)$ mit derjenigen für die Ausgangsimpulse $A(t)$. Und β ist ein Parameter, welcher durch die Beziehung

$$\varphi = \frac{1}{1-\beta} \quad \text{bzw.} \quad \beta = 1 - \frac{1}{\varphi} \quad (4,3)$$

mit dem mittleren Verstärkungsfaktor des Vervielfachers verknüpft ist.

Als erstes Anwendungsbeispiel soll der Fall behandelt werden, daß die Eingangsimpulse stets aus der gleichen Anzahl ν gleichzeitig auftreffender Elektronen bestehen. Dann hat man

$$e_\nu = {}^{(e)}N_\nu, \; e_{n\neq\nu} = 0, \text{ d.h. } E(t) = {}^{(e)}N_\nu t^\nu \quad (4,4)$$

zu setzen, so daß man wegen (4,1) zu einer Ausgangsverteilung

$$A(t) = {}^{(e)}N_\nu \frac{(1-\beta)^\nu t^\nu}{(1-\beta t)^\nu} \qquad (4,5)$$

kommt. Die zugehörige Verteilung der Wahrscheinlichkeiten erhält man daraus durch Potenzreihenentwicklung nach t. Man findet

$$\left.\begin{aligned} a_n &= 0 && \text{für } n < \nu\,, \\ a_n &= {}^{(e)}N_\nu \left(\frac{1-\beta}{\beta}\right)^\nu \beta^n \binom{n-1}{\nu-1} && \text{für } n > \nu\,. \end{aligned}\right\} \qquad (4,6)$$

Ferner erhält man aus (4,5) und (4,3) in üblicher Weise die Formel

$${}^{(a)}\bar{n} = \frac{\nu}{1-\beta} = \nu\varphi \qquad (4,7)$$

für den Mittelwert der Verteilung und den Ausdruck

$${}^{(a)}\overline{\Delta n^2} = \frac{\nu\beta}{(1-\beta)^2} = \nu\varphi(\varphi-1) = \nu\sigma^2 \qquad (4,8)$$

für das mittlere Schwankungsquadrat im Ausgang, entsprechend der allgemeinen Gl. (2,21).

Diese beiden letzten Formeln zeigen, daß die Verteilungskurven (4,6) der Ausgangsimpulse mit zunehmender Stärke ν der Eingangsimpulse proportional zu ν immer weiter nach großen n rücken und proportional zu $\sqrt{\nu}$ immer breiter werden. Man sieht dies auch, wenn man diese Verteilung (4,6) für große Werte von φ aufträgt, in welchem Fall man ja wegen (4,3) für große n die Näherungsformel

$$a_n = {}^{(e)}N \frac{1}{(\nu-1)!\,\varphi} \left(\frac{n}{\varphi}\right)^{\nu-1} \exp(-n/\varphi) \qquad (4,9)$$

erhält. Die dadurch dargestellten Kurven besitzen bis auf den Fall $\nu = 1$, wo (4,9) eine reine Exponentialkurve ist, einen Verlauf, der sich mit zunehmendem ν immer mehr dem einer Gaußschen Fehlerkurve nähert. Ihr Maximum liegt bei

$$n_{\text{wahrsch.}} = (\nu-1)\varphi\,, \qquad (4,10)$$

ist also, wie ein Vergleich mit (4,7) zeigt, gegen den Mittelwert um eine Verstärkungseinheit φ nach kleineren n-Werten verschoben.

Es ist naheliegend, dieses Ergebnis mit den Messungen von Meyer, Huber und Baldinger[4] in Zusammenhang zu bringen, bei denen die Verteilungskurve für die Ausgangsimpulse bei einfallender γ-Strahlung bestimmt wurde. Die Meßkurve, in halblogarithmischem Maßstabe aufgetragen, macht den Eindruck einer Geraden, auf der in regelmäßigen Abständen breite Buckel mit ausgeprägtem Knick aufzusitzen scheinen. Die Verf. sprechen auch die Vermutung aus, daß diese Buckel von Eingangsimpulsen herstammen, bei denen die einfallenden γ-Quanten direkt oder indirekt zwei oder noch mehr Elektronen ausgelöst haben. Demnach müßte die beobachtete Verteilung der Ausgangsimpulse durch eine Formel gegeben sein, welche aus (4,6) durch Summation über alle möglichen ν mit irgendwelchen ${}^{(e)}N$ hervorgeht.

Nun zeigt allerdings die Diskussion, daß die so gefundene Verteilungskurve einen glatten Verlauf ohne jeden Knick besitzt, sofern man sich etwa auf die beiden Summenglieder mit $\nu = 1$ und $\nu = 2$ allein beschränkt. Wenn sich daher der geknickte Verlauf der Meßkurve als reell erweist, müßte man entweder an eine andere Deutung ihrer Entstehung denken, oder die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die oben als richtig angenommene Verteilungsfunktion (3,6) des Verstärkungsfaktors für sehr kleine bzw. für sehr große n irgendwie abzuändern ist. Eine neuerliche Überprüfung der Verteilungsfunktion $V(t)$ wäre daher besonders wünschenswert.

b) Poissonsche Verteilung der Eingangsimpulse

Als weiteres Anwendungsbeispiel soll der Fall betrachtet werden, daß die Eingangsimpulse eine Poissonsche Verteilung nach Art der Formel (3,13) besitzen. Dieser Fall könnte realisiert sein, wenn eine Primärstrahlung auf einen vor der ersten Photokathode angebrachten Leuchtschirm fällt, dort eine große Zahl von Photonen herausschlägt und durch diese aus dem Eingangsblech des Multipliers viele Elektronen gleichzeitig auslöst. Hierunter würden demnach die Versuche von E. Fünfer[1] fallen betr. die Registrierung von α-Teilchen mit einem Multiplier bei vorgeschaltetem Zinksulfid-Leuchtschirm.

Zu diesem Fall könnte man aber auch kommen bei starker Emission thermischer Elektronen im Multiplier selbst. Bei großer Intensität des Dunkelstromes würde man nämlich dann nicht mehr die einzelnen Elektronen getrennt registrieren können, sondern nurmehr die Schwankungen in der Elektronenemission. Nimmt man etwa an, daß

während der Zeit T insgesamt N Elektronen aus dem Eingangsblech austreten und daß die Wahrscheinlichkeit des Austrittes eines bestimmten von diesen Elektronen während eines kleinen Zeitintervalls τ (etwa von der Größe der Auflösungszeit der Apparatur) gerade durch τ/T gegeben ist, so wäre die Wahrscheinlichkeit, daß von den N Elektronen n während dieses Zeitelementes τ austreten, gleich

$$w_n = \binom{N}{n} \left(\frac{\tau}{T}\right)^n \left(1 - \frac{\tau}{T}\right)^{N-n}. \qquad (4,11)$$

Die zugehörige erzeugende Funktion $W(t)$ wäre dann gegeben durch

$$W(t) = \left(1 - \frac{\tau}{T}(1-t)\right)^N. \qquad (4,12)$$

Für kleine τ/T geht dieser Ausdruck über in

$$W(t) = \exp\left[-\frac{N\tau}{T}(1-t)\right] = \exp\left[-\nu(1-t)\right], \qquad (4,13)$$

wenn zur Abkürzung die durchschnittliche Anzahl der während τ austretenden Elektronen $n\tau/T = \nu$ gesetzt wird. Dann folgt durch Reihenentwicklung die Poissonsche Verteilungsfunktion

$$w_n = \frac{\nu^n}{n!} \exp(-\nu) \qquad (4,14)$$

in Übereinstimmung mit (3,13). Zur Behandlung des Vervielfacherrauschens infolge der thermischen Elektronenemission aus dem ersten Photoblech hätte man daher

$$e_n = N w_n \qquad (4,15)$$

zu setzen. Nun treten allerdings auch aus den folgenden Multiplierblechen Elektronen aus, die ebenfalls, wenn auch nicht in so hohem Ausmaß wie die des ersten Bleches, vervielfacht werden. Diese müßte man nach Art der Formeln des Abschn. 3b behandeln, wobei die Elektronenemission durch additive Zusatzglieder nach Art des U-Gliedes in (2.12) zu berücksichtigen wäre. Darauf soll aber hier nicht eingegangen werden.

Besitzen die Primärimpulse eine Verteilung, welche gegeben wird durch

$$e_n = N \frac{\nu^n \exp(-\nu)}{n!} \quad \text{bzw.} \quad E(t) = N \exp\left[-\nu(1-t)\right], \qquad (4,16)$$

so wird die Verteilung der Endimpulse beschrieben durch

$$A(t) = N \exp\left(-\nu \frac{1-t}{1-\beta t}\right). \qquad (4,17)$$

Es gilt nun, diese Funktion in eine Potenzreihe nach t zu entwickeln, um so zu den a_n zu gelangen. Man kann diese Aufgabe vermittels komplexer Integration lösen durch

$$a_n = \frac{N}{2\pi i} \oint \frac{dt}{t^{n+1}} \exp\left(-\nu \frac{1-t}{1-\beta t}\right), \qquad (4,18)$$

wobei der Integrationsweg längs einer geschlossenen Kurve im positiven Sinn um den Nullpunkt $t = 0$ herumzuführen ist.

Wegen der Größe von $1/(1-\beta) = \varphi$ und der hier interessierenden n-Werte kann man zur angenäherten Integration von (4.18) die Sattelpunktmethode heranziehen. Stationäre Werte (Sättel) besitzt der Integrand bei den Extremen von $n \ln t + \nu(1-t)/(1-\beta t)$, also bei

$$t_s = \frac{1}{\beta}\left\{1 + \frac{\nu}{2n\beta\varphi} (+) \sqrt{\frac{\nu}{n\beta\varphi} + \left(\frac{\nu}{2n\beta\varphi}\right)^2}\right\}. \qquad (4,19)$$

Eine Diskussion der möglichen Integrationswege zeigt, daß von den beiden Werten von t_s hier nur der untere als Sattel in Frage kommt. Zieht man nun in (4.18) den Wert des Integranden im Sattelpunkt vor das Integral, entwickelt den Rest im Exponenten nach Potenzen von $t - t_s$, bricht diese Reihe nach dem ersten nicht verschwindenden Glied ab und integriert über t geradlinig von $t_s - i\infty$ bis $t_s + i\infty$, so findet man

$$a_n = \frac{\exp\left(-\nu \frac{1-t_s}{1-\beta t_s}\right)}{t_s^{n+1}} \frac{N}{\sqrt{2\pi\left[\frac{n}{t_s^2} - \frac{2\nu\beta}{\varphi(1-\beta t_s)^3}\right]}}. \qquad (4,20)$$

Führt man hier den Ausdruck (4.19) für t_s ein und berücksichtigt, daß in dem hier interessierenden Fall $\nu \ll n\beta\varphi$ und $\beta \approx 1$ ist, so erhält man nach einiger Umformung schließlich als Verteilungsfunktion

$$a_n = \frac{N}{\sqrt{4\pi n \frac{n\varphi}{\nu}}} \exp\left(-\frac{(\nu n - \nu\varphi)^2}{\varphi}\right). \qquad (4,21)$$

Diese Funktion stellt eine verzerrte Gauß-Verteilung dar, die von ihrem Mittelwert $\langle n \rangle = \nu\varphi$ nach der Seite der großen n langsamer abfällt als gegen die kleinen n. Als Streuungsmaß besitzt sie

die am einfachsten aus (4.17) ableitbare Größe

$$ {}^{(a)}\Delta n^2 = \nu\varphi(2\varphi - 1), \qquad (4,22) $$

welche erkennen läßt, in welcher Weise die zu verschiedenen ν-Werten gehörigen Verteilungskurven der Ausgangsimpulse mit zunehmendem ν zwar absolut immer breiter, im Relativmaßstab

$$ \sqrt{{}^{(a)}\overline{\Delta n^2}}\,/\,{}^{(a)}n = \sqrt{(2\varphi - 1)/\nu\varphi} $$

aber immer schmäler werden.

Zum Vergleich mit den Meßkurven z. B. von E. Fünfer, gewonnen mit Po-α-Strahlen bei einem Multiplier mit vorgeschaltetem Leuchtschirm, müßte man erst von der differentiellen Kurve (4.21) zur Integralkurve übergehen. Man erkennt, daß auch hier qualitative Übereinstimmung besteht. Doch zeigt auch hier der genaue Vergleich Abweichungen, indem die Fünferschen Meßkurven eine „Übergangsbreite" besitzen, die mit zunehmendem ${}^{(a)}\bar{n}$ immer kleiner zu werden scheint, während sie nach (4,22) immer breiter werden müßte.

Mit diesem Beispiel mögen die Betrachtungen über die Anwendungen der statistischen Vervielfachertheorie vorerst abgeschlossen werden. Die Auswertung experimentell bestimmter Verteilungskurven für die Endimpulse auf Grund der Formel (2.14) oder allenfalls der speziellen Beziehung (4.2) muß so lange zurückgestellt werden, bis hinreichend genaue und reproduzierbare Meßkurven vorliegen, die mit einem Vervielfacher bestimmt wurden, dessen Verteilung des Verstärkungsfaktors ebenfalls durch genaue Messungen bekannt ist.

Leitfähigkeitsprofil der Sperrschicht des Kupferoxydul-Gleichrichters nach H-F-Messungen und seine Gliederung in Raumladungszonen*

Von Georg Pfotzer

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre,
Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. 4a. 691—703 [1949]; eingegangen am 22. Dezember 1948)

Die Ergebnisse von Scheinwiderstandsmessungen am normalsperrenden Cu_2O-Gleichrichter werden in Abhängigkeit von der Frequenz bis 1 MHz dargestellt und als Unterlagen für eine Analyse des Leitfähigkeitsprofils in der Sperrschichtzone diskutiert. Bereits aus dem Frequenzgang des Phasenwinkeltangens geht eine deutliche Gliederung der Randschicht in drei Bereiche mit verschiedener mittlerer Zeitkonstante hervor. Darüber hinaus läßt sich aber auf Grund eines hier entwickelten Näherungsverfahrens direkt das Profil der Wechselstromleitfähigkeit ableiten. Die unipolar leitende Zone breitet sich mit zunehmender Sperrspannung örtlich aus und schrumpft in Flußrichtung wieder zusammen. Spannungsunabhängige Begrenzungen dieses Gebietes infolge der besonderen chemischen Struktur der Randschicht treten nicht in Erscheinung. Damit wird die Grundvorstellung der Schottkyschen Gleichrichtertheorie erneut in einprägsamer Weise bestätigt, daß die Unipolarität der Systeme Metall-Halbleiter durch stromgesteuerte Raumladungsverteilungen bedingt ist. Im Rahmen dieser Theorie kann der an das Mutterkupfer angrenzende Teil der Randschicht als Gebiet einer *Donatorenerschöpfung* (nach oben begrenzte Raumladungsdichte) gedeutet werden. Der anschließende Teil zeigt das Wechselstromverhalten eines *Reserregebietes* (steuerbare Raumladungsquellen), dessen Existenz bei Kupferoxydul damit erwiesen erscheint. Wider Erwarten endet die Reserveschicht nicht im quasineutralen Gebiet des Halbleiters, sondern in einem Raumladungsgebiet mit Erschöpfungscharakter. Nach einer neuen Hypothese von Schottky äußert sich hier ein Nebeneinander zweier Störstellenarten in der Randschicht.

Schottky und Deutschmann[1] haben erstmalig Scheinwiderstandsmessungen an Kupferoxydul-Gleichrichtern mit Erfolg herangezogen, um Aufschluß über die Dicke der sogenannten Sperrschicht bei Systemen Metall-Halbleiter zu erlangen. Sie fanden, daß sich der Gleichrichter bei konstant gehaltener Gleich-Vorspannung einer

[1] W. Schottky u. W. Deutschmann, Physik. Z. 30, 839 [1929].

* Fußnote siehe Seite 692.

die am einfachsten aus (4.17) ableitbare Größe

$$^{(a)}\Delta n^2 = \nu\varphi(2\varphi - 1), \qquad (4,22)$$

welche erkennen läßt, in welcher Weise die zu verschiedenen ν-Werten gehörigen Verteilungskurven der Ausgangsimpulse mit zunehmendem ν zwar absolut immer breiter, im Relativmaßstab

$$\sqrt{^{(a)}\overline{\Delta n^2}}/{}^{(a)}n = \sqrt{(2\varphi - 1)/\nu\varphi}$$

aber immer schmäler werden.

Zum Vergleich mit den Meßkurven z. B. von E. Fünfer, gewonnen mit Po-α-Strahlen bei einem Multiplier mit vorgeschaltetem Leuchtschirm, müßte man erst von der differentiellen Kurve (4.21) zur Integralkurve übergehen. Man erkennt, daß auch hier qualitative Übereinstimmung besteht. Doch zeigt auch hier der genaue Vergleich Abweichungen, indem die Fünferschen Meßkurven eine „Übergangsbreite" besitzen, die mit zunehmendem $^{(a)}\bar{n}$ immer kleiner zu werden scheint, während sie nach (4,22) immer breiter werden müßte.

Mit diesem Beispiel mögen die Betrachtungen über die Anwendungen der statistischen Vervielfachertheorie vorerst abgeschlossen werden. Die Auswertung experimentell bestimmter Verteilungskurven für die Endimpulse auf Grund der Formel (2.14) oder allenfalls der speziellen Beziehung (4.2) muß so lange zurückgestellt werden, bis hinreichend genaue und reproduzierbare Meßkurven vorliegen, die mit einem Vervielfacher bestimmt wurden, dessen Verteilung des Verstärkungsfaktors ebenfalls durch genaue Messungen bekannt ist.

Leitfähigkeitsprofil der Sperrschicht des Kupferoxydul-Gleichrichters nach H-F-Messungen und seine Gliederung in Raumladungszonen*

Von Georg Pfotzer

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre,
Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. 4a. 691—703 [1949]; eingegangen am 22. Dezember 1948)

Die Ergebnisse von Scheinwiderstandsmessungen am normalsperrenden Cu_2O-Gleichrichter werden in Abhängigkeit von der Frequenz bis 1 MHz dargestellt und als Unterlagen für eine Analyse des Leitfähigkeitsprofils in der Sperrschichtzone diskutiert. Bereits aus dem Frequenzgang des Phasenwinkeltangens geht eine deutliche Gliederung der Randschicht in drei Bereiche mit verschiedener mittlerer Zeitkonstante hervor. Darüber hinaus läßt sich aber auf Grund eines hier entwickelten Näherungsverfahrens direkt das Profil der Wechselstromleitfähigkeit ableiten. Die unipolar leitende Zone breitet sich mit zunehmender Sperrspannung örtlich aus und schrumpft in Flußrichtung wieder zusammen. Spannungsunabhängige Begrenzungen dieses Gebietes infolge der besonderen chemischen Struktur der Randschicht treten nicht in Erscheinung. Damit wird die Grundvorstellung der Schottkyschen Gleichrichtertheorie erneut in einprägsamer Weise bestätigt, daß die Unipolarität der Systeme Metall-Halbleiter durch stromgesteuerte Raumladungsverteilungen bedingt ist. Im Rahmen dieser Theorie kann der an das Mutterkupfer angrenzende Teil der Randschicht als Gebiet einer *Donatorenerschöpfung* (nach oben begrenzte Raumladungsdichte) gedeutet werden. Der anschließende Teil zeigt das Wechselstromverhalten eines *Reserregebietes* (steuerbare Raumladungsquellen), dessen Existenz bei Kupferoxydul damit erwiesen erscheint. Wider Erwarten endet die Reserveschicht nicht im quasineutralen Gebiet des Halbleiters, sondern in einem Raumladungsgebiet mit Erschöpfungscharakter. Nach einer neuen Hypothese von Schottky äußert sich hier ein Nebeneinander zweier Störstellenarten in der Randschicht.

Schottky und Deutschmann[1] haben erstmalig Scheinwiderstandsmessungen an Kupferoxydul-Gleichrichtern mit Erfolg herangezogen, um Aufschluß über die Dicke der sogenannten Sperrschicht bei Systemen Metall-Halbleiter zu erlangen. Sie fanden, daß sich der Gleichrichter bei konstant gehaltener Gleich-Vorspannung einer

[1] W. Schottky u. W. Deutschmann, Physik. Z. 30, 839 [1929].

* Fußnote siehe Seite 692.

kleinen überlagerten Wechselspannung gegenüber im Tonfrequenzgebiet wie eine Ersatzschaltung nach Abb. 1 verhält.

Hierbei ist R_p' ein von der Gleichspannungsbelastung stark abhängiger Widerstand, welcher im Sperrbereich etwa 100-mal größer ist als der nur geringfügig spannungsabhängige Vorwiderstand R_v. R_p' wurde als Widerstand der an das Mutterkupfer angrenzenden Randschicht gedeutet, in welcher der unipolare Leitungsmechanismus wirksam ist, R_v dagegen der restlichen, an die (sperrfreie) Gegenelektrode angrenzenden Kupferoxydulschicht zugeschrieben. Die Dicke der Sperrschicht l wurde aus der Parallelkapazität C_p' nach Gl. (1) berechnet, worin $\varepsilon = 12$ die Dielektrizitätskonstan-

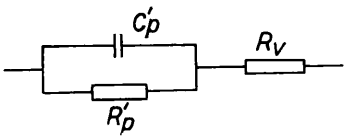


Abb. 1. Ersatzschaltung für den Kupferoxydul-Gleichrichter im Tonfrequenzgebiet nach Schottky und Deutschmann[1].

te des Kupferoxyduls und q die Fläche des Gleichrichters beedeutet:

$$l = \frac{\varepsilon q}{4\pi C_p'}. \qquad (1)$$

Die nach Gl. (1) ermittelte Größenordnung von l in Stärke von einigen 1000 Atomabständen und seine Zunahme mit wachsender Sperrspannung führten zu einer Kritik an der damals anerkannten „gap" (Spalt) oder Potentialberg-Vorstellung.** Danach sollte nämlich die Sperrschichtdicke unabhängig von der Spannung und nur etwa von der Größenordnung der Coulombschen Wirkungssphäre eines Atoms sein.

Im Gegensatz hierzu führte die moderne, von Schottky[2] aufgestellte Raumladungstheorie der Randschichtgleichrichter zu einer widerspruchsfreien Deutung der Meßergebnisse, die von A. Schmidt[3] 1941 auch für den Selengleichrichter grundsätzlich bestätigt wurden.

Ebenfalls im Jahre 1941 wurden nun vom Verf. im Rahmen einer technischen Aufgabe Scheinwiderstandsmessungen an Kupferoxydul-Gleichrichtern weit über das Tonfrequenzgebiet hinaus (bis 1 MHz) ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das einfache Ersatzschaltbild nach Abb. 1 oberhalb des Tonfrequenzgebietes beim Kupferoxydul-Gleichrichter nicht mehr ausreichend ist.

Dies gab den Anlaß zu einer eingehenden Bearbeitung der Messungen hinsichtlich ihres physikalischen Inhaltes. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse führten schließlich zu neuen Erkenntnissen über das Leitfähigkeitsprofil des Kupferoxydul-Gleichrichters, welche aus den eingangs erwähnten Tonfrequenzmessungen noch nicht erschlossen werden konnten.

Im folgenden werden nach kurzem Eingehen auf meßtechnische Besonderheiten zunächst die Meßergebnisse mitgeteilt. Hierauf wird eine Methode zur Analyse des Leitfähigkeitsprofils entwickelt und zum Schluß das Leitfähigkeitsprofil des Kupferoxydul-Gleichrichters dargestellt und diskutiert.

I. Messungen und Meßergebnisse

1. Definition des Scheinwiderstandes

Der bekannte nichtlineare Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bei Trockengleichrichtern gibt bei Wechselstrom-Messungen Anlaß zu Oberwellen. Es ist daher notwendig, eine genaue Definition der Meßgröße zu geben, wenn die Resultate mit anderen Messungen vergleichbar sein sollen.

Als Scheinwiderstand des Gleichrichters bezeichnen wir im folgenden denjenigen Wechselstromwiderstand bei konstanter Gleichspannungsbelastung E_g, welcher als Quotient einer kleinen

* Die der Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden 1941 im Zentrallaboratorium der Siemens und Halske A.G. ausgeführt und die Ergebnisse der Messungen in Form eines internen Aktenvermerkes niedergelegt. Die Analysenmethode wurde anschließend entwickelt, einige Schichtprofile wurden abgeleitet. Der Aktenvermerk sowie die handschriftlichen Aufzeichnungen zur Analyse gingen infolge der Kriegsereignisse verloren. Hrn. Prof. Schottky verdankt der Verf. schließlich die freundl. Überlassung eines Auszuges aus dem Aktenvermerk mit den Meßergebnissen und die Möglichkeit, das Material erneut zu bearbeiten.

** Über die historische Entwicklung und Klassifizierung der verschiedenen Grundvorstellungen sei vor allem auf die Arbeit W. Schottky, Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht und Spitzengleichrichter, Z. Physik **113**, 367 [1939], verwiesen.

[2a] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939], (Qualitative Darstellung). [2b] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **18**, 225 [1939], (Quantitative Darstellung). [2c] W. Schottky Z. Physik **118**, 539 [1941/42], (Vereinfachung und Erweiterung der Theorie).

[3] A. Schmidt, Z. Physik **117**, 754 [1941].

überlagerten Wechselspannung $U_0 \sin \omega t$ mit der Grundwelle des zugehörigen Wechselstromes $J_0 \sin(\omega t + \varphi)$ nach Betrag und Phase berechnet werden kann.

Dieser Quotient geht bei sehr kleinen Frequenzen in den differentiellen Widerstand $R_\sim = dE_g/dJ_g$ über, welcher aus der Gleichstromkennlinie $J_g = f(E_g)$ zu ermitteln ist.

2. Meßtechnisches

Der vorstehend definierte Scheinwiderstand wurde in der Brückenschaltung nach Abb. 2 gemessen, als geeignete Nachbildung wurde die Parallelschaltung R_p—C_p gewählt. Zur Verriegelung des Gleichstromkreises gegen den Wechselstromkreis und gleichzeitig als symmetrische Brückenwiderstände dienten die Kondensatoren C_1 und C_2. HG ist ein Hochfrequenzgenerator mit festen Frequenzstufen 1 : 3 von 1 kHz — 1 MHz. Die Filterung der Diagonalspannung erfolgte mit Hilfe des Bandfilters BF, welches jeweils nur für die Grundwelle durchlässig war, ihre weitere Verstärkung mit Umsetzung der Meßfrequenz in den Hörbereich durch den Überlagerungsempfänger ÜE. Der Schalter S_1 diente zur Umschaltung auf Kontrolle der Brückenspannung über den als Röhrenvoltmeter geeichten Empfänger. Als Brückenwechselspannung wurden mit Ausnahme der Messungen bei —4 und —6 V Vorbelastung 10 mV_{eff} eingestellt, was einer Spannungsamplitude von 5 mV_{eff} am Gleichrichter entsprach. Die Gleichspannungsbelastung erfolgte durch Einprägung des Stromes über einen Regelwiderstand R_r, welcher stets so groß gegen R_p gehalten wurde, daß er als Parallelwiderstand zum Gleichrichter nur eine Korrektur von etwa 1—2% erforderlich machte. Die Gleichspannung wurde vor und nach dem Brückenabgleich mit dem hochohmigen Voltmeter V kontrolliert, das Voltmeter während des Brückenabgleichs selbst jedoch abgeschaltet, um unnötige Korrekturen zu vermeiden. In Sperrichtung bietet die Messung bis etwa —4 V keine besonderen Schwierigkeiten. Oberhalb dieser Spannung macht sich jedoch ein starkes Widerstandsrauschen störend bemerkbar, so daß die Wechselspannungs-Amplitude bis zu 50 mV_{eff} erhöht werden mußte, um den Rauschpegel genügend zu übertreffen. In diesem Spannungsgebiet ist aber die Nichtlinearität des Widerstandes so gering, daß die in I, 1 definierte Meßgröße nicht verfälscht wird. Besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert die Messung des Scheinwiderstandes in Flußrichtung bei Gleichspannungen > 0,2 V. Die hier ermittelten Zeitkonstanten des Gleichrichterwiderstandes im Bereich einiger 10^{-9} sec sind von der Größenordnung der Phasenkorrekturen auch sorgfältig bifilar gewikkelter Widerstandsnormalien. Auch Zuleitungen und

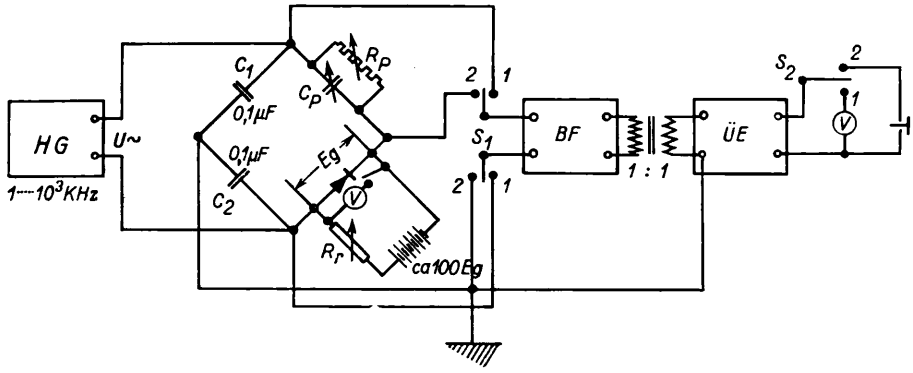


Abb. 2. Brückenschaltung zur Bestimmung des Scheinwiderstandes von Trockengleichrichtern in Abhängigkeit von der Gleich-Vorspannung und der Meßfrequenz. HG = Hochfrequenzgenerator, BF = Bandfilter, ÜE = Überlagerungsempfänger, E_g = Gleichvorspannung, $U_\sim$ = Wechselspannung, R_r = Regelwiderstand, C_p = Kapazitätsnormal, R_p = Widerstandsnormal.

Armatur des Gleichrichters machen sich bereits unangenehm bemerkbar. Der Armaturfehler wurde nun durch Fassung des Gleichrichters zwischen zwei kapazitätsarmen Blattfederkontakten klein gehalten, der Phasenfehler der Normalien durch Verwendung eigens für diesen Zweck hergestellter Schichtwiderstände. Der Einfluß der Zuleitungen wurde durch eine Differenzmessung eliminiert: An Stelle des Gleichrichters wurde zunächst ein bestimmter induktionsfreier Schichtwiderstand (in diesem kritischen Bereich von der Größe 10—100 Ohm) eingesetzt und die Brücke mit den üblichen Normalien abgeglichen. Hierauf wurde der Schichtwiderstand durch den Gleichrichter ersetzt, die Einstellung des Widerstandsnormals unverändert gelassen und der Abgleich nunmehr durch Einstellung des Gleichrichterwiderstandes auf den Festwert durch Variation der Gleichspannung und durch Nachstellen der Kapazität vorgenommen. Differenzkapazität, Größe des Festwiderstandes und die nunmehr abgelesene Abgleichspannung E_g ergaben dann das zusammengehörende Wertetripel.

Über die Meßgenauigkeit können den mir zur Verfügung stehenden Unterlagen leider keine präzisen Angaben mehr entnommen werden. Die Abgleichgenauigkeit in Sperrichtung läßt sich jedoch mit hinreichender Sicherheit auf etwa ± 0,5% beziffern. Zu-

leitungen und Gleichspannungskreis mögen die Genauigkeit jedoch schätzungsweise auf etwa ± 2% in Sperrichtung herabgesetzt haben. Die Sicherheit der Phasenbestimmung in Flußrichtung war dagegen wesentlich geringer, etwa abnehmend von ± 5% bei 50 mV auf etwa ± 30% bei Vorspannungen > 0,2 V. Der Absolutwert des Scheinwiderstandes konnte jedoch auch im Flußgebiet auf etwa ± 2% genau bestimmt werden. Diese Angaben beruhen auf vorsichtigen Schätzungen auf Grund der Normaliengliederung und der Manipulationen bei der Messung.

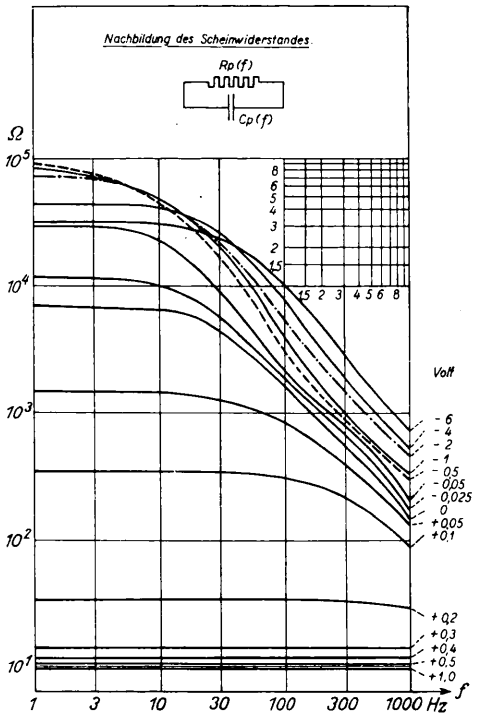


Abb. 3. Frequenzgang des Ohmschen Nachbildungswiderstandes $R_p(f)$ eines Kupferoxydul-Gleichrichters (Siemens Rel gl 28), gemessen mit $U \sim = 5$ mV. Scheibendurchmesser 7 mm, Temperatur 20° C.

3. Darstellung der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 3—6 dargestellt. Sie beziehen sich auf einen normalsperrenden Gleichrichter von Siemens und Halske der Type Rel gl 28a, Scheibengröße 7 mm ∅, mit mittlerer Lage der Gleichstromkennlinie im Toleranzbereich*. Meßtemperatur = 20° C. In Abb. 3 ist der unmittelbar gemessene Parallelwiderstand R_p (f) der Nachbildung in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Gleichspannungsbelastungen eingezeichnet. Seine Abnahme ist charakteristisch für den Schichtaufbau und zeigt, daß einzelne Teilwiderstände der Schicht mit zunehmender Frequenz offenbar kurzgeschlossen werden.

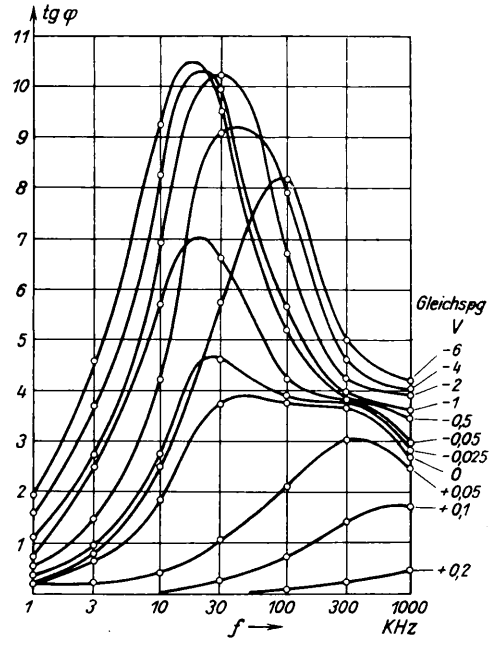


Abb. 4. Tangens des Phasenwinkels eines Kupferoxydul-Gleichrichters in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Gleichvorspannungen.

Abb. 4 enthält die Abhängigkeit des Phasenwinkeltangens von der Frequenz bei den verschiedenen Vorspannungen. Es ist:

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega R_p C_p \qquad (2)$$

(R_p und C_p als Nachbildungselemente der Meßschaltung nach Abb. 2, ω = Kreisfrequenz).

Mit obiger Beziehung läßt sich aus Abb. 4 die Nachbildungskapazität entnehmen. Abb. 5 ergänzt die Darstellung 4 im Flußgebiet und gibt gleichzeitig ein anschauliches Bild des Kapazitätsverlaufes bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der Gleichspannung. Aus diesen Darstellun-

* Die grundsätzliche Frequenzabhängigkeit des Scheinwiderstandes ist unabhängig von der Scheibengröße. Kapazitätswerte können praktisch flächenproportional umgerechnet werden, sofern man normal sperrende Gleichrichter unter sich vergleicht. Flächenproportionale Umrechnungen der Ohmschen Widerstände sind namentlich bei den kleinsten Typen (2 und 3 mm ∅) weniger zutreffend, da hier systematische Unterschiede infolge fertigungstechnisch bedingter Behandlungsvarianten möglich sind. Im Flußgebiet z. B. auch Beeinflussung der Widerstandsverhältnisse durch Änderung der Verhältnisse: Durchmesser der Gegenelektrode zu Scheibendurchmesser.

gen 3—6 kann der Scheinwiderstand für jede Frequenz berechnet werden. Es ist:

$$\Re(\omega) = \frac{R_p}{1+\mathrm{tg}^2\varphi} - j R_p \frac{\mathrm{tg}\,\varphi}{1+\mathrm{tg}^2\varphi} \cdot \qquad (3)$$

Im Gegensatz zu den Abb. 3—5, welche nur einzelne Elemente des Scheinwiderstandes als Unterlagen für numerische Auswertungen enthalten, ist Abb. 6 als Übersichtsblatt für das Kennlinienfeld des Kupferoxydul-Gleichrichters gedacht. Neben den Absolutwerten des Scheinwiderstandes

$$\Re_{s,\omega} = \sqrt{\Re^2_{\mathrm{real}} + \Re^2_{\mathrm{im}}} = \frac{R_p}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\varphi}}$$

mit den Zahlenwerten für $\mathrm{tg}\,\varphi$ ist auch der integrale Gleichstromwiderstand E_g/J_g in Abhängigkeit von der Gleichspannung eingetragen. Die Abb. 6 ist vor allem für die technische Anwendung des Gleichrichters von Interesse, da sie unmittelbar die Beeinflussung des Güteverhältnisses Sperrwiderstand/Flußwiderstand durch kapazitive Überbrückung der Sperrschicht bei verschiedenen Frequenzen verdeutlicht.

Als Randbemerkung sei hier ein kurzer Hinweis auf eine Anwendungsmöglichkeit der Trockengleichrichter eingeflochten, welche zwar in reichem Maße in der Fernmeldetechnik ausgenützt wird, weiteren Kreisen im allgemeinen aber doch weniger geläufig ist. Es ist die Anwendung der Gleichrichter in vielseitigen Kombinationen als spannungsgesteuerte Wechselstromwiderstände. Die Abb. 5 und 6 stellen diese Eigenschaft des Gleichrichters heraus. Bei Frequenzen um 1 kHz z. B. ändert sich der Absolutwert des Scheinwiderstandes um 4 Zehnerpotenzen, wenn die Steuerspannung im Bereich von +0,5 bis −0,5 V variiert. Gleichzeitig mit der Änderung des Absolutwertes treten Phasendrehungen auf. Im Flußgebiet ist der Scheinwiderstand praktisch reell, in Sperrrichtung dagegen vorwiegend kapazitiv imaginär. Der Gleichrichter stellt somit in Sperrrichtung praktisch eine (allerdings verlustreiche) Kapazität dar, welche durch eine Spannung steuerbar ist*.

II. Diskussion der Meßergebnisse, Schichtenfolge

Anknüpfend an die Arbeit von Schottky und Deutschmann[1] haben wir in Abb. 7a und b als Beispiel für alle anderen Meßfolgen den Scheinwiderstand des Gleichrichters bei der Vorspannung 0 für verschiedene Frequenzen in die komplexe Ebene eingezeichnet. In 7a sind die Koordinaten linear, in 7b mit Rücksicht auf das Gebiet hoher Frequenzen logarithmisch geteilt (Parallele unter 135°, $\mathrm{tg}\,\varphi = \mathrm{konst.}$). Real- und Imaginärteil berechnen sich an Hand der Werte aus den Abb. 3 und 4 durch die Gln. (2) und (3).

Dem einfachen Ersatzschaltbild nach Abb. 1, dessen Gültigkeit bei niederen Frequenzen Schottky und Deutschmann[1] nachgewiesen haben, entspricht der durch die Punkte 0, 1 und 3 kHz gezogene Halbkreis (Abb. 7a), welcher, in der logarithmischen Darstellung abgebildet, die Kurve $\Re + R_v$ ergibt. (Die Basis des Halbkreises ist bekanntlich gleich dem Parallelwiderstand R_p' nach Abb. 1, und der Abschnitt auf der reellen Achse

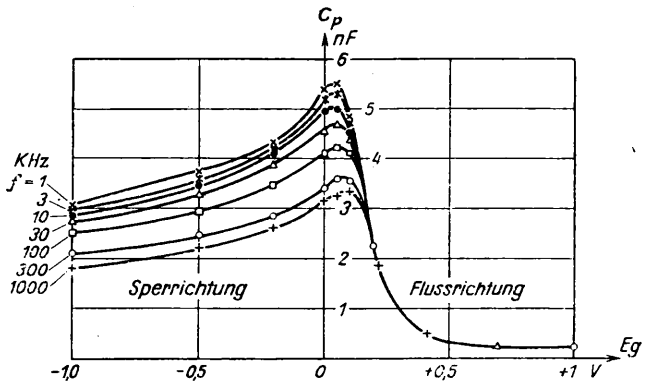


Abb. 5. Parallelkapazität eines Kupferoxydul-Gleichrichters (7 mm ∅) in Abhängigkeit von der Gleichspannung bei verschiedenen Frequenzen.

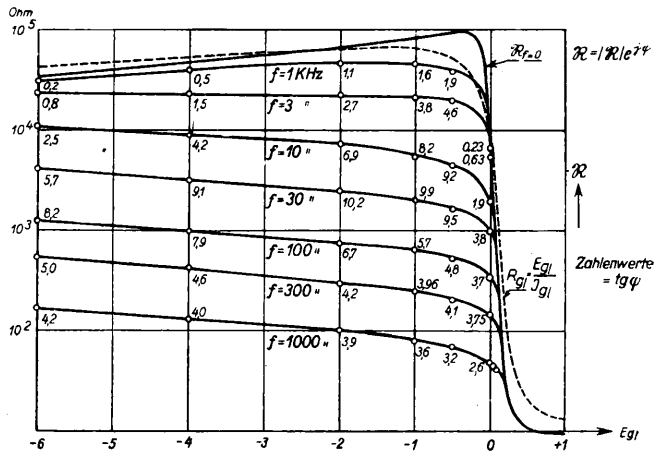


Abb. 6. Gleichstromkennlinie des Widerstandes eines 7 mm Kupferoxydul-Gleichrichters und Kennlinien des differentiellen Widerstandes in Abhängigkeit von der Frequenz.

* Vgl. hierzu die kürzlich erschienenen Blätter im Arch. techn. Mess.: Fremdgesteuerte Meßgleichrichter von W. Geyger (ATM Z 52 — 7, Z 52 — 8, Oktober 1948).

zwischen Ursprung und Halbkreis gleich R_v.) Aus den beiden Darstellungen, besonders evident aber aus Abb. 7b, geht nun hervor, daß das Ersatzschaltbild in diesem Falle bereits bei Frequenzen über 10 kHz versagt: die Meßpunkte liegen weitab von der zugehörigen Ortskurve $(\mathfrak{H} + R_v)$.

Trotzdem kann es aber, wie sich gleich zeigen wird, mit Vorteil zu einer rohen Klassifizierung einzelner Schichtabschnitte des Kupferoxyduls

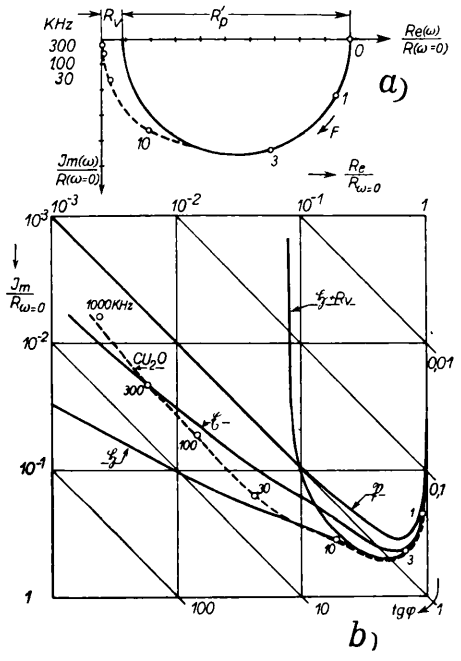


Abb. 7. Scheinwiderstandsdiagramm eines Kupferoxydul-Gleichrichters ohne Gleichspannungsbelastung (Meßpunkte) zum Vergleich mit Ortskurven des Scheinwiderstandes verschiedener Ersatzschaltungen. a) Linearer Maßstab, b) bilogarithmische Teilung. Erläuterungen im Text.

herangezogen werden. Insbesondere bietet uns die Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkeltangens einer solchen Schaltung eine bequeme Möglichkeit hierzu. Diese läßt sich durch folgende Beziehung darstellen:

$$\operatorname{tg}\varphi = 2\operatorname{tg}\varphi_{\max}\frac{f/f_m}{1+(f/f_m)^2}\,. \qquad (4\,a)$$

wo

$$\operatorname{tg}\varphi_{\max} = \frac{R - R_v}{2\sqrt{R\,R_v}} \qquad (4\,b)$$

und

$$f_m = \frac{1}{2\pi\tau'_p}\sqrt{\frac{R}{R_v}}\,, \qquad (4\,c)$$

mit $R = R'_p + R_v = \Re_{\omega=0}$

und der Zeitkonstante $\tau'_p = \omega R'_p C'_p$

ist. (Die Bezeichnungen entsprechen sinngemäß Abb. 1). Wie aus Gl. (4a) unmittelbar hervorgeht, durchläuft $\operatorname{tg}\varphi$ ein Maximum bei einer charakteristischen Frequenz $f = f_m$. Trägt man nun $\operatorname{tg}\varphi$ in linearem Maßstab über dem Logarithmus der Frequenz auf, so erhält man eine für unsere Zwecke geeignete Darstellung in Form einer Glockenkurve mit der Symmetrieachse $f = f_m$. In der Tat entsprechen die gemessenen $\operatorname{tg}\varphi$-Werte (Abb. 4) anfangs einem solchen Verlauf. Die Symmetrie verschwindet jedoch bei höheren Frequenzen in einer Weise, die auf Überlagerung einer zweiten, etwas niedrigeren Glockenkurve hinweist. In erster Näherung wird man also den $\operatorname{tg}\varphi$-Verlauf durch Superposition geeigneter Glockenkurven darstellen können.

Verfolgen wir die Kurvenform, bei 0,2 V beginnend, mit abnehmender Flußspannung über 0 bis zu hohen Sperrspannungen:

Der aufsteigende Ast bei + 0.2 V weist auf eine Schicht hin, die zwischen 100 und 1000 kHz schwach durch Verschiebungsströme überbrückt wird. Bei + 0,1 V zeigt sich bereits bei 1 MHz die Andeutung eines Maximums, welches nach kleineren Frequenzen verschoben bei 50 mV voll ausgeprägt ist. Nach Gl. (4a) manifestiert sich hierin eine Aufteilung der Schicht in zwei Bereiche mit verschiedener, mittlerer Zeitkonstante. Bei der Vorspannung + 50 mV ist also eine neue Schicht mit größerer Zeitkonstante zusätzlich aufgebaut worden. Von 0 V an in Richtung wachsender Sperrspannung (— Zeichen) entwickelt sich schließlich das dominierende Tonfrequenzmaximum, welches einen extremen Schnitt im Schichtaufbau anzeigt. Da die Unterlagerung des zweiten Maximums auch hier überall angedeutet ist, ergibt sich der zwingende Schluß, daß die anderen Schichten, zwar auch etwas verstärkt, aber grundsätzlich ihrer Struktur nach unverändert neben der Hauptschicht vorhanden sind. Diese beiden Schichten erscheinen im Tonfrequenzgebiet noch als Vorwiderstand nach der Ersatzschaltung (Abb. 1). Dieser ist jedoch tatsächlich bei der charakteristischen Frequenz des Maximums f_m auch schon frequenzabhängig, was man leicht nachweist, wenn man R_v einmal aus den Daten des Maximums nach Gl. (4b) und gleichzeitig aus zwei aufeinanderfolgenden Werten des Schein-

widerstandes bei den ersten beiden Meßfrequenzen bestimmt. Die Größe des Vorwiderstandes hat bereits bei f_m um etwa den Faktor 10 abgenommen. Eine Abtrennung der Einzelschichten kann also nur bei Berücksichtigung des ganzen Frequenzganges vorgenommen werden, worauf hier im Hinblick auf die folgende Behandlung der Probleme kurz hingewiesen sei.

Als summarisches Ergebnis haben wir hier die Existenz von mindestens 3 Schichtfolgen mit verschiedener mittlerer Zeitkonstante nachgewiesen. Diese werden mit abnehmender Sperrspannung und weiter in Richtung zunehmender Flußspannung nacheinander abgebaut.

III. Entwicklung des Analysenverfahrens

1. Grundgleichung

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, durch eine eingehende Analyse der Frequenzabhängigkeit des Scheinwiderstandes zu detaillierteren Aussagen über den Aufbau der Randschicht zu gelangen. Ausgangspunkt unserer Überlegungen war folgende Grundidee:

Die verschiedenen Zeitkonstanten, welche wir aus den drei Teilabschnitten der $\operatorname{tg}\varphi$-Kurven herauslesen können, sind nur als Mittelwerte einer kontinuierlichen Verteilung aufzufassen. Falls es gelingt, diese Verteilung genauer zu bestimmen, läßt sich daraus auch die Verteilung der Leitfähigkeit ableiten, wenn die Dielektrizitätskonstante (DK) durch das Auftreten von Störstellen nicht beeinflußt wird. Dies kann jedoch unbedenklich vorausgesetzt werden, da die DK durch die Resultate der Dipolmomente *aller* Atome bestimmt ist und Fehlordnungen der relativen Häufigkeit 10^{-6} praktisch nicht zur Geltung kommen dürften.

Wir denken uns nun die Kupferoxydulschicht parallel zu den Metallelektroden in einzelne Scheiben derart zerlegt, daß die Leitfähigkeit innerhalb einer Teilschicht in einem Bereich zwischen $\varkappa$ und $\varkappa + \Delta\varkappa$ abgegrenzt wird. Die Dicke Δx einer solchen Schicht ist dann ein Maß für den Einfluß des Bereiches mit der Leitfähigkeit $\varkappa$ auf den Gesamtwiderstand und kann bei geeigneter Wahl der Maßeinheit zu einer Verteilungsfunktion $f(\varkappa)$ durch

$$\Delta x = f(\varkappa)\,\Delta\varkappa \tag{5a}$$

in Beziehung gesetzt werden.

Der Schichtdicke Δx ist nun eine Teilkapazität

$$\Delta C = \frac{\varepsilon}{4\pi\,\Delta x} = \frac{\varepsilon}{4\pi f(\varkappa)\,\Delta\varkappa}$$

und ein Ohmscher Teilwiderstand

$$\Delta R = \frac{\Delta x}{\varkappa} = \frac{f(\varkappa)\,\Delta\varkappa}{\varkappa}$$

zuzuordnen (alle Werte beziehen sich auf die Flächeneinheit). Die Kapazität ist dem Widerstand parallel geschaltet, so daß als komplexer Leitwert

$$\mathfrak{g}(\varkappa,\omega) = \frac{\varkappa}{f(\varkappa)\,\Delta\varkappa} + j\,\frac{\omega\,\varepsilon}{4\pi f(\varkappa)\,\Delta\varkappa}$$

resultiert und als Scheinwiderstand:

$$\Delta\mathfrak{R}(\omega,\varkappa) = \frac{1}{\varkappa + j\,\omega\,\varepsilon/4\pi}\,f(\varkappa)\,\Delta\varkappa\,.$$

Der Scheinwiderstand der ganzen Oxydulschicht ergibt sich dann als Summe der Widerstände aller

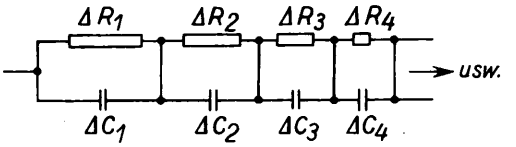


Abb. 8. Ersatzschaltbild für Schichten mit ortsabhängiger Leitfähigkeit.

Teilschichten. Er entspricht der Ersatzschaltung durch einen Kettenleiter nach Abb. 8.

Bei genügend feiner Unterteilung der Schicht können wir schließlich auch den Grenzübergang $\Delta\varkappa \to 0$ vollziehen und an Stelle der Summe sofort das Integral der Gl. (6a) anschreiben. Es ist:

$$\mathfrak{R}[\omega, f(\varkappa)] = \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} \frac{1}{\varkappa + j\,\omega\,\varepsilon/4\pi}\,f(\varkappa)\,d\varkappa\,. \tag{6a}$$

Liegt nun eine gemessene Frequenzkurve $\mathfrak{R}(\omega)$ vor, so läßt sich $f(\varkappa)$ durch Auflösung der Integralgleichung (6a) unter gewissen Voraussetzungen bestimmen, auf die wir nun etwas näher eingehen müssen.

Denken wir uns zunächst den Scheinwiderstand einer Schichtfolge mit örtlich variierendem $\varkappa$ bei so kleinen Frequenzen gemessen, daß der Verschiebungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom in allen Schichten noch nicht ins Gewicht fällt, dann erlaubt diese Messung lediglich die Bestimmung eines Mittelwertes von $\varkappa$ über die ganze Schicht.

Steigert man die Frequenz, so wird der Verschiebungsstrom bei den kleinsten $\varkappa$-Werten der Schicht allmählich merklich, der Scheinwiderstand beginnt in solcher Weise abzunehmen, daß eine Unterteilung der Schicht in Bereiche mit kapazitiver Überbrückung und frequenzunabhängige Bereiche möglich ist. Diese Klassifizierung entspricht bereits dem Ersatzschaltbild nach Abb. 1, wonach man ein mittleres $\varkappa$ für den Bereich mit der Kapazitätslänge l und einen hiervon abweichenden Mittelwert für den Restteil der Schicht angeben kann. Bei noch weiterer Steigerung der Frequenz werden schließlich einige Schichten total kurz geschlossen. Die Abnahme des Parallelwiderstandes der Nachbildung nach Abb. 3 mit der Frequenz gibt, worauf wir in Abschnitt I, 3 schon kurz hingewiesen haben, ein anschauliches Bild dieser sukzessiven totalen Kurzschlüsse. Die Ausbreitung der erst unvollkommenen kapazitiven Überbrükkung wirkt sich dagegen in der Abnahme der Nachbildungskapazität aus (Abb. 5; zunehmender Abstand der Kondensatorbelegungen).

Man hat somit bei jeder Frequenz drei Gebiete der Häufigkeitsverteilung von $\varkappa$ zu unterscheiden:

1. Ein Gebiet, das wegen kapazitiver Kurzschlüsse überhaupt keinen Beitrag mehr zur reellen Komponente des Scheinwiderstandes gibt.
2. ein Leitfähigkeitsintervall, in welchem der Verschiebungsstrom etwa gleich groß ist wie der Leitungsstrom, und
3. Schichtanteile, in welchen der Leitungsstrom überwiegt, deren Scheinwiderstand also noch frequenzunabhängig ist.

Die Aufgabe der Transformation des ω-$\Re(\omega)$-Profils in ein $\varkappa$-$f(\varkappa)$-Profil besteht nun in der Abgrenzung solcher Leitfähigkeitsintervalle für jede Frequenz.

Die exakte Lösung der Integralgleichung (6a) erschöpft automatisch die Möglichkeiten differentieller Aussagen über die vorliegende $\varkappa$-Verteilung innerhalb des Frequenzintervalls, in welchem der Gang des Scheinwiderstandes ermittelt wurde. Die Aussage über das Gewicht eines Bereiches mit bestimmtem $\varkappa$ ist um so genauer, je vollständiger der Kurzschluß für die vorgelagerten Schichten bereits vollzogen ist. Das Verhältnis des Verschiebungsstromes $U_{\sim} \omega \varepsilon / 4\pi \Delta x$ zum Leitungsstrom $U_{\sim} \varkappa / \Delta x$ erscheint somit als Maß für die Zuverlässigkeit der Lösung. Für eine noch so rohe Aussage wird man mindestens

$$\omega \varepsilon / 4\pi \varkappa \gtrsim 1 \tag{7}$$

fordern müssen. Das bedeutet aber, daß wir mit $\varepsilon \sim 12$ für Cu_2O und $\omega = 2\pi \cdot 10^6$ sec^{-1}, entsprechend unserer größten Meßfrequenz, ein einigermaßen zutreffendes Bild der Leitfähigkeitsverteilung nur bis $\varkappa = 6 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} erwarten dürfen. Der Restwiderstand jenseits dieses Grenzwertes erscheint bei der Frequenzanalyse als ungegliederter, frequenzunabhängiger Vorwiderstand, unabhängig von der oberen Begrenzung des Integrals. Für die Rechnung kann daher ohne weiteres auch $\varkappa = \infty$ zugelassen werden, sofern nur das Integral mit der Verteilungsfunktion $f(\varkappa)$, welche dem Frequenzgang bis 1 MHz entspricht, für $\varkappa = \infty$ konvergiert. Der Vorwiderstand kann so in das Integral mit einbezogen werden, was für die numerische Auswertung bequem ist. Wir haben uns nur beim Endresultat daran zu erinnern, daß der Extrapolation $f(\varkappa)$ über die Frequenzschranke hinaus keine physikalische Realität zu entsprechen braucht.

Was wir nun weiter anstreben, ist eine örtliche Zuordnung der $\varkappa$-Werte. Eine solche ist aber nur dann möglich, wenn $\varkappa(x)$ eine eindeutige Funktion der Entfernung vom Rand ist. Alle Erfahrungen sprechen nun dafür, daß die Leitfähigkeit innerhalb der Kupferoxydulschicht von hohen Werten an der Gegenelektrode monoton auf die niederen Werte an der Mutterkupferseite abfällt. Wir können daher die Gl. (6a) in die Form

$$\Re(\omega) = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\varkappa(x) + j\omega\varepsilon/4\pi} \, dx \tag{6b}$$

umschreiben, da unter obiger Voraussetzung auch

$$\lim_{\Delta\varkappa \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta \varkappa} = \frac{dx}{d\varkappa} = f(\varkappa) \tag{5b}$$

erlaubt ist.

2. Näherungsweise Lösung der Grundgleichung

a) Vorbemerkungen. Die Lösung der Integralgleichung (6b) läßt sich nun nicht in geschlossener Form darstellen, weil $\Re(\omega)$ nur als empirisch bestimmter Verlauf vorliegt. Wir werden daher den wahren $\varkappa$-x-Verlauf stückweise durch geeignete Näherungen darstellen, deren

Scheinwiderstand durch Integration der Gl. (6a) bzw. (6b) berechnet werden kann. Durch Vergleich mit dem gemessenen Frequenzgang lassen sich dann die erforderlichen Konstanten ermitteln. Für die Auswahl der Näherungsfunktion gibt es außer bestimmten physikalischen Fragestellungen und der Ökonomie der numerischen Auswertung keine besonderen Einschränkungen.

Physikalisch waren für uns neben der Abtrennung homogener Bereiche (Bahnwiderstand, Erschöpfungsrandschicht, worauf wir w. u. ausführlich eingehen) besonders Schichten mit exponentiellem bzw. linearem Gefälle der Leitfähigkeit von Interesse. Ein exponentielles, örtlich festliegendes Gefälle wurde nämlich von F. Waibel[4a] an verhältnismäßig dicken Kupferoxydulschichten mit schwacher Unipolarität durch schrittweises Abätzen von Teilschichten nachgewiesen. Es war daher naheliegend, beim technischen Gleichrichter mit großer Richtwirkung einem solchen, entsprechend steileren, auf enge Bereiche konzentrierten Gefälle nachzuspüren. Ein lineares Gefälle ($\varkappa \sim x^2$) dagegen ist nach der Schottkyschen Theorie für eine besondere Art von Raumladungszonen charakteristisch. Unmittelbare physikalische Beweiskraft kommt speziellen Näherungsfunktionen allerdings nur dann zu, wenn die Abhängigkeit des Scheinwiderstandes von der Frequenz durch eine einzige Funktion beschrieben werden kann. Der folgende Vergleich der Frequenzabhängigkeit der Scheinwiderstände einer „homogenen", einer „parabolischen" und einer „exponentiellen" Schicht mit einem gemessenen Verlauf wird uns allerdings zeigen, daß das Schichtprofil keinem dieser einfachen Typenfälle für sich allein entspricht, sondern zusammengesetzter Natur sein muß.

Bevor wir nun den Frequenzgang der einzelnen Näherungswiderstände angeben, sei noch darauf verwiesen, daß wir für die Exponential- und die Parabelschicht zunächst beliebig hohe Leitfähigkeiten zulassen wollen. Die Integrale konvergieren für $\varkappa_2 \to \infty$ und führen so auf den charakteristischen Frequenzgang der betr. Elementarfunktion, sobald mit steigender Frequenz $\omega\varepsilon/4\pi\varkappa_1 > 1$ geworden ist. Widerstände zweiseitig begrenzter Bereiche sind darstellbar durch die Differenz zweier Elementarfunktionen mit Parametern (Eigenwerten), welche von der Begrenzung des Bereiches abhängen. Also:

$$\Re(\omega) = \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} = \int_{\varkappa_1}^{\infty} - \int_{\varkappa_2}^{\infty}.$$

Ersichtlich nähert sich $\Re(\omega)$ mehr und mehr dem Frequenzgang einer zweiseitig begrenzten homogenen Schicht, je flacher das Leitfähigkeitsgefälle ist und je näher die Grenzen zusammenrücken. Der charakteristische Frequenzgang eines bestimmten Gefälles wird somit immer durch die stets vorhandene Begrenzung mehr oder weniger gestört. Dies ist auch der Grund, weshalb sich nur extrem starke Gefälle der Leitfähigkeit durch HF-Messungen erschließen lassen.

b) Elementarfunktionen. *Homogene Schicht.* Der Grenzfall konstanter Leitfähigkeit innerhalb einer Schicht der Dicke d entspricht der Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes $R = d/\varkappa$ mit einer Kapazität $C = \varepsilon/4\pi d$, wenn wir alle Größen auf die Flächeneinheit beziehen. Wir haben hier nur Gl. (3) in geeigneter Weise umzuformen und vermerken, daß nunmehr R_p und C_p als frequenzunabhängige Konstante zu behandeln sind. Mit $R_p C_p = \tau = \varepsilon/4\pi\varkappa$ und $\omega\tau = \Omega$ erhält man die unserem weiteren Vorgehen angepaßte Form:

$$\Re_H(\Omega) = \frac{d}{\varkappa}\left(\frac{1}{1+\Omega^2} - j\,\frac{\Omega}{1+\Omega^2}\right). \qquad (8)$$

Hierbei bedeuten τ die Zeitkonstante der Schicht, ε die DK des Materials, ω die Kreisfrequenz und Ω ein dimensionsloses, in Einheiten der reziproken Zeitkonstante ausgedrücktes Frequenzmaß, welches in diesem speziellen Falle mit dem $\operatorname{tg}\varphi$ identisch ist. Bezeichnen wir den Klammerausdruck mit $\mathfrak{H}_\varkappa$, so ist dieser Ausdruck als *Elementarfunktion* des Scheinwiderstandes einer homogenen Schicht mit dem Eigenwert $\tau = \varepsilon/4\pi\varkappa$ aufzufassen, welche, mit einem Gewichtsfaktor $d/\varkappa$ multipliziert, den Gesamtwiderstand ergibt.

Exponentialschicht. Die Elementarfunktion einer Schicht mit exponentieller Zunahme der Leitfähigkeit nach Gl. (9)

$$\varkappa(x) = \varkappa_a e^{ax} \qquad (9)$$

berechnen wir durch Integration der Grundgleichung in der Form (6a). Man hat dann nur mit Berücksichtigung von (9) und (5b)

[4a] F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **15**, 75 [1936]; [4b] Z. techn. Physik **11**, 366 [1935].

$$f(z) = \frac{dx}{dz} = \frac{1}{a\varkappa}$$

und als Grenzen des Integrals $\varkappa = \varkappa_a$ bzw. $\varkappa = \infty$ einzusetzen und erhält unter Weglassung der Zwischenrechnung

$$\Re_e(\Omega_a) = \frac{1}{a\varkappa_a}\left\{\frac{\operatorname{arc\,tg}\Omega_a}{\Omega_a} - j\,\frac{\ln(1+\Omega_a^2)}{2\,\Omega_a}\right\}. \quad (10)$$

Ω_a ist wieder auf Einheiten einer reziproken Zeitkonstante bezogen, hier aber derjenigen, welche der Anfangsleitfähigkeit $\varkappa_a$ der Schicht entspricht. Bezeichnen wir analog unserem Vorgehen im vorigen Abschnitt den Klammerausdruck als Elementarfunktion der Exponentialschicht mit $\mathfrak{E}_{\varkappa_a}$, so ist ihr Eigenwert durch die Anfangsleitfähigkeit der Halbraumschicht mit $\tau_a = \frac{\varepsilon}{4\pi\varkappa_a}$ und der Gewichtsfaktor durch den Exponenten a und $\varkappa_a$ festgelegt mit $1/a\varkappa_a$ als Gesamtwiderstand der Schicht bei $\omega = 0$.

Parabelschicht. In gleicher Weise ergibt sich die Elementarfunktion $\mathfrak{P}$ für die Schmiegungsparabel indem man

$$\varkappa(x) = \varkappa_a\left(\frac{x+b}{b}\right)^2 \quad (11)$$

setzt.

Die Normierung ist so getroffen, daß für $x = 0$; $\varkappa = \varkappa_a$, also gleich dem Anfangswert des Schichtabschnittes ist. Die Integration ergibt für den Halbraum $\varkappa = \varkappa_a$ bis $\varkappa = \infty$

$$\Re_p(\Omega_a) = \frac{b}{\varkappa_a}\frac{1}{2\sqrt{2\,\Omega_a}}\left\{w_1 + w_2 - j(w_1 - w_2)\right\}, \quad (12a)$$

$$w_1 = \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{2\,\Omega_a}{1-\Omega_a}}, \quad (12b)$$

$$w_2 = \frac{1}{2}\ln\frac{1+(\sqrt{2\,\Omega_a}+1)^2}{1+(\sqrt{2\,\Omega_a}-1)^2}. \quad (12c)$$

Die Elementarfunktion der Parabelschicht ist somit

$$\mathfrak{P}_{\varkappa_a} = \Re_p(\Omega_a)\,\frac{\varkappa_a}{b}. \quad (12d)$$

mit gleicher Bedeutung der Eigenwerte wie bei der Exponentialschicht.

c) Vergleich der Frequenzabhängigkeit des Scheinwiderstandes einer $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{P}$-Schicht mit einem gemessenen Scheinwiderstand bei $E_g = 0$.

Die charakteristischen Unterschiede der drei Elementarfunktionen ergeben sich am deutlichsten aus dem Gang des Phasenwinkels mit der Frequenz. Bei kleinen Frequenzen steigt der $\operatorname{tg}\varphi$ zunächst bei allen Funktionen mit Ω an. Dieser Gang bleibt jedoch nur bei der $\mathfrak{H}$-Schicht für alle Frequenzen erhalten. Bei der $\mathfrak{E}$-Schicht dagegen

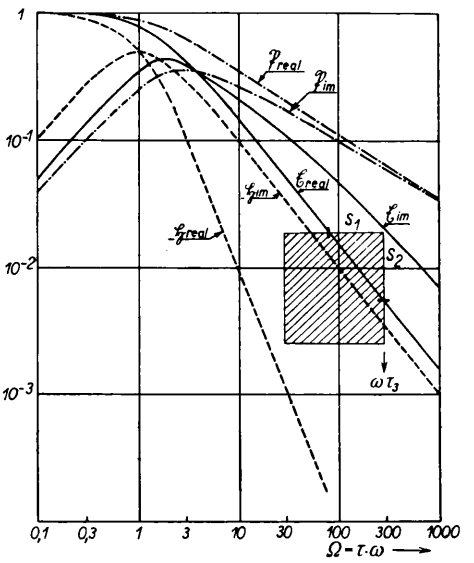


Abb. 9. Reelle und imaginäre Anteile der Elementarfunktionen des Scheinwiderstandes einer Schicht mit der Leitfähigkeit $\varkappa = \text{konst.}$ (homogene Schicht) $\mathfrak{H}$, bzw. $\varkappa \sim (x+b)^2$ (Parabelschicht) $\mathfrak{P}$, bzw. $\varkappa \sim e^{ax}$ (Exponentialschicht) $\mathfrak{E}$. Weitere Erläuterungen im Text.

wird mit $\Omega \gg 1$ ein asymptotischer Gang mit $\ln\Omega$ erreicht, bei der $\mathfrak{P}$-Schicht schließlich ein so langsames Anwachsen, daß $\operatorname{tg}\varphi = 1$ angestrebt wird. Die Abnahme der reellen Teile als Maß für den sukzessiven Kurzschluß der Teilschichten mit der Frequenz erfolgt bei der $\mathfrak{H}$-Schicht für $\Omega \gg 1$ mit $1/\Omega^2$, bei der $\mathfrak{E}$-Schicht mit $1/\Omega$ und schließlich bei der $\mathfrak{P}$-Schicht mit $1/\sqrt{\Omega}$. Diese Verhältnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Je nach der vorliegenden Verteilung von $\varkappa$ wird man den Gang des Scheinwiderstandes stückweise mehr mit der einen oder anderen Funktion beschreiben können. Als Beispiel für einen typischen Verlauf des gemessenen Scheinwiderstandes zwischen diesen Elementarfunktionen können wir nochmals Abb. 7b heranziehen. Hier sind außer

den Meßpunkten* für den Scheinwiderstand bei $E_g = 0$ auch die Ortskurven der drei Elementarfunktionen eingezeichnet. Der Vergleich zeigt, daß die Meßwerte zu keiner Ortskurve genau, besser aber zu der $\mathfrak{H}$- und $\mathfrak{E}$-, als zur $\mathfrak{P}$-Funktion passen, und daß wir offensichtlich mit einer gröberen Intervallteilung bei Bevorzugung der ersteren auskommen werden.

Mit dieser Festlegung auf die $\mathfrak{H}$- und $\mathfrak{E}$-Schicht reduziert sich die tatsächliche Arbeit bei der Auswertung auf die Aufgabe, die Einteilung der Schicht in Leitfähigkeitsintervalle dem vorliegenden Frequenzgang möglichst zwanglos anzupassen.

IV. Bestimmung der Konstanten

Wir haben nun bereits in Abschn. II eine rohe Unterteilung der Schicht in drei frequenzabhängige Bereiche vornehmen können. Die anfängliche Abnahme des Scheinwiderstandes mit der Frequenz entspricht ganz klar einer homogenen Schicht, deren Einfluß bei kleinen Frequenzen weitaus überwiegt. Die beiden folgenden Abschnitte, bei kleinen Frequenzen durch den vorerst frequenzunabhängigen Vorwiderstand R_v nach Abb. 1 repräsentiert, werden wir als Teile von Exponentialschichten auffassen und ihren Scheinwiderstand durch zwei Elementarfunktionen $\mathfrak{E}_{1,2}$ und $\mathfrak{E}_3$ darstellen, deren Exponenten $a_{1,3}$ und a_3 zu bestimmen sind. Die Mittelschicht erstreckt sich vom Leitwert $\varkappa_{1,2}$ der homogenen Schicht bis zum Leitwert $\varkappa_3$, bei welchem die dritte Schicht beginnt. Wir werden daher von der Elementarfunktion $\mathfrak{E}_{1,2}$ denjenigen Teil abzuziehen haben, welcher jenseits $\varkappa_3$ liegt, das ist aber die Elementarfunktion $\mathfrak{E}_3$ mit dem Exponenten $a_{1,3}$. Auf Grund dieser Überlegungen gelangen wir nun zu folgendem Gleichungssystem für die Schichtkonstanten. Der Scheinwiderstand bei einer bestimmten Frequenz f_i ist die Summe der Scheinwiderstände aller Teilschichten. Diese ist daher dem tatsächlich gemessenen Wert $\Re(f_i)$ gleichzusetzen.

$$\Re(f_i) = \frac{d_1}{\varkappa_{1,2}}\mathfrak{H}_1(f_i) + \frac{1}{a_{1,3}\varkappa_{1,2}}\mathfrak{E}_{1,2}(f_i) \qquad (13\,a)$$
$$- \frac{1}{a_{1,3}\varkappa_3}\mathfrak{E}_3(f_i) + \frac{1}{a_3\varkappa_3}\mathfrak{E}_3(f_i).$$

* Die Bedeutung der gestrichelten Kurve in Abb. 7b s. Abschn. IV.

oder mit Zusammenfassung der Elementarfunktionen und der Konstanten:

$$\Re(f_i) = A\,\mathfrak{H}_1(f_i) + B\,\mathfrak{E}_{1,2}(f_i) + C\,\mathfrak{E}_3(f_i), \qquad (13\,b)$$

wo

$$A = d_1/\varkappa_{1,2}, \quad B = 1/a_{1,3}\varkappa_{1,2},$$
$$C = 1/\varkappa_3(1/a_3 - 1/a_{1,3})$$

ist.

Die Werte der Elementarfunktionen für eine beliebige Frequenz lassen sich nun aus der Darstellung in Abb. 9 entnehmen, wenn die Zeitkonstanten bekannt sind. Zu deren Ermittlung machen wir von der aus Abb. 4 hervorgehenden Tatsache Gebrauch, daß der Einfluß der homogenen Schicht bei kleinen Frequenzen überwiegend ist. Die Zeitkonstante der homogenen Schicht läßt sich danach in einfacher Weise aus dem $\operatorname{tg}\varphi$ bei kleinen Frequenzen bestimmen. Es ist:

$$\tau_{1,2} = \operatorname{tg}\varphi/\omega = \varepsilon/4\pi\varkappa_{1,2}.$$

Damit sind die Abszissenwerte Ω_i für $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{E}_{1,2}$ in Abb. 9 durch

$$\Omega_i = \tau_{1,2}\,\omega_i = \tau_{1,2}\,2\pi f_i$$

für jede Frequenz f_i festgelegt. Ebenso die Leitfähigkeit $\varkappa_{1,2}$ der homogenen Schicht, welche aus Gründen der Stetigkeit mit der Anfangsleitfähigkeit der Mittelschicht identisch sein muß. Die Zeitkonstante der dritten Schicht ermitteln wir aus dem Verhältnis der reellen Komponente des gemessenen Scheinwiderstandes bei den beiden höchsten Meßfrequenzen 0,3 MHz und 1 MHz. Diese Bestimmung ist den anderen Möglichkeiten vorzuziehen, weil bei der reellen Komponente der Einfluß der beiden anderen Schichten in diesem Gebiet hoher Frequenzen durch kapazitive Kurzschlüsse praktisch unterdrückt ist. Am einfachsten geht man so vor, daß man denjenigen Kurvenbereich von $\mathfrak{E}_{real}$ aufsucht, bei welchem einem Frequenzintervall 3 : 10 das gemessene Verhältnis der reellen Komponente entspricht. In der bilogarithmischen Darstellung erscheinen Abszissen- und Ordinatenverhältnisse als Strecken S_1 bzw. S_2, die wir zweckmäßig an den rechtwinkligen Kanten eines Blattes Papier auftragen, wie dies in Abb. 9 angedeutet ist. Das Papier wird nun mit den Kanten parallel zum Koordinatennetz so verschoben, bis beide Marken auf der Kurve liegen. Der unter der rechten Kante

liegende Ω-Wert enthält dann die gesuchte Zeitkonstante, in unserem speziellen Falle also

$$\tau_3 = \frac{\Omega}{6.28 \cdot 10^6} \text{ sec}.$$

womit auch $\varkappa_3$ als Begrenzung der zweiten und Anfang der dritten Exponentialschicht festgelegt ist, nämlich durch:

$$\varkappa_3 = \varepsilon / 4\pi\tau_3 .$$

Die restlichen drei Konstanten d_1, $a_{1,3}$, a_3 lassen sich dann in einfacher Weise mit dem Gleichungssystem (13b) bestimmen. Da wir nur 3 Gleichungen benötigen, beschränken wir uns auf die reellen Anteile des Scheinwiderstandes, dessen Abnahme gerade die sukzessiven Kurzschlüsse der hochohmigen Schichten mit zunehmender Frequenz am deutlichsten widerspiegelt. Durch Einsetzen einer kleinen, mittleren und hohen Frequenz in Gl. (13b) und der zugehörigen, gemessenen Realteile ermittelt man die Konstanten A, B und C und damit

$$d_1 = A\varkappa_{1,2}, \quad a_{1,3} = 1/\varkappa_{1,2}B, \quad a_3 = \frac{a_{1,2}}{a_{1,3}\varkappa_3 C + 1}.$$

V. Darstellung des Randschichtprofils der Leitfähigkeit

Die Ergebnisse derartiger Schichtanalysen für verschiedene Gleichspannungsbelastung des Kupferoxydul-Gleichrichters sind in Abb. 10 dargestellt.

Der Logarithmus der Leitfähigkeit ist als Funktion des Abstandes vom Mutterkupfer aufgetragen. Als typisches Beispiel der formalen Auswertung sei zunächst das Profil bei der Vorspannung -4 V besprochen. An das Mutterkupfer schließt sich die homogene Schicht mit $\varkappa_{1,2} = 1.15 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} an, die sich bis zu einer Entfernung von 1,95 μ erstreckt. Hierauf folgt die Mittelschicht, die bis zu dem $\varkappa_3$-Wert $1{,}33 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei etwa 2.4 μ reicht, und schließlich die dritte Schicht, welche nach der formalen Auswertung zunächst bis zu beliebig hohen $\varkappa$-Werten fortgesetzt werden kann. Wir haben jedoch bereits in Abschn. III ausgeführt, daß sie als einigermaßen brauchbare Näherung höchstens bis zu Leitfähigkeiten von $6 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} angesehen werden darf (Grenze angedeutet durch die gestrichelte Linie). Ihre Fortsetzung nach größeren Schichtdicken würde überdies, wie im strichpunktierten Verlauf angedeutet, bereits bei etwa 14 μ zu metallischer Leitfähigkeit führen, was natürlich völlig sinnlos ist. Anhaltspunkte für ihre Abgrenzung ergeben sich nun glücklicherweise aus dem Abbau der Randschicht mit abnehmender Sperrspannung und Übergang zur Flußrichtung hin. Bei 50 mV ist eine Gliederung der beiden letzten Schichten schon nicht mehr möglich und auch bereits ein gewisser Spielraum für die Dicke der homogenen Schicht und die Neigung der Exponentialschicht bei der Anpassung des Frequenzganges vorhanden. Bei 200 mV schließlich erlaubt uns die Nebenbedingung (7) nur noch eine Aufteilung der Schicht in einen frequenzabhängigen Bereich und einen konstanten Vorwiderstand (Ersatzschaltung Abb. 1), oder, was damit gleichbedeutend ist, die Darstellung des Frequenzganges durch eine einzige Elementarfunktion $\mathfrak{E}$. Beide Möglichkeiten sind angedeutet. Mit genügender Sicherheit kann man jedoch angeben, daß bei 200 mV der bei 1000 kHz frequenzabhängige Bereich höchstens bis etwa 1 μ reicht. Der zugehörige Vorwiderstand ergibt sich zu 3,85 Ohm/cm^2. Dieser unterscheidet sich praktisch nicht mehr vom Ohm-

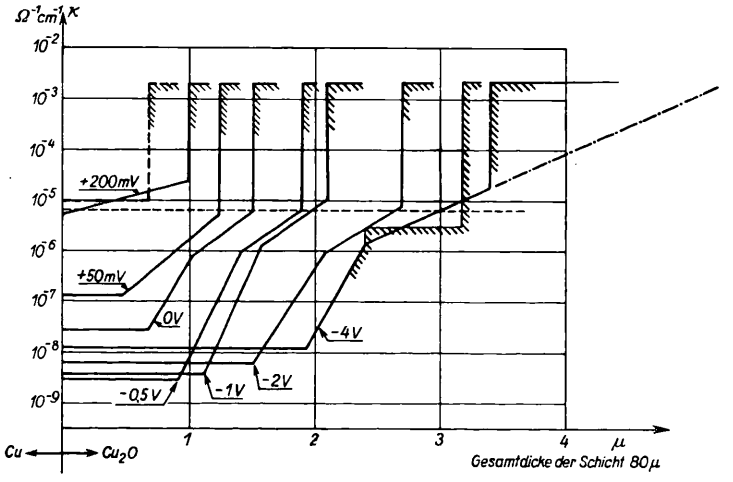


Abb. 10. Leitfähigkeitsprofile der Randschicht eines normal sperrenden Kupferoxydul-Gleichrichters bei verschiedenen Vorspannungen nach Scheinwiderstandsmessungen bei verschiedenen Frequenzen (Erläuterungen im Text).

schen Bahnwiderstand bei hohen Flußspannungen. Als mittlere Grundleitfähigkeit des Kupferoxyduls ohne Randschicht erhält man somit bei 80 μ Dicke der Gesamtschicht.

$$\varkappa_0 \approx \frac{80\,\mu}{3{,}85\,\Omega\,\mathrm{cm}^2} = 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Die Randschicht baut sich also auf einem Untergrund mit einer Leitfähigkeit dieser Größenordnung auf. Die Exponentialschicht muß daher spätestens bei diesem $\varkappa_0$-Wert abgebrochen werden. Als äußerste Grenze der Randschicht (— 4 V) ergibt sich danach die Dicke 5 μ. Dieser Bereich ist aber klein gegenüber der Gesamtdicke der Oxydulschicht von 80 μ, so daß wir sicher keinen großen Fehler begehen, wenn wir für den Restteil der Schicht bei allen Spannungen einen frequenzunabhängigen Widerstand von 3,85 Ohm/cm² annehmen. Da dieser Wert aber bereits in der Exponentialschicht ebenfalls als frequenzunabhängiger Bestandteil enthalten ist, muß er von dieser abgetrennt und auf den Restteil der Schicht mit der mittleren Belegung $\varkappa_0$ verteilt werden. Alle Exponentialschichten sind infolgedessen bei einem bestimmten Grenzwert $\varkappa_{gr}$ steil abzubrechen. $\varkappa_{gr}$ ist dadurch bestimmt, daß der Teilwiderstand der Exponentialschicht für $\varkappa > \varkappa_{gr}$ gerade $\Delta R = 3{,}85$ Ohm/cm² betragen muß. Hieraus folgt die Bestimmungsgleichung für $\varkappa_{gr}$

$$\frac{1}{a_3} \int_{\varkappa_{gr}}^{\infty} \frac{d\varkappa}{\varkappa^2} = \frac{1}{a_3\,\varkappa_{gr}} = \Delta R$$

und aufgelöst $\varkappa_{gr} = \dfrac{1}{3{,}85\,a_3}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Eine so steil abgebrochene Exponentialfunktion unterscheidet sich nun in diesem Leitfähigkeitsbereich wegen nur noch mäßiger Erfüllung der Nebenbedingung (7) nicht mehr von einer $\mathfrak{H}$-Schicht mit etwas modifizierter mittlerer Zeitkonstante. Wenn man daher von vornherein den frequenzunabhängigen Bahnwiderstand von den gemessenen Realteilen abzieht und die Analyse von der Hochfrequenzseite her vornimmt, so kommt man auf einen halbleiterseitigen Abschluß des Profils, wie er in der durchschraffierten Begrenzung bei — 4 V angedeutet ist. Die Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Lösung ist im Rahmen unseres Frequenzintervalls nicht möglich und kann nur durch weitere Messungen bei noch höheren Frequenzen getroffen werden.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch eine Bemerkung über den Grad der Anpassung durch maximal 3 Elementarfunktionen angefügt. Eine anschauliche Vorstellung hierüber ist der wiederholt herangezogenen Abb. 7b zu entnehmen, in welche ein Standardbeispiel — und zwar das am wenigsten günstige — bei 0 V eingetragen ist. Die gestrichelte Kurve entspricht der Anpassung an die Meßpunkte. Die Abweichungen liegen bei allen Beispielen zwischen 0 und etwa 10%. Eine noch bessere Anpassung kann natürlich jederzeit durch entsprechende feinere Unterteilung der Schicht vorgenommen werden, das hieße aber die Möglichkeiten einer solchen Analyse überschätzen, wie aus der weiteren Diskussion noch hervorgeht.

VI. Diskussion des physikalischen Inhaltes der Profilkurven

Bei der Ableitung unseres Analysenverfahrens haben wir zunächst noch einige Gesichtspunkte außer acht gelassen, die aber nunmehr in Betracht zu ziehen sind.

Wenn Schichten mit örtlich variierender Leitfähigkeit vorliegen, so müssen in ihrem Innern notwendigerweise Raumladungen vorhanden sein, welche eine Nivellierung der Leitfähigkeit durch Diffusionsausgleich der beweglichen Ladungsträger verhindern. Bei Anlegen einer Wechselspannung an die Schicht ändern sich die Feldverhältnisse periodisch und damit, wegen ihrer Verknüpfung durch die Poisson-Gleichung, auch die Raumladungsverhältnisse. Wir haben nun stillschweigend vorausgesetzt, daß die Raumladungen im Innern der Schicht auch — den Spannungswechseln entsprechend — an Ort und Stelle neu entstehen oder verschwinden können. Nur in diesem Falle dürfen wir hoffen, mit einem Ersatzschaltbild des Kettenleiters die statische Verteilung der Leitfähigkeit richtig bestimmen zu können. Diese Bedingung kann nun unter Umständen überhaupt nicht oder nur teilweise erfüllt sein. Es ist denkbar, daß die Raumladungsdichte im Innern auf einen bestimmten Wert begrenzt sein kann, oder aber die Nachlieferung aus den kontinuierlich verteilten Quellen bei schnellen Spannungswechseln zu langsam erfolgt. In diesen Fällen wird das Raum-

ladungsdefizit im Innern an den Schichträndern aufgebaut, was nach außen hin so in Erscheinung tritt, als ob der Kettenleiter durch eine mehr oder weniger große Kapazität überbrückt ist. Trotz örtlich variierender statischer Leitfähigkeitsverteilung finden wir im ersten Fall ein Ersatzschaltbild mit Ohmschem Widerstand und Parallelkapazität, also eine quasihomogene Verteilung von $\varkappa$, während im zweiten Fall das Profil etwas nivelliert erscheint mit Leitfähigkeitssprüngen von einer Teilschicht zur anderen. Der physikalische Inhalt der Schichtprofile läßt sich daher nur im Rahmen theoretischer Grundvorstellungen ausdeuten.

Von den zahlreichen Versuchen, den Leitungsmechanismus der Systeme Metall-Halbleiter zu erklären, haben sich zuletzt die Ansätze von N. F. Mott[5], besonders aber diejenigen von W. Schottky[2] als fruchtbar erwiesen. Nach Mott baut sich der anomale Spannungsabfall innerhalb eines durch seine chemische Struktur festbegrenzten a priori störstellenfreien Randgebietes auf. Schottky erklärt dagegen gerade die Entstehung einer solchen, von beweglichen Ladungsträgern (Defektelektronen im Falle des Kupferoxyduls) weitgehend entblößten Schicht allein durch elektrische Wirkungen. Eine über dem Metall nach glühelektrischem Vorbild stehende Elektronenwolke prägt dem Halbleiterrand eine Verarmung an Defektelektronen ein, welche ihr Gegengewicht in einem komplementären Raumladungsfeld findet. Die Raumladungen sind ortsfest und haben ihre Quellen in negativ geladenen Störstellenresten (Akzeptoren), welche ohne die Randstörung in einem rein thermischen Dissoziationsgleichgewicht mit den Defektelektronen und den neutralen Störstellen (Donatoren = Spenderstellen) zu denken sind. Die chemische Struktur der Randschicht braucht sich nicht von dem Restteil des Halbleiters zu unterscheiden. Eine chemische „Sperrschicht" spielt mehr oder weniger die Rolle eines günstigen Untergrundes für den Aufbau der unipolar leitenden Randzone.

Nach Schottky kann sich nun vor allem die Verarmungs- und Raumladungsschicht bei Stromdurchgang örtlich ausbreiten (Sperrichtung) bzw. zusammenziehen (Flußrichtung); sie ist nicht an die Begrenzung durch eine besondere chemische Struktur der Randzone gebunden.

[5] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **171**, 27 [1939].

Das ist aber gerade eine sehr augenfällige Eigenschaft unserer Leitfähigkeitsprofile, welche damit nachhaltig zugunsten dieser Auffassung sprechen*. Wir werden aber zeigen, daß die spannungsabhängigen Profile außer ihrer örtlichen Ausbreitung noch feineren Zügen dieser Theorie entsprechen, welche einem so direkten Nachweis bisher nicht zugänglich waren.

Im Rahmen der Schottkyschen Theorie werden wir zunächst unsere Schichtprofile nach folgenden 3 Typenfällen zu klassifizieren suchen:

1. Fall der reinen Erschöpfungsrandschicht. Die Störstellen (Donatoren) sind bei der Versuchstemperatur vollkommen dissoziiert in Defektelektronen und ortsfeste, negativ geladene Störstellenreste (Akzeptoren). An der Metallelektrode ist durch die Einprägung der Verarmung an Defektelektronen eine Akzeptorendichte entstanden, welche der ursprünglichen Donatorendichte wegen vollkommener Dissoziation zahlenmäßig gleichzusetzen ist (Erschöpfung der Donatoren).

2. Fall der reinen Reserverandschicht. Die Donatoren sind bei der Versuchstemperatur nur teilweise dissoziiert und die Randverarmung ist nicht hoch genug, um vollständige Dissoziation in der Randzone zu erzwingen. Es ist also eine Donatorenreserve vorhanden, welche gegebenenfalls ein Defizit der Raumladungsdichte an Ort und Stelle ausgleichen kann.

3. Fall der Erschöpfungsrandschicht mit vorgelagerter Reserveschicht. Nachhaltige Störung des thermischen Dissoziationsgleichgewichtes durch eingeprägte Randverarmung und dadurch erzwungene Erschöpfung der

* Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß der beim Kupferoxydul-Gleichrichter sicher vorhandenen „chemischen Sperrschicht" damit keine zweitrangige Bedeutung für den technischen Gleichrichter zugewiesen werden soll. Diese ist vielmehr — ein Ergebnis langjähriger technischer Entwicklung — als besonders tragfähiges Fundament der hier in Erscheinung tretenden Raumladungswirkungen anzusehen und in diesem Sinne von entscheidender Bedeutung für die Güte des Gleichrichters. Hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues (Phasengleichgewicht $Cu—Cu_2O$ in der Randzone) vgl. F. Waibel[4b]. Eine Methode zur Bestimmung der ursprünglichen chemischen Verteilung neutraler Störstellen wurde von Schottky[2c] angegeben. Die Verträglichkeit des dort ermittelten Störstellenprofils mit den hier gefundenen Profilen der Wechselstromleitfähigkeit wäre allerdings ein Gegenstand weitergehender Untersuchungen.

Donatoren mit halbleiterseitigem Übergang in ein Reservegebiet, entspr. dem Abklingen der Randverarmung.

Das Wechselstromverhalten einer Raumladungsschicht ist nun in einer Arbeit von E. Spenke[6] eingehend durchgerechnet worden. Wir finden dort als wesentliches Ergebnis, daß eine Erschöpfungsrandschicht sich trotz steilen Leitfähigkeitsanstieges wie eine in $\varkappa$ homogene Schicht benimmt, weil die Raumladungsdichte wegen Erschöpfung der Donatoren keiner Variation mehr fähig ist. Lediglich durch Einbeziehung weiterer halbleiterseitiger Gebiete kann die Raumladung verändert werden. Die Ladungen können nur an den Rändern pulsieren.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann der an das Mutterkupfer angrenzende Teil unserer Leitfähigkeitsprofile als *Erschöpfungsrandschicht* gedeutet werden. Die Schicht ist aber dann nur quasihomogen in $\varkappa$, und $\varkappa_{1,2}$ selbst ist ein Mittelwert. Der wahre $\varkappa$-x-Verlauf in dieser Schicht ist dann durch Wechselstrommessungen nicht zu erschließen.

Die zweite Schicht weist sich auch bei den Wechselstrommessungen als Gebiet örtlich variierender Leitfähigkeit aus. Ihr Verhalten entspricht somit demjenigen einer *Reserveschicht*. Es sind örtliche Raumladungsquellen vorhanden, die eine Feldsteuerung der Raumladungsdichte im Innern der Schicht erlauben. Die von Schottky[2c] ausgesprochene Vermutung, daß beim Kupferoxydul-Gleichrichter anschließend an die Erschöpfungsrandschicht ein Gebiet mit *Reservecharakter* vorhanden ist, findet damit ihre experimentelle Bestätigung. Man könnte nun versucht sein, den Reservecharakter noch zwingender herauszustellen. Eine solche Schicht muß nach der Theorie einen quadratischen Anstieg der Leitfähigkeit mit wachsender Schichtdicke aufweisen. Die Anpassung dieses Schichtabschnittes durch eine Schmiegungsparabel schiene danach das Gegebene. Nun kann man sich bei der numerischen Auswertung leicht überzeugen, daß die beiderseitig vorgelagerten Schichtanteile den Frequenzgang einer dazwischenliegenden reinen Reserveschicht so nachhaltig stören, daß ihre genaue Begrenzung nicht möglich ist. Die Anpassung durch die Exponentialfunktion ist daher sinngemäß als Kompromißlösung aufzufassen, welche die Randstörungen der zweiseitig begrenzten Reserveschicht mit enthält. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß gerade die Knickstelle, an der die Exponentialfunktionen zusammenstoßen, den $\varkappa$-x-Verlauf in eine Parabel hineinzwingt. Man wird daraus schließen dürfen, daß in dem Frequenzgebiet, welches gerade diesen Schichtteil freilegt ($\omega\varepsilon/4\pi\varkappa = 1$) die Randstörung durch die Erschöpfungsrandschicht schon abgeklungen und diejenige der halbleiterseitigen Anschlußschicht noch nicht wirksam ist.

Wenn wir nun mit der bisherigen Interpretation theoretische Vorstellungen haben stützen können, erscheint demgegenüber der weitere Verlauf des Profils in einer halbleiterseitigen Randzone auch bei Einbeziehung des Spielraumes in der Anpassung (Ⓢ- oder abgebrochene Ⓔ-Schicht) als völliges Novum. Die halbleiterseitig steile Kante steht im Widerspruch zu der Erwartung, daß die Reserveschicht *allmählich* auf den Untergrund (quasineutrales Gebiet) übergeht. Obwohl der Steilabfall nicht aus den Hochfrequenzmessungen selbst, sondern aus der Berücksichtigung des Bahnwiderstandes gefolgert wurde, kann sein Auftreten nur dadurch erklärt werden, daß unsere $\varkappa$-Bestimmung durch die HF-Messung entweder über die ganze Schicht oder im letzten Teil einen flacheren Verlauf ergeben hat, als der statischen Verteilung entspricht. Dann müssen wir folgerichtig den Widerstandsüberschuß, welcher in einer zu flachen Exponentialfunktion enthalten ist, durch eine Steilkante ausgleichen. Diese Abflachung des Wechselstromprofils können wir entweder dadurch erklären, daß der Ausgleich der Raumladungsdichte über das Dissoziationsgleichgewicht bei hohen Frequenzen nicht mehr rasch genug vonstatten geht, oder aber die Schicht in ihrem letzten Ausläufer die Fähigkeit wieder verliert, die Ladungspulsationen aus räumlich verteilten Quellen zu bestreiten. Die letztere Vorstellung würde dem Anschluß der Ⓢ-Schicht mit beiderseitigen Sprungstellen der Wechselstromleitfähigkeit entsprechen.

Nach einer Abschätzung der Zeit, welche verstreicht, bis die Raumladungsdichte sich einer plötzlichen Spannungsänderung angepaßt hat, fand Schottky[2c] für den Selengleichrichter eine Abklingzeit von $\approx 10^{-10}$ sec, unter Zugrundelegung einer mittleren Beweglichkeit der Defektelektronen in Selen von 1 cm sec^{-1}/V cm^{-1}.

[6] E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **20**, 40 [1941].

Dieser Wert dürfte beim Kupferoxydul-Gleichrichter mit etwa 50facher Beweglichkeit der Defektelektronen (nach W. Vogt[7]) noch erheblich unterschritten sein. Da die gemessenen, äußeren Zeitkonstanten im Sperrgebiet aber noch über 10^{-8} sec liegen, ist die Deutung des scheinbaren $\varkappa$-Verlaufes als Auswirkung eines solchen zeitlichen Effektes nicht tragbar, es sei denn, daß die Grundlagen der Abschätzung einer inneren Zeitkonstante nicht zutreffend sind.

Die zweite Möglichkeit, daß nämlich der letzte Teil der Randschicht die Fähigkeit der Raumladungssteuerung überhaupt nicht aufweist, ist daher wahrscheinlicher.

Von Schottky selbst stammt diese letztere Auffassung, die in einer noch unveröffentlichten, umfassenden Arbeit* „Zur Theorie der Randschichtgleichrichter (Darstellung und Fortführung nach dem Stand von 1947)" eingehend begründet wird, und über die mit freundl. Einverständnis ihres Verf. hier noch einige Angaben folgen sollen.

Auf Grund einer von C. Wagner und Mitarb.[8] beobachteten Anomalie in der Sauerstoffdruck-Abhängigkeit des Widerstandes von Cu_2O von 700 bis 900° C im Gebiet kleinster Sauerstoffdrucke sowie aus einer Gesamtdiskussion der beobachteten Temperaturgänge (vgl. auch Feldmann[9]) kommt Schottky zur Postulierung eines Nebeneinanders zweier Donatorenarten (Kupferlücken und Sauerstofflücken**) mit verschiedenem Ladungscharakter und verschiedener Dissoziationsenergie. Dieser Zustand soll sich in der Randzone, in welcher der Sauerstoffmangel am größten ist, besonders stark auswirken („Chemische Sperrschicht"). Unter dieser Voraussetzung ist im Anschluß an das Neutralgebiet eine Zone denkbar, in der die eine Donatorenart noch nicht nennenswert, die andere aber restlos dissoziiert ist, so daß im Endeffekt eine örtlich und zeitlich praktisch unveränderliche Raumladungsdichte resultiert. Dieser Schichtanteil benimmt sich Wechselspannungen gegenüber wie eine Erschöpfungsrandschicht, in unserer Ausdrucksweise wie eine (quasihomogene) $\mathfrak{H}$-Schicht. Der letzte Teil des Leitfähigkeitsprofils könnte somit nach Schottky als Gebiet einer solchen „Pseudoerschöpfung" aufgefaßt werden. Man wird jedoch weitere Messungen mit Ausrichtung auf diese Fragestellung abwarten müssen, ehe die zwar plausible, aber von Schottky selbst als heuristisch bezeichnete Vorstellung endgültig bestätigt werden kann.

Wir fassen die Ergebnisse zusammen: Das Randschichtprofil der Leitfähigkeit beim Cu_2O-Gleichrichter dehnt sich in vollem Umfange mit zunehmender Sperrspannung aus und zieht sich in Flußrichtung wieder zusammen. Eine spannungsunabhängige örtliche Begrenzung der hochohmigen Randzone durch die besondere chemische Struktur der Randschicht ist nicht festzustellen. Damit wird ein Hauptmerkmal der Schottkyschen Raumladungstheorie durch die Hochfrequenzmessungen bestätigt. Im Rahmen dieser Theorie ist der erste Teil der Schicht als Erschöpfungsgebiet, der zweite als Reservegebiet zu deuten. Halbleiterseitig ergibt sich, entgegen der Erwartung, eine scheinbare Steilkante des Leitfähigkeitsprofils. Daraus wird geschlossen, daß sich der Reservecharakter der zweiten Schicht allmählich verliert und die dritte Schicht im Sinne unserer Analyse als quasihomogen und nach einer Hypothese von Schottky als Gebiet einer Pseudoerschöpfung anzusprechen ist.

Hrn. Prof. Dr. W. Schottky danke ich für die freundl. Überlassung des Auszuges aus meinem Aktenvermerk sowie für die Zusendung seines Manuskriptes, aus welchem ich wertvolle Anregungen zur Deutung der Schichtprofile im Rahmen der Schottkyschen Theorie gewonnen habe.

Dem Leiter der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, Hrn. Prof. Dr. E. Regener, bin ich dafür zu Dank verpflichtet, daß ich diese Ausarbeitung hier habe vornehmen können.

[7] W. Vogt, Ann. Physik **7**, 183 [1930].

* Hr. Prof. Schottky hat mir freundlicherweise das Manuskript dieser Arbeit zugesandt, in welchem u. a. auch meine Messungen nach einem von K. Lehovec 1944 angegebenen differentiellen Verfahren analysiert sind.

[8] C. Wagner u. Mitarb., Z. physik. Chemie, Abt. B **37**, 148 [1937].

[9] A. Feldmann, Ref. F. Seitz, J. Appl. Physica **16**, 553 [1945].

** Nach Schottky ist diese zweite Störstellenart wahrscheinlich durch das Fehlen von 2 Sauerstoffionen und deren Ersatz durch 3 Elektronen gekennzeichnet: sie ist also effektiv mit einer einfach positiven Ladung behaftet. Die thermischen Gesetzmäßigkeiten lassen die Zahl der Gittermoleküle (Cu_2O), die zusätzlich in der Störstelle investiert sein können, offen.

Untersuchung der innermolekularen Beweglichkeit von Dipolmolekülen in Flüssigkeiten mittels der dielektrischen Relaxation

Probleme einer Mikrowellen-Molekülspektroskopie in Dipolflüssigkeiten

Von Erich Fischer

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Max Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 707—719 [1949]; eingegangen am 19. Januar 1949)

Die Abhängigkeit der dielektrischen Relaxationszeit τ von Dipolmolekülen von der Molekülstruktur läßt sich an verdünnten Lösungen der Moleküle in unpolaren Flüssigkeiten (Benzol) verfolgen, in welchen Dipolwechselwirkung und Assoziation praktisch zu vernachlässigen sind. Die Messung erfolgt durch den dielektrischen Verlust im m-Wellengebiet. Moleküle, deren Dipolmoment starr mit dem Atomgerüst verbunden ist, ergeben Werte, die mit den aus dem Molekülvolumen unter Berücksichtigung der Molekülform berechneten Werten gut übereinstimmen. Abweichungen von der so berechneten Größe treten an Molekülen auf, bei denen das Moment oder eine Momentkomponente im Molekül beweglich ist infolge weitgehend freier Drehbarkeit polarer Gruppen; besonders deutlich zeigt sich das bei Benzolderivaten, die eine NH_2-Gruppe enthalten. In solchen Fällen kommt neben einer Relaxationszeit τ_f für eine mit dem Molekül fest verbundene Momentkomponente μ_f noch eine kleinere Relaxationszeit τ_r für die bewegliche Komponente μ_r zur Geltung, welche bewirkt, daß die bei längeren Wellen gemessene effektive Relaxationszeit τ_{eff} kleiner als der Wert τ_f ist, der durch Molekülvolumen und Molekülform gegeben ist. Messungen an polaren aliphatischen Kettenmolekülen zeigen, daß τ_{eff} durch ein Spektrum von Einzelrelaxationszeiten, entsprechend den verschiedenen Möglichkeiten der Molekülform und der Orientierung von Molekülteilen und polaren Gruppen, bestimmt ist, und ermöglichen Aussagen über die Kettenbeweglichkeit. Einige Ergebnisse weisen darauf hin, daß in speziellen Fällen eine innermolekulare Beweglichkeit des Dipols auch durch andere Mechanismen (Umklappung, Protonensprung im Molekül) als durch Rotation der Gruppen hervorgerufen sein könnte. Die Folgerungen für die Form der Dispersions- und Absorptionskurve im cm-Wellengebiet im Falle zweier oder mehrerer Relaxationszeiten und die Aufgaben der Untersuchungen in diesem Gebiet im Sinne einer Mikrowellen-Molekülspektroskopie in Dipolflüssigkeiten werden diskutiert.

Das dielektrische Verhalten einer polaren Flüssigkeit oder einer Auflösung polarer Moleküle (in einer unpolaren Flüssigkeit) wird durch zwei molekularphysikalische Größen bestimmt: 1. durch das Moment μ der Dipolmoleküle und 2. durch die Relaxationszeit τ für die Orientierung der Dipolmoleküle im elektrischen Feld. Phänomenologisch drückt sich die Tatsache, daß die Moleküle der Flüssigkeit elektrische Momente besitzen, in einer (statischen) Dielektrizitätskonstanten (DK) ε_0 aus, die größer ist als die dem Quadrat des optischen Brechungsexponenten entsprechende DK für hohe Frequenzen $\varepsilon_\infty \approx n^2$; hingegen bestimmt die in der Größe τ erfaßte Relaxation der Dipolorientierung das Frequenzgebiet, in welchem der Abfall der DK von ε_0 auf ε_∞ in Erscheinung tritt[1].

Es ist zwar bereits in verdünnten Lösungen die Auswertung von Messungen zur Bestimmung des Moments des einzelnen freien Moleküls durch die Problematik des inneren Feldes und einen damit zusammenhängenden Lösungsmitteleffekt erschwert[2]. Trotzdem bleibt das Moment μ auch in Flüssigkeiten und Lösungen seinem Wesen nach eine das *Einzelmolekül* (nämlich seine Ladungsunsymmetrie) charakterisierende Größe. Die Relaxationszeit τ dagegen hängt außer von Parametern des Einzelmoleküls (Molekülvolumen, Molekülstruktur) zunächst noch von der Wechselwirkung des Dipolmoleküls mit den Nachbarmolekülen ab, welche seine für die Dipolorientierung wesentliche Rotationsbewegung beeinflussen. An verdünnten Auflösungen der Dipolmoleküle in un-

[1] P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

[2] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936]; J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1939]; s. a. F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152**, 171 [1935].

polaren Flüssigkeiten läßt sich aber diese Abhängigkeit von der Molekülumgebung summarisch erfassen, indem man als Modell[1] ein Teilchen (mittl. Radius a) in einem viskosen Medium benutzt, das einer Drehung einen Reibungswiderstand proportional η und a^3 entgegensetzt, so daß $\tau \sim \eta a^3 f/kT$ folgt (f ist ein von der Molekülform und -struktur abhängiger Faktor). Die Wechselwirkung der Dipolmoleküle unter sich kann man bei genügender Verdünnung (Extrapolation auf unendliche Verdünnung) so weitgehend, wie es bei der Momentbestimmung möglich ist, ausschalten; um so mehr, als man bei der Auswertung von τ die im gleichen Lösungsmittel bestimmten μ-Werte benützen kann. Es ergeben sich also, wenn man die Relaxationszeiten durch Division mit η reduziert bzw. τ-Messungen verschiedener Moleküle im gleichen Lösungsmittel durchführt, in verdünnten Lösungen Werte, in denen die Abhängigkeit von τ von den Parametern des Einzelmoleküls (a^3 und f) rein zum Ausdruck kommt. In dieser Richtung war in früheren Arbeiten[3] damit begonnen worden, theoretisch und experimentell den im Faktor f enthaltenen Zusammenhang mit der Molekülstruktur (Molekülform, drehbare Gruppen im Molekül) zu klären. (Zugleich entstand damit eine Ausgangsbasis, den bei höheren Dipolkonzentrationen und bei reinen Dipolflüssigkeiten hinzukommenden Einfluß der Dipolwechselwirkung zu diskutieren[4]. Allgemein eröffnen die τ-Messungen in verdünnten Lösungen die Möglichkeit, in den Mechanismus der Umorientierung des einzelnen Dipolmoleküls tiefer einzudringen, ehe die Verhältnisse durch die Dipolwechselwirkung in der reinen Flüssigkeit verdeckt werden. Das interessiert besonders, wenn man über die verhältnismäßig beschränkte Gruppe der „starren" (d. h. keine innere Beweglichkeit aufweisenden) Dipolmoleküle hinausgeht und sich Molekülen zuwendet, welche drehbare polare Gruppen besitzen und ihre Form und die Richtung ihrer Teilmomente zu ändern vermögen. Über Untersuchungen der inneren Beweglichkeit solcher Dipolmoleküle soll im folgenden in Fortsetzung der früheren Arbeiten[3–5] berichtet werden, wobei sich zeigen wird, daß sich außer inneren Rotationen in besonderen Fällen offenbar noch andere Mechanismen (Umklappung, Protonensprung im Molekül) in den Relaxationszeiten kundtun. Da den hier interessierenden Molekülen mehrere Relaxationszeiten bzw. ein Relaxationszeitenspektrum zukommt, werden durch diese Untersuchungen — obwohl sie sich vorerst auf die Messung einer aus den Einzelrelaxationszeiten zusammengesetzten effektiven Relaxationszeit beschränken, die den dielektrischen Verlust bei längeren Wellen bestimmt — bereits in definierter Weise die Aufgaben vorgezeichnet, welcher einer Mikrowellen-Molekülspektroskopie in Dipolflüssigkeiten gestellt werden.

1. Meßmethode und Auswertung

Die Bestimmung der Relaxationszeiten von Dipolmolekülen erfolgte durch Messung des dielektrischen Verlustes ihrer Lösungen im m-Wellengebiet; sie wurde bereits früher beschrieben[6].

In einem Flüssigkeitskondensator (Leerkapazität C) entwickelt eine angelegte Hochfrequenzspannung (Scheitelwert V, Kreisfrequenz ω) infolge der Relaxation (τ) der verdünnt (Molanteil c_2) gelösten Dipolmoleküle (Moment μ) eine Wärmemenge[7]

$$W = K C \omega^2 \mu^2 V^2 c_2 \tau_{\text{eff}} \qquad (1)$$

(der Proport.-Faktor K enthält bekannte Daten des Lösungsmittels), wenn $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ ist, also die Messung in einiger Entfernung vom Dispersionsgebiet stattfindet, das bei Lösungsmitteln üblicher Zähigkeit ($\eta \approx 0.01$ Poise.) bei cm-Wellen liegt. Es ist erlaubt, aus der Absorption bei Frequenzen unterhalb des eigentlichen Dispersionsgebiets auf die Lage dieses Gebietes und damit auf die Relaxationszeit zu schließen, solange die Moleküle nach dem die Form der Dispersions- und Absorptionskurve eindeutig definierenden Debyeschen Mechanismus orientiert werden, d. h. in einem Vorgang, der als Rotationsdiffusion des ganzen Moleküls oder von Teilen desselben in einem viskosen Medium aufzufassen ist, oder als eine monomolekulare Reaktion mit einer bestimmten Aktivierungsenergie. Besitzt dabei das Mole-

[3] P. Debye, Trans. Faraday Soc. **30**, 679 [1934]; F. Perrin, J. Physique Radium (7) **5**, 497 [1934]; A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto, Physik. Z. **40**, 337 [1939]; A. Budó, ebenda **39**, 706 [1938] u. **40**, 603 [1939]; E. Fischer, ebenda **39**, 845 [1938]; L. D'Or u. J. Henrion, ebenda **38**, 426 [1937]; E. Fischer u. F. C. Frank, ebenda **40**, 345 [1939].

[4] E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 [1939].

[5a] E. Fischer u. G. Klages, Physik. Z. **40**, 721 [1939]; [5b] G. Klages, ebenda **43**, 151 [1942].

[6] E. Fischer u. F. C. Frank[3].

[7] P. Debye, Physik. Z. **35**, 101 [1934].

kül verschiedene Möglichkeiten der Orientierung im elektrischen Feld (Drehung um verschiedene Achsen bei starker Abweichung von der Kugelgestalt, Vorhandensein drehbarer polarer Gruppen), so wirken die für diese Möglichkeiten maßgebenden Einzelrelaxationszeiten τ_i (bzw. eine kontinuierliche Verteilung derselben) zusammen. Das bedeutet für das Dispersionsgebiet eine Verbreiterung des Übergangs von ε_0 auf ε_∞, oder gar eine Aufspaltung in Stufen (s. Abb. 3); für den dielektrischen Verlust bei längeren Wellen setzen sich die Einzelrelaxationszeiten additiv zusammen mit Gewichten, welche der Zusammensetzung des Gesamtmoments μ des Moleküls aus einzelnen, z. Tl. sich unabhängig orientierenden Teilmomenten μ_i entsprechen ($\mu^2 = \Sigma \mu_i^2$). Diese aus dem dielektrischen Verlust bei längeren Wellen meßbare effektive Relaxationszeit[4] ist

$$\tau_{\text{eff}} = \sum \frac{\mu_i^2}{\mu^2} \tau_i . \qquad (2)$$

Nun sind die μ_i^2/μ^2 meist genügend genau bekannt, außerdem kennt man auch durch Vergleichsmessungen diejenigen Relaxationszeiten, die einem „starren" Molekül oder einem Molekülteil bestimmter Größe entsprechen. Es lassen sich also schon aus der Größe von τ_{eff} Schlüsse über den Faktor f, z. B. über den Einfluß der Molekülform und die Beweglichkeit des Dipolmoleküls, ziehen. So bemerkt man, daß ein Momentanteil sich durch Rotation einer frei drehbaren Gruppe einstellen kann, daran, daß τ_{eff} kleiner ist als für ein gleichgroßes „starres" Molekül; Ausbleiben einer solchen Verkleinerung in entsprechenden Fällen weist auf Behinderung der Drehbarkeit hin usw. Wenn eine effektive Relaxationszeit besonders klein ist, ohne daß ein solches Verhalten durch Drehbarkeit einzelner polarer Gruppen im Molekül erklärt werden kann, so läßt sich das schließlich nur dadurch erklären, daß das Molekül als Ganzes die Richtung seines Momentes zu ändern oder umzuklappen imstande ist, und daß dieser Prozeß leichter vonstatten geht als die Drehung des „starr" angenommenen Dipolmoleküls.

2. Relaxationszeiten „starrer" Dipolmoleküle als Vergleichswerte

Um nun die effektiven Relaxationszeiten nichtstarrer Moleküle diskutieren zu können, benötigt man die Relaxationszeiten einer Reihe starrer Moleküle als Vergleichswerte. Man wählt dazu Moleküle, deren Relaxation durch ein einziges τ beschrieben wird. (Dazu muß das Moment in Richtung einer Hauptachse des die Molekülform annähernden Ellipsoides liegen.) Als Lösungsmittel wurde bei den Messungen Benzol verwandt; alle Werte wurden auf die Temperatur von 23 ° C bezogen. Tab. 1 gibt diese Vergleichswerte für einige Dipolmoleküle, die z. Tl. bereits früher bestimmt wurden[8], etwa in der Reihenfolge ihres Molekülvolumens. Daneben stehen die Werte, die man aus dem Molekülvolumen unter Berücksichtigung der Molekülform abschätzt, als τ_{ber} bezeichnet, wobei die Werte τ (gemessen) und τ_{ber} für Chlorbenzol gleichgesetzt wurden[9a]. Bei der Berechnung wurden die aus den Elektroneninterferenzen bekannten Atomabstände (bzw. die daraus abgeleiteten Bindungsradien) und Valenzwinkel benützt und zur äußeren Begrenzung nach H. A. Stuart[9b] eine Wirkungssphäre von

	τ (gemessen) 10^{-11} sec	τ (ber.) 10^{-11} sec
Aceton	0,33	0,36
Chloroform	0,84	0,70
Chlorbenzol	1,06	1,06
Brombenzol	1,23	1,27
o-Dichlor-benzol	1,04	1,02
o-Dibrom-benzol	1,29	1,22
Nitrobenzol	1,32	1,08
Benzonitril	1,28	1,10
α-Chlor-naphthalin	1,57	1,46
α-Brom-naphthalin	1,77	1,64
1-Chlor-anthrachinon	1,92	1,93
2-Chlor-anthrachinon	2,52	2,71

Tab. 1. Relaxationszeiten von „starren" Dipolmolekülen in verdünnter Lösung (Benzol) bei 23 ° C.

[8] Die Angaben der Absolutwerte in der früheren Mitt.[4] waren um einen konstanten Faktor zu hoch (durch versehentliche Nichtberücksichtigung des Unterschiedes des Ausdehnungsfaktors von Benzol und der zur kalorischen Eichung benützten Flüssigkeit). Die Diskussion der Ergebnisse, die sich nur auf die Relativwerte bezog, bleibt davon unberührt. Die Werte für Chlorbenzol und Nitrobenzol wurden durch neue Messungen noch genauer bestimmt.

[9a] Die gemessenen τ-Werte sind um einen gemeinsamen Faktor (etwa 1 : 4,3) kleiner als die nach der Formel $\tau = \frac{4\pi\eta abcf}{kT}$ berechneten (vgl. auch die Berechnung der translatorischen Beweglichkeit von Molekülen nach der Stokes'schen Formel); s. E. Fischer, Z. Physik **1949** (im Druck).

[9b] H. A. Stuart, Molekülstruktur, J. Springer, Berlin 1934. Als Bindungsradien wurden benutzt für die einfach gebundenen Atome C 0,77; H 0,30; N 0,70; O 0,66; Cl 1,00; Br 1,20 Å; für doppeltgebundene C 0,65; N 0,63; O 0,59 Å.

0,5 Å zu dem aus Kugeln aufgebauten Atomgerüst zugerechnet. So ergibt sich für Benzol als Produkt der drei Halbmesser $abc = 3{,}1 \cdot 3{,}1 \cdot 1.2 = 11{,}5$ in Å^3, für Naphthalin 18,1, für Anthracen 24,8; bei den Derivaten ist dann zur Berechnung des Molekülvolumens z. B. ein Kugelabschnitt für ein H-Atom (mit Wirkungssphäre) vom Radius $0{,}3 + 0{,}5 = 0{,}8$ Å und der Höhe $0{,}6 + 0{,}5 = 1{,}1$ Å durch einen Kugelabschnitt für ein anderes Atom (z. B. Cl, Radius $1{,}0 + 0{,}5 = 1.5$ Å, Höhe 2,5 Å) bzw. eine Aufeinanderfolge von Kugelabschnitten und Kugelschichten zu ersetzen. Nach diesem, den Stuartschen Molekülmodellen entsprechenden Verfahren wurden also zunächst die Molekülvolumina möglichst genau bestimmt, wobei der Vergleich mit den aus der van der Waalschen Konstanten b berechneten Werten eine gute Übereinstimmung zeigte. Bei den Derivaten wurde danach erst eine Annäherung der Molekülform durch ein Ellipsoid vorgenommen; dabei ließen sich zwei Halbmesser stets geometrisch sinnvoll festlegen, und der dritte war dann durch das Molekülvolumen bestimmt. Der Faktor f, der in diesen Fällen den Einfluß der Molekülform auf die Relaxationszeit enthält ($\tau_{ber} \sim fabc$), wurde dann der von A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto[3] aufgestellten Tabelle entnommen, welche für jede Form des Ellipsoids und jede Richtung des Moments in bezug auf diese Achsen die berechneten Relaxationszeiten im Verhältnis zu denjenigen eines kugelförmigen Teilchens enthält.

Die derart vorgenommene Abschätzung der Relativwerte der Relaxationszeiten „starrer" Moleküle nach Molekülvolumen und Molekülform ist in sich als auf ± 5% genau anzusehen. (Gegenüber einer früher[4] vorgenommenen Abschätzung ist die hier wiedergegebene verbessert, weil dort die Annäherung der Molekülform durch ein Ellipsoid nach den Durchmessern in drei senkrechten Richtungen vorgenommen und dadurch in manchen Fällen dem Molekülvolumen nicht ganz richtig entsprochen wurde.) Die berechneten Werte stimmen, wie Tab. 1 zeigt, mit den gemessenen Werten gut überein. (Nur Nitrobenzol und Benzonitril zeigen eine gewisse Abweichung.) Das gibt uns die Berechtigung, größere Abweichungen von den für ein starres Molekül berechneten Werten auf Besonderheiten, wie Drehbarkeit polarer Gruppen usw., zurückzuführen, und im folgenden z. B. für ein Molekül mit innerer Beweglichkeit eine Relaxationszeit für ein gleichgroßes und gleichgeformtes Molekül ohne innere Beweglichkeit als Vergleichswert sicher anzugeben und aus diesem Vergleich Schlüsse zu ziehen.

[10] Da das Moment C_{arom}—H beim Benzol nicht Null ist, unterscheidet das Gesamtmoment μ des Moleküls sich etwas von dem Moment der Gruppe. Der Winkel ϑ bezeichnet auch keine Valenzrichtung.

3. Relaxationszeiten von Dipolmolekülen mit der Möglichkeit innerer Beweglichkeit

Ein einfaches Beispiel eines Dipolmoleküls mit innerer rotatorischer Beweglichkeit ist gegeben, wenn eine drehbare polare Gruppe mit fester Drehachse an einem größeren festen Molekülgerüst (z. B. am Benzol) substituiert ist (Abb. 1a). Bildet

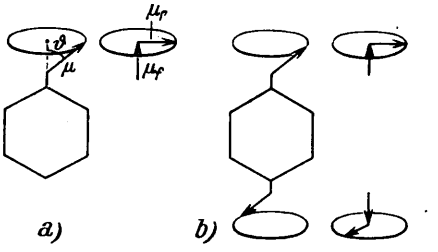


Abb. 1. Dipolmoleküle mit drehbaren polaren Gruppen. ϑ = Winkel zwischen Moment und Drehachse; μ_f = feste, μ_r = rotierende Momentkomponente, Relaxationszeiten τ_f und τ_r. a) eine polare Gruppe, b) 2 Gruppen in p-Stellung.

das durch die Gruppe bedingte Moment μ des Moleküls[10] mit der Drehachse einen Winkel ϑ, so kann man μ zerlegen in eine mit dem Molekülganzen festgekoppelte Momentkomponente μ_f (in Richtung der Drehachse) und eine rotierende Komponente μ_r, die sich unabhängig von der Drehung des Molekülganzen durch Drehung der polaren Gruppe orientieren kann. Der Orientierung von μ_r kommt eine eigene Relaxationszeit τ_r zu, und diese ist dem kleineren Volumen der Gruppe entsprechend[11] kleiner als die Relaxationszeit τ_f für die Drehung der mit dem Gesamtmolekül verbundenen Komponente μ_f. Bei zwei Relaxationszeiten ist nach (2) die für den dielektrischen Verlust bei

[11] Die für die Relaxationszeit $\tau_r = \frac{\varrho_r}{2kT}$ maßgebende Reibungsgröße setzt sich aus ϱ (Gruppe) und ϱ (Molekülganzes) durch harmonische Mittelbildung zusammen, $2/\varrho_r = 1/\varrho_{Gruppe} + 1/\varrho_{Molekül}$, so daß τ_r bei freier Drehbarkeit höchstens dem doppelten Volumen der Gruppe entspricht (bei gegen die Gruppe großem Molekülvolumen); s. A. Budó[3].

längeren Wellen effektive Relaxationszeit

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\mu_f^2}{\mu^2}\tau_f + \frac{\mu_r^2}{\mu^2}\tau_r \qquad (\mu^2 = \mu_f^2 + \mu_r^2). \qquad (3)$$

Sie ist kleiner als τ_f, und zwar um so mehr, je größer der Winkel ϑ und damit $\mu_r^2/\mu^2 = \sin^2\vartheta$ gegenüber $\mu_f^2/\mu^2 = \cos^2\vartheta$ ist. Wenn $\vartheta = 90°$, was sicher der Fall ist, wenn zwei gleiche Gruppen in *p*-Stellung substituiert sind (s. Abb. 1b), so daß die beiden μ_f sich aufheben, so wird bei freier Drehbarkeit der Gruppen $\tau_{\text{eff}} = \tau_r$, und man erhält mit diesem Wert τ_r eine besonders auffällige Verminderung gegenüber demjenigen (τ_f) eines gleichgroßen starren Moleküls. Das in dieser Richtung[6] zuerst untersuchte Benzolderivat mit zwei CH_2Cl-Gruppen in *p*-Stellung (*p*-Xylylendichlorid) ergab einen τ_{eff}-Wert von 48% desjenigen des *o*-Dichlor-benzolmoleküls, welches als starres und etwa gleichgroßes Molekül zum Vergleich diente. Auf die Absolutwerte in Tab. 1 bezogen, ist der gemessene τ_{eff}-Wert für *p*-Xylylendichlorid in Tab. 2 angegeben, dazu τ_f (berechnet) für ein Molekül gleicher Größe und Form, aber ohne innere Beweglichkeit. Die Verminderung von 1,31 auf $0{,}50 \cdot 10^{-11}$ sec entspricht gut dem, was man nach der Größe der polaren Gruppe im Falle weitgehend unbehinderter Drehbarkeit erwartet.

	τ_{eff} (gemessen) 10^{-11} sec	τ_f (ber.) 10^{-11} sec
a) *p*-Xylylendichlorid	0,50	1,31
p-Xylylendibromid	0,94	1,45
Benzylchlorid	0,99	1,10
Benzaldehyd	1,09	1,01
Acetophenon	1,22	1,13
Äthylbenzoat	1,14	1,27
Anisol	0,76	0,94
Phenylacetat	1,07	1,13
b) Anilin	0,67	0,90
o-Toluidin	0,85	1,00
m-Toluidin	0,75	1,08
p-Toluidin	0,58	1,15
p-Phenylendiamin	0,15	0,97
Benzidin	0,15	1,51
α-Naphthylamin	0,98	1,35
Benzylamin	0,60	1,16
c) Chloräthylen-benzol	1,65	1,59
Chlorpropylen-benzol	1,48	1,75
1.2-Dichlor-äthan	0,66	0,6
1.2-Dibrom-äthan	0,76	0,7

Tab. 2. Relaxationszeiten von Dipolmolekülen mit Möglichkeit innerer Beweglichkeit. Verdünnte Lösung in Benzol bei 23° C.

Dieses Ergebnis regte nun dazu an, ganz allgemein die rotatorische Beweglichkeit polarer Gruppen im Molekül durch die Relaxation zu untersuchen. Es gibt zwar das Dipolmoment u. U. bereits einen Anhalt dafür, ob die Gruppen frei beweglich sind oder nicht; aber dazu müssen mindestens zwei solche Gruppen am Molekülgerüst substituiert sein (beim Benzol z. B. in *p*-, *m*- oder *o*-Stellung), und dann kann in diesem Falle die Übereinstimmung des gemessenen Moments mit dem für freie Drehbarkeit (d. h. Gleichwahrscheinlichkeit aller Einstellungen der Gruppenmomente gegeneinander) berechneten Wert auch durch gewisse Vorzugslagen der Gruppenmomente zustande kommen. Gegenüber den mehr indirekten Aussagen der Momentmessungen stellt die Relaxationsuntersuchung eine direkte Behandlung der Frage nach der Beweglichkeit der Gruppen dar. Die Frage kann prinzipiell für eine substituierte Gruppe allein untersucht werden, ohne die Notwendigkeit der Substitution einer zweiten Gruppe (unter der praktischen Voraussetzung, daß der Winkel ϑ groß ist und damit der Anteil μ_r^2/μ^2 einer in Frage kommenden kleinen Relaxationszeit τ_r ins Gewicht fällt), was im Hinblick auf die Wechselwirkung zweier Gruppen, die nicht nur elektrostatischer Art zu sein braucht (Benzolring), von Bedeutung sein dürfte.

Zur Untersuchung gelangte eine Reihe von Benzolderivaten mit meist nur einem gewinkelten (und die Möglichkeit einer Drehbarkeit zulassenden) polaren Substituenten; darunter bildeten die Derivate mit der Gruppe $-NH_2$ eine besondere Klasse. Moleküle mit längeren aliphatischen Gruppen am Benzol gaben die Verbindung zur Diskussion der Relaxation polarer aliphatischer Kettenmoleküle; die Klasse der Derivate mit Aminogruppen führte schließlich dazu, noch andere Mechanismen bei der Umorientierung der Gruppen anzunehmen als Rotation um eine Einfachbindung als Achse.

Die polaren Substanzen wurden in der reinsten erhältlichen Form bezogen* (Merck, Kahlbaum) und durch Destillation bzw. Umkristallisieren noch weiter gereinigt und getrocknet, wie es für Dipolmomentmessungen in der Literatur beschrieben ist. In jedem Falle wurde gleichzeitig eine Dipolmomentmessung durchgeführt, um durch Vergleich mit den zuverlässigsten Literaturwerten eine Kontrolle zu haben.

* Diphenyläther, Äthylbenzoat und Phenylacetat wurden freundlicherweise von Hrn. Dr. Dannenberg vom K.W.I. für Biochemie, Tübingen, zur Verfügung gestellt.

a) Benzolderivate mit gewinkelten polaren Substituenten. Die Winkel ϑ zwischen dem Gesamtmoment der hier betrachteten einfach substituierten Benzolverbindungen und der als Drehachse in Frage kommenden Einfachbindung zum Substituenten, die vom aromatischen C-Atom ausgeht, sind jeweils aus passend kombinierten Dipolmomentmessungen erschlossen worden, und sie sind mit einer Genauigkeit von ± 5 bis $10°$ bekannt[12]. Folgende Werte wurden z. B. erhalten: $60°$ bei Substitution von $-CH_2Cl$ oder $-CH_2Br$ (Benzylchlorid bzw. -bromid), $37°$ bei $-CHO$ (Benzaldehyd), $50°$ bei $-COCH_3$ (Acetophenon), $60°$ bei $-COOC_2H_5$ (Äthylbenzoat), $80°$ bei $-OCOCH_3$ (Phenylacetat) und $75°$ bei $-OCH_3$ (Anisol). Im Falle freier Drehbarkeit wären also bei all diesen Molekülen effektive Relaxationszeiten $\tau_{eff} = \tau_f \cos^2\vartheta + \tau_r \sin^2\vartheta$ zu erwarten, die gegenüber den Werten τ_f für ein „starres" Molekül gleicher Größe und Form stark vermindert sind, da die τ_r beträchtlich kleiner als τ_f anzusetzen sind. Die Werte τ_f sind als Vergleichswerte für die betreffenden Moleküle mit größtmöglicher Genauigkeit aus dem Molekülvolumen unter Berücksichtigung der Molekülform abgeschätzt (wie in Abschn. 2 beschrieben) und in Tab. 2 als τ_f (berechnet) eingetragen; sie sind selbst wiederum als effektive Werte aus zwei Relaxationszeiten zusammengesetzt, weil das Moment bei den Molekülen schräg zur Längsachse des Moleküls (Ellipsoids) liegt. Die Abweichung des gemessenen Wertes von diesen berechneten bringt also den Einfluß der Eigenbeweglichkeit der Gruppe (und damit des Moments μ_r) zum Ausdruck.

Benzylchlorid zeigt nun im Wert τ_{eff} nur eine geringe Erniedrigung gegenüber τ_f, was auf eine Behinderung der Drehbarkeit der CH_2Cl-Gruppe hinweist. Demgegenüber steht der Befund bei *p*-Xylylendichlorid, bei welchem sich zwei CH_2Cl-Gruppen in *p*-Stellung gegenüberstehen. Bei diesem Molekül handelt es sich um die Beweglichkeit der Resultierenden von zwei Momentkomponenten μ_r, und daher kann es wohl sein, daß bei einer Hemmung der einzelnen Gruppen doch eine beträchtliche Beweglichkeit des Gesamtmoments resultiert. Darüber hinaus muß aber an die Möglichkeit gedacht werden, daß durch die Symmetrie in bezug auf den Benzolring bei der *p*-Stellung der beiden Gruppen die Rotationshemmung gegenüber dem Fall nur einfacher Substitution herabgesetzt wird. Wie die Drehbarkeit auch in diesem Falle geändert werden kann, zeigt sich, wenn man von *p*-Xylylendichlorid zu *p*-Xylylendibromid übergeht. Die Erniedrigung von $\tau_{eff} = 0{,}94 \cdot 10^{-11}$ sec gegenüber $\tau_f = 1{,}45 \cdot 10^{-11}$ sec ist hier nicht so groß wie bei der Chlorverbindung. Zu einem Teil mag dies von der Vergrößerung von $-CH_2Br$ gegenüber $-CH_2Cl$ herrühren, größtenteils aber davon, daß das Vorbeidrehen der Gruppen am Benzolring wegen der größeren räumlichen Ausdehnung des Br-Atoms erschwert ist.

Benzaldehyd und Acetophenon (s. Tab. 2) zeigen keinen Einfluß einer freien Drehbarkeit der Gruppen $-CHO$ und $-COCH_3$. Selbst bei Annahme eines Winkels $\vartheta = 30°$ für Benzaldehyd, d. h. $\tau_{eff} = 0{,}75\,\tau_f + 0{,}25\,\tau_r$ sollte der Relaxationsanteil τ_i der Gruppe bei Drehbarkeit noch merklich sein. (Es wurden frische Lösungen von frisch gereinigtem Benzaldehyd gemessen; die leichte Erhöhung von τ_{eff} gegenüber τ_f ließe sich durch die beginnende Umwandlung in Benzoesäure erklären; das Dipolmoment in Benzol stimmte allerdings mit den Literaturwerten überein.) Daß bei dem chemisch beständigen Acetophenon, welches in der Struktur dem Benzaldehyd entspricht, der gemessene Wert τ_{eff} mit τ_f innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt, läßt vermuten, daß eine Unterschreitung des Wertes τ_f auch bei Benzaldehyd nicht in Frage kommt. Acetophenon sollte bei freier Drehbarkeit der Gruppe wegen des bereits beträchtlichen Winkels ϑ von etwa $50°$ [$\tau_{eff} = {}^1/_2 (\tau_r + \tau_f)$ bei $45°$ und freier Drehbarkeit] eine beträchtliche Verkleinerung von τ_{eff} zeigen. Die Rotationshemmung muß also beträchtlich und damit die Richtung des gewinkelten Moments in bezug auf die Ebene des Benzolrings weitgehend festgelegt sein. Bei Äthylbenzoat ist τ_{eff} nur wenig kleiner als τ_f (ber.). Hier ist allerdings die substituierte Gruppe bereits ziemlich ausgedehnt, so daß τ_r im Fall freier Drehbarkeit nicht so erheblich kleiner als τ_f zu erwarten ist ($\tau_r \approx 0.6\,\tau_f$). Trotzdem könnte sich eine weitgehend freie Drehbarkeit noch zeigen; die Messung gibt einen gewissen Hinweis darauf.

Anisol mit $\vartheta = 75°$ ($\tau_{eff} = 0.07\,\tau_f + 0{,}93\,\tau_r$ bei freier Drehbarkeit) und einem verhältnismäßig kleinen Substituenten ($-OCH_3$), könnte eine sehr deutliche Verkleinerung von τ_{eff} ergeben. Mit einem

[12] s. O. Fuchs u. K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation, Hand- u. Jahrbuch der Chem. Physik, Bd. 6, I, S. 365 ff.

gemessenen Wert $\tau_{eff}=0{,}76$ gegen $\tau_f=0{,}94\cdot10^{-11}$ sec ist ein Einfluß der Beweglichkeit der Gruppe merklich angedeutet. Da für freie Drehbarkeit ein Wert τ_{eff} von etwa $0.5\cdot10^{-11}$ sec zu erwarten wäre, wie man leicht abschätzen kann ($\tau_r\approx0{,}4\cdot10^{-11}$ sec), so ist eine gewisse Hemmung vorhanden, die bei Berücksichtigung des O-Valenzwinkels und der Ausdehnung der CH_3-Gruppen verständlich ist. Das gilt erst recht für Phenylacetat, bei welchem wegen der Vergrößerung der Gruppe die Hemmung der Beweglichkeit vergrößert wird (allerdings auch der für freie Drehbarkeit in Frage kommende Wert für τ_r). Dementsprechend ist der Unterschied von τ_{eff} ($1{,}07\cdot10^{-11}$ sec) gegenüber τ (ber.) $=1{,}13\cdot10^{-11}$ sec sehr klein und liegt noch innerhalb der Fehlergrenze.

Von den hier untersuchten Substituenten weisen also die mit einem aliphatischen C-Atom an Benzol gebundenen eine Hemmung der Drehbarkeit um die Bindung C_{arom}—C_{aliph} auf, nur die mit einem O-Atom an das aromatische C-Atom des Benzols gebundenen Gruppen zeigen eine gewisse Beweglichkeit. Im Hinblick auf den gefundenen Unterschied zwischen *p*-Xylylendichlorid und Benzylchlorid wäre es notwendig, weitere Beispiele von Molekülen mit *p*-substituierten gewinkelten polaren Gruppen zu untersuchen, um der Frage einer Veränderung der Rotationshemmung nachzugehen. Um weitergehende Aussagen über die Größe der Hemmungspotentiale zu erhalten, wären Messungen der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der gelösten Moleküle durchzuführen.

b) Benzolderivate mit der Gruppe $-NH_2$. Diese Derivate geben im Vergleich zu den vorher beschriebenen sehr deutliche Effekte als Folge einer Beweglichkeit der polaren Gruppen[13].

Beim Anilinmolekül hat das Moment μ einen Winkel von etwa 40° gegen die Richtung der C_{arom}—N-Bindung, welche als Achse freier Drehbarkeit für die NH_2-Gruppe in Frage kommt. In diesem Falle würde eine Rotation der H-Atome auf einem Kreise von 0.5 Å um diese Achse modellmäßig die Drehung der Momentkomponente μ_r darstellen, und infolgedessen wäre der Reibungswiderstand für diese Rotation und damit τ_r sehr klein. Selbst bei dem verhältnismäßig kleinen Winkel ϑ von 40° — das bedeutet $\tau_{eff}=0{,}59\,\tau_f+0{,}41\,\tau_r$ — sollte also eine merkliche Verkleinerung von τ_{eff} gegenüber τ_f (ber.) eintreten, wenn freie Drehbarkeit vorliegt.

Der Effekt tritt nun beim Anilin in dem erwarteten Umfang auf (s. Tab. 2). τ_{eff} wurde zu $0{,}67\cdot10^{-11}$ sec gemessen, während man τ_f zu $0{,}90\cdot10^{-11}$ sec berechnet. Aus diesen Werten für τ_{eff} und τ_r (ber.) ergibt sich mit $\vartheta=40°$ ein τ_r zwischen 0 und $0.5\cdot10^{-11}$ sec, wenn man die Fehlergrenze von Messung und Berechnung in Betracht zieht. Aus dem Verhältnis der Größe von drehbarer Gruppe und Gesamtmolekül kann man τ_r zu etwa 0,2 gegenüber $\tau_{eff}=0{,}9\cdot10^{-11}$ sec abschätzen. Das Ergebnis der Messung entspricht also der Abschätzung von τ_r und der Annahme einer weitgehend freien Drehbarkeit, wenn die Beweglichkeit des Dipols des Anilinmoleküls als Drehung der $-NH_2$-Gruppe um die C_{arom}—N-Bindung als Achse aufzufassen ist.

Die Erfahrung bei Anilin wird ergänzt durch Moleküle, bei denen ein weiterer Substituent am Benzolring den Winkel ϑ und damit $\mu_r:\mu_f$ verändert, und bei welchen schließlich zwei NH_2-Gruppen in *p*-Stellung einander gegenüber stehen.

Beim *o*-Toluidin wird durch die CH_3-Gruppe in *o*-Stellung der Winkel ϑ verkleinert; die Verkleinerung von $\tau_{eff}=0{,}85$ gegenüber $\tau_f=1{,}00\cdot10^{-11}$ sec ist deshalb nicht so deutlich wie beim Anilin.

Beim *m*-Toluidin dürfte die CH_3-Gruppe in *m*-Stellung den Winkel ϑ gegenüber Anilin etwas vergrößern, so daß der Anteil von τ_r sich mindestens ebenso auswirken sollte wie beim Anilin. Der Vergleich des gemessenen Wertes $\tau_{eff}=0{,}75$ mit dem berechneten $\tau_f=1{,}08\cdot10^{-11}$ sec bestätigt das.

Beim *p*-Toluidin ist ϑ wiederum etwas vergrößert. Der gemessene τ_{eff}-Wert von $0{,}58\cdot10^{-11}$ sec ist gegenüber τ_f stark verkleinert. — Die gemessenen Werte für die Toluidine lassen sich gut durch einen τ_r-Wert von etwa $0{,}2\cdot10^{-11}$ sec für eine frei drehbare Momentkomponente μ_r darstellen.

In *p*-Phenylendiamin und Benzidin (*p*, *p'*-Diaminodiphenyl) stehen sich jeweils zwei NH_2-Gruppen gegenüber; es ist $\mu_f=0$, und es bleibt nur eine Komponente μ_r übrig als Resultierende der drehbaren Momentkomponenten der beiden Gruppen. Die Relaxation sollte also allein durch τ_r beschrieben werden, und dieser Wert wäre[11] höchstens gleich dem doppelten Wert für ein Molekül von der Größe der NH_2-Gruppe, wenn die Relaxationszeit modellmäßig entsprechend dem Mole-

[13] Vorl. Mitt. E. Fischer, Naturwiss. **33**, 368 [1946].

külvolumen der frei drehbar angenommenen Gruppe anzusetzen ist.

Eine genaue Messung dieser als klein zu erwartenden Relaxationszeit τ_r ist nun dadurch erschwert, daß die beiden in Betracht kommenden Substanzen in Benzol nur wenig löslich sind (0.25 bzw. 0,45 Mol-%). Wegen der Kleinheit von τ_r und c_2 ist daher die Dipolverlustwärme der Lösung bei m-Wellen sehr klein und nur ungenau meßbar [vgl. Gl. (1)]. Nur eine dielektrische Verlustmessung bei höheren Frequenzen könnte hier eine Erhöhung der Genauigkeit bringen. Die Messung im m-Wellengebiet gab nur einen oberen Grenzwert für τ_r der beiden Substanzen; er ist in beiden Fällen $0{,}15 \cdot 10^{-11}$ sec. Er entspricht etwa der Abschätzung nach der geometrischen Größe der Gruppe, wobei die Frage offenbleibt, ob in diesem Falle eine solche Abschätzung noch sinnvoll ist (s. Abschn. 3d).

Das Bild wird ergänzt durch Messungen an zwei weiteren Molekülen: α-Naphthylamin zeigt ebenso wie Anilin eine deutliche Verkleinerung von τ_{eff} ($0{,}98 \cdot 10^{-11}$ sec) gegenüber τ_f ($1{,}35 \cdot 10^{-11}$ sec). Benzylamin hat einen noch kleineren τ_{eff}-Wert ($0{,}60 \cdot 10^{-11}$ sec) als Anilin, trotz des vergrößerten Molekülvolumens, weil durch die (zwar gehemmte) Rotation der $-CH_2$-Gruppe der hier variable Winkel ϑ der beweglichen Momentkomponente im Mittel gegenüber Anilin vergrößert sein dürfte.

c) Benzolderivate mit $-(CH_2)_n Cl$-Seitenketten und aliphatische Kettenmoleküle mit Dipolgruppe. Die Feststellung, daß beim Benzylchlorid in seiner Relaxationszeit eine Hemmung der Rotation der CH_2Cl-Gruppe sich bemerkbar macht, legt die Frage nahe, wie die Beweglichkeit des Dipols gegenüber dem Molekülganzen sein wird, wenn man die aliphatische Gruppe verlängert, also z. B. $-CH_2CH_2Cl$ oder $-CH_2CH_2CH_2Cl$ als Substituenten einführt. Das Chloräthylenbenzol zeigt nun (s. Tab. 2), ebenso wie Benzylchlorid, noch keinen Unterschied von τ_{eff} gegenüber τ_f, d. h. die Beweglichkeit des Dipols ist noch gering. Dagegen ist der τ_{eff}-Wert von Chlorpropylenbenzol trotz des größeren Molekülvolumens kleiner als derjenige für Chloräthylenbenzol und damit auch kleiner als der zugehörige τ_f-Wert; hier macht sich also die Beweglichkeit der aliphatischen Kette bereits bemerkbar.

Damit ist der Zusammenhang zur Frage der Beweglichkeit von aliphatischen Kettenmolekülen berührt, zu welcher die Relaxationsuntersuchungen einen Beitrag liefern können. Im Anschluß an die übrigen Meßergebnisse sollen daher die absoluten Werte der effektiven Relaxationszeiten τ_{eff} für die normalen Ketone (von Aceton bis Di-*n*-butylketon), für einige normale aliphatische Halogenide (bis C_{16}) und für einige normale Alkohole mitgeteilt und diskutiert werden[14].

Bei den Kettenmolekülen ist die Diskussion im Vergleich zu den unter a) und b) besprochenen Fällen dadurch erschwert, daß die Moleküle nicht nur zwei Relaxationszeiten haben, sondern daß τ_{eff} (entsprechend den Möglichkeiten der Molekülform und der Beweglichkeit von verschieden großen Molekülteilen) sich anteilig aus einer Reihe von Relaxationszeiten zusammensetzt bzw. durch eine Verteilung gegeben ist [Gl. (2)]. Man kann aber, um den Einfluß der Kettenbeweglichkeit auf die Relaxation des Dipols zu diskutieren, folgende Größen zum Vergleich heranziehen: 1. Die berechnete Relaxationszeit τ_0 (ber.) für ein kugelförmiges Molekül von gleichem Molekülvolumen, das aber keine Eigenbeweglichkeit der polaren Gruppe gegen das Molekülganze besitzt; 2. die Relaxationszeiten τ_f für ein starres, weitgehend gestrecktes Kettenmolekül (Zickzackkette mit C-Valenzwinkel), wobei sowohl der Wert (τ_{f_1}) für den Fall eines Moments in der Längsrichtung, als auch der Wert (τ_{f_2}) für den Fall eines Moments senkrecht zur Längsrichtung berechnet werden kann. τ_{f_1} wird dabei mit steigendem Verhältnis Längsdurchmesser : Querdurchmesser des Moleküls gegenüber τ_0 stark, τ_{f_2} dagegen nur wenig vergrößert[15]. Bei den normalen Ketonen braucht nur der Wert τ_{f_2} für ein Moment senkrecht zur Längsachse herangezogen zu werden, da diese Lage den Verhältnissen entspricht; dagegen ist bei den Halogeniden und den Alkoholen die Richtung des Moments gegen eine bevorzugte Längsrichtung nicht bestimmt.

Der Vergleich der gemessenen τ_{eff}-Werte (s. Tab. 3) mit den unter den bestimmten Annahmen berechneten τ-Werten läßt nun einige Bemerkungen zu, wenn man die Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome betrachtet (Abb. 2). Für die Ketone und Alkohole sind in Abb. 2a die Kurven, welche τ_0 (Gerade) und τ_{f_2} in Abhängigkeit von der Anzahl n der C-Atome angeben, wegen des ge-

[14] E. Fischer[4]; die damals mitgeteilten Werte sind als Relativwerte anzusehen.

[15] A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto[3].

	τ_{eff} (gemessen) 10^{-11} sec	τ (berechnet) 10^{-11} sec		
		τ_0	τ_{f_1}	τ_{f_2}
Ketone				
Aceton	0,33	0,33		0,36
Diäthylketon . . .	0,47	0,52		0,56
Di-*n*-propylketon	0,63	0,71		0,81
Di-*n*-butylketon .	0,81	0,91		1,07
Alkohole				
Methylalkohol . .	0,13	0,18	0,20	0,18
Äthylalkohol . .	0,16	0,28	0,35	0,29
n-Propylalkohol .	0,20	0,37	0,55	0,39
n-Hexylalkohol .	0,30	0,66	1,49	0,75
n-Octylalkohol .	0,45	0,86	2,57	1,01
Cetylalkohol . . .	1,03	1,62	10,7	2,04
Halogenide				
n-Propylchlorid .	0,54	0,44	0,66	0,47
n-Octylchlorid . .	2,34	0,92	2,56	1,07
n-Decylchlorid .	2,95	1,10	3,96	1,31
n-Dodecylchlorid	3,73	1,30	5,85	1,60
Cetylchlorid . . .	4,40	1,68	11,3	2,10
n-Propylbromid	0,71	0,49	0,74	0,52
n-Heptylbromid	2,42	0,87	2,32	1,01
Cetylbromid . . .	5,6	1,73	12,1	2,18

Tab. 3. Relaxationszeiten von aliphatischen Kettenmolekülen. Verdünnte Lösung in Benzol bei 23° C.

ringen Unterschieds zusammengezogen. Bei den Ketonen entspricht der gemessene τ_{eff}-Wert von Aceton ($n = 3$) dem Wert τ_{f_2} (das Dipolmoment kann als starr in bezug auf das Molekülgerüst angesehen werden); bei Diäthylketon ist der Wert ein wenig abgesunken, bei größerer C-Anzahl bleiben die Werte schließlich (linear ansteigend) noch unter den Werten τ_0. Damit kommt eine gewisse Beweglichkeit der aliphatischen Reste bzw. eine Eigenbeweglichkeit der polaren Mittelgruppe gegen das Ganze zum Ausdruck. Bei den Alkoholen ist die Genauigkeit der Messung bei den ersten Gliedern der homologen Reihe wegen des kleinen Absolutwertes und wegen der bereits in verd. Lösung beginnenden Assoziation gering ($\pm 0{,}07 \cdot 10^{-11}$ sec); insgesamt bleiben die Werte unterhalb den für ein gleichgroßes kugelförmiges oder gestrecktes starres Molekül berechneten und geben damit zu erkennen, daß die Beweglichkeit der Kette und der OH-Gruppe wirksam wird. Beim Vergleich ist zu bedenken, daß bei den Alkoholen ja auch die Momentrichtung in der bevorzugten Längserstrekkung des Moleküls und daher die Kurve für τ_{f_1} in Frage kommt. Bei den normalen aliphatischen Chloriden (Abb. 2b) liegt das gemessene τ_{eff} für $n = 3$ (Propylchlorid) bei den Werten τ_0 und τ_{f_2}. Die berechneten Werte τ_0, τ_{f_1} und τ_2 sind hier noch wenig voneinander verschieden; der Verlauf ist erst bei größeren n unterschiedlich. Die durch die gemessenen τ_{eff}-Werte gelegte Kurve verläuft zunächst zwischen den beiden verschieden stark ansteigenden Kurven für τ_{f_1} und τ_{f_2} und weist damit auf eine gewisse anfängliche Steifigkeit der Kette hin; die Kurve zeigt jedoch bei größeren n eine Tendenz zum Umbiegen und bringt damit die Beweglichkeit der Kette und das Wirksamwerden von Eigen-Relaxationen der Kettenteile bzw. der

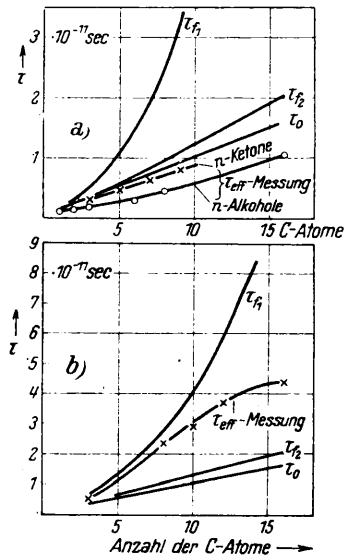


Abb. 2. Relaxationszeiten aliphatischer Kettenmoleküle in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome. τ_{eff}-Messung und berechnete Werte für starres Kugelmolekül (τ_0) und für starres gestrecktes Molekül mit Moment in Längsrichtung (τ_{f_1}) und senkrecht dazu (τ_{f_2}). a) Normale Ketone und Alkohole, b) normale aliphatische Chloride.

polaren Gruppe zum Ausdruck. Die Kettenmoleküle (Ketone, Alkohole, Chloride) werden also, worauf die mitgeteilten Messungen der effektiven Relaxationszeiten allgemein schließen lassen, ein Spektrum von Relaxationszeiten aufweisen, entsprechend der Verschiedenheit der Molekülformen und der Orientierungsmöglichkeiten der Dipolgruppen und Molekülteile.

Auf Messungen an 1.2-Dichlor-äthan und 1.2-Dibrom-äthan sei hier noch hingewiesen (s. Tab. 3). Die Werte τ_{eff} entsprechen etwa der Abschätzung für ein Molekül mit „starrem" Moment und bestätigen die Erfahrung, daß die Drehbarkeit der beiden CH_2Cl- bzw. CH_2Br-Gruppen um die C—C-Achse stark gehemmt ist.

d) Relaxationszeiten, die auf besondere Mechanismen der Dipolorientierung hinweisen. Die extrem kleinen Relaxationszeiten τ_r der NH_2-Gruppe legen die Frage nahe, ob hier die Orientierung der Momente noch in klassischer Weise als Drehung der Gruppen um eine Einfachbindung zu betrachten ist, oder ob besondere Mechanismen bei der Umorientierung des Dipolmoments eine Rolle spielen, z. B. ein Umklappen des Moments in der Aminogruppe dadurch, daß ein gebundenes H-Atom und ein einsames Elektronenpaar ihren Platz tauschen (Protonensprung in der NH_2-Gruppe). Vgl. dazu die Inversionsschwingung beim NH_3-Gas. Sollten solche Umklappungen bei Molekülen in Lösungen und Flüssigkeiten stattfinden und damit eine besonders leichte Änderung der Dipolorientierung im elektrischen Feld verbunden sein, so müßte das in speziellen Fällen sich in der Relaxationszeit bemerkbar machen. Ersetzt man z. B. an der am Benzolkern substituierten NH_2-Gruppe ein H-Atom durch einen möglichst großen Substituenten — und bleibt dadurch ein möglicher Protonensprungmechanismus für das verbleibende H-Atom bestehen —, so würde in diesem Fall die Relaxationszeit sich nicht wesentlich vergrößern, sie würde dagegen beträchtlich ansteigen, wenn die Umorientierung des Moments durch eine Drehung dieser jetzt umfangreichen Gruppe geschehen müßte.

In diesem Sinne wurde nun Diphenylamin untersucht; ein H-Atom der am Benzolkern sitzenden NH_2-Gruppe ist hier durch den Phenylrest ersetzt. Dieses Molekül müßte also eine erheblich größere Relaxationszeit als Anilin aufweisen, wenn es sich durch Drehung der NHC_6H_5-Gruppe um eine C_6H_5-N-Bindung, oder durch Drehung des ganzen Moleküls im Feld orientiert. Eine Abschätzung der effektiven Relaxationszeit ist in diesem Falle schwierig, weil die Molekülform kaum durch ein Ellipsoid angenähert werden kann, und das Ergebnis von Annahmen über die Drehbarkeit, die gegenseitige Orientierung der Benzolringe usw. abhängt; Werte in den Grenzen 1,4 bis $2{,}0 \cdot 10^{-11}$ sec lassen sich berechnen. Es wurde deshalb noch ein Molekül etwa gleicher Größe gemessen und zum Vergleich herangezogen, nämlich Benzophenon (s. Tab. 4). τ_{eff} ergibt sich für dieses zu $2{,}04 \cdot 10^{-11}$ sec, liegt also in der angegebenen Größe (die Gruppe —CO ist ein wenig größer als —NH—). Demgegenüber ist nun der gemessene

Molekül	τ_{eff} (gemessen) 10^{-11} sec
Benzophenon	2,04
Diphenylamin	0,80
Diphenyläther	0,28
Di-*n*-butylketon	0,81
Di-*n*-butylamin	0,54
Di-*n*-butyläther	0,48

Tab. 4. Relaxationszeiten von Dipolmolekülen. Verdünnte Lösung in Benzol bei 23° C.

τ_{eff}-Wert von Diphenylamin nur $0{,}80 \cdot 10^{-11}$ sec, also nur wenig größer als der entspr. Wert von Anilin. Dieser niedrige Wert kann nicht durch Drehung des ganzen Moleküls erklärt werden, oder durch Hinzunahme der Drehung des einen Benzolrings um die Bindung zwischen dem anderen und dem N-Atom als Achse; er ist also ein Hinweis darauf, daß wohl ein besonderer Mechanismus, etwa der in Betracht gezogene Sprungmechanismus, zur Erklärung der leichten Umorientierung des Dipolmoments herangezogen werden muß.

Weiterhin (s. Tab. 4) wurde das Di-*n*-butylamin untersucht und seine effektive Relaxationszeit ($0{,}54 \cdot 10^{-11}$ sec) mit derjenigen des Di-*n*-butylketons (0,81) verglichen. Ein dem Diphenylamin entsprechender Effekt scheint angedeutet zu sein, auch wenn man von der Differenz noch einen Teil dem etwas größeren Volumen der CO-Gruppe gegenüber der NH_2-Gruppe zuschreibt. Da wegen der Beweglichkeit der aliphatischen Reste die Werte τ_{eff} in jedem Falle bereits klein sind, ist der Hinweis auf einen Effekt nicht ganz eindeutig. Es ist demnach noch möglich, daß der Effekt beim Diphenylamin mit dem Charakter der am N-Atom substituierten Benzolkerne und einer dadurch bedingten Einwirkung auf die Ladungsverteilung am N-Atom zusammenhängt.

Neben Diphenylamin wurde auch Diphenyläther (s. Tab. 4) untersucht. Für den erstaunlich kleinen Wert $\tau_{eff} = 0{,}28 \cdot 10^{-11}$ sec kommt hier noch viel weniger eine Erklärung in Betracht durch Drehung des ganzen Moleküls oder auch nur durch Drehung eines Benzolrings um die Bindung vom O-Atom zum anderen Benzolring als Achse. Während jedoch beim Diphenylamin für das Umklappen des Moments ein Vorgang (Protonensprung) in einem räumlich kleinen Bereich des Moleküls angenommen werden konnte, würde der entsprechende Vorgang beim Diphenyläther das Umklappen der Bin-

dungen (durch die gestreckte Lage) sein und das ganze Molekül in seiner Form und Beweglichkeit betreffen. Chemische Erfahrungen[16] scheinen darauf hinzuweisen, daß der O-Valenzwinkel beim Diphenyläther größer ist als der Tetraederwinkel; das würde der Möglichkeit des Umklappens entgegenkommen. Man könnte auch versuchen, das auffällige Ergebnis durch ein Pendeln zwischen zwei verschiedenen Valenzwinkeln und durch eine Drehschwingung über einen weiten Winkelbereich zu erklären. — Auch beim Diphenyläther ist es noch möglich, daß der aromatische Charakter der Substituenten eine Rolle spielt (insbesondere bei komplanarer Lage der Ringe). Die Messung eines Äthers mit aliphatischen Gruppen (Di-*n*-buthyläther) gab aus demselben Grunde wie beim entsprechenden Amin keinen so eindeutigen Hinweis auf einen Effekt (Tab. 4). Erst recht beim Diäthyläther ist wegen der kleinen Relaxationszeit der Nachweis schwierig. Es ist möglich, daß sich ein Umklappmechanismus in der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit im Gesamtbereich der Mischung Äther/unpolares Lösungsmittel bemerkbar macht. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß von den unter a) aufgeführten einfach substituierten Benzolderivaten nur diejenigen mit der Gruppe —OR (Anisol) eine ins Gewicht fallende Beweglichkeit zeigten.

Besondere Mechanismen (Umklappung, Protonensprung) sind m. W. bei der dielektrischen Relaxation von Molekülen in Flüssigkeiten und Lösungen bisher nicht in Betracht gezogen worden, jedenfalls lagen mir keine direkten experimentellen Hinweise vor. Es ist nun Anlaß gegeben, die Hinweise weiter zu verfolgen. Auch bei den hochmolekularen Stoffen und Kunststoffen wird man damit zu der Annahme geführt, daß die genannten Mechanismen bei Anwesenheit der Gruppen $\diagup\!\overset{H}{\underset{|}{N}}\!\diagdown$ und $\diagup O \diagdown$ (Anilinharze, Polyamide, Polyvinyläther und -ester, Silikone, Proteine) eine Rolle spielen.

4. Folgerungen für eine Mikrowellen-Molekülspektroskopie in Dipolflüssigkeiten

Die Meßergebnisse von τ_{eff} bei längeren Wellen erlauben etwas über den Verlauf der Dispersions- und Absorptionskurve im cm-Wellengebiet auszusagen; zugleich ergeben sich für die Messungen in diesem Gebiet wichtige Aufgaben in Weiterverfolgung der durch jene Ergebnisse eröffneten molekularphysikalischen Gesichtspunkte. (Die mittlere Wellenlänge λ_s des Dispersionsgebiets für ein in Benzol verdünnt gelöstes Dipolmolekül mit $\tau = 1 \cdot 10^{-11}$ sec ist $\lambda_s = 2\pi c\tau \approx 1{,}8$ cm.).

So kommt das Bestehen zweier Relaxationszeiten τ_f und τ_r bei einem Molekül, welches sich in einem $\tau_{\mathrm{eff}} < \tau_f$ äußerte, in der Form der Dispersions- und Absorptionskurve zum Ausdruck, und zwar um so mehr, je unterschiedlicher die beiden Werte sind. Allgemein ist für 2 Relaxationszeiten die Abhängigkeit des Realteils ε' und des Imaginärteils ε'' der komplexen DK $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ von der Frequenz ω durch folgende Ausdrücke gegeben, wenn $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \ll \varepsilon_\infty$ ist, d. h. eine verdünnte Lösung von Dipolen vorliegt:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + c_2 \frac{\varrho_{12}}{M_{12}} \frac{4\pi N}{9kT}\left[\frac{\mu_f^2}{1+\omega^2\tau_f^2} + \frac{\mu_r^2}{1+\omega^2\tau_r^2}\right] = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{1+\omega^2\tau_f^2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_r^2}$$

$$\varepsilon'' = c_2 \frac{\varrho_{12}}{M_{12}} \frac{4\pi N}{9kT}\left[\frac{\mu_f^2 \omega\tau_f}{1+\omega^2\tau_f^2} + \frac{\mu_r^2 \omega\tau_r}{1+\omega^2\tau_r^2}\right] = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{1+\omega^2\tau_f^2}\omega\tau_f + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_r^2}\omega\tau_r$$

(ε_0 = statische DK, ε_∞ = DK für hohe Frequenzen, ϱ_{12} = Dichte, $M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2$ = Molekulargewicht der Mischung, c_2 = Molanteil der Dipolmoleküle, N Loschmidtsche Zahl). ε_2 bedeutet einen Zwischenwert ($\varepsilon_0 > \varepsilon_2 > \varepsilon_\infty$) der DK, der sich ergeben würde, wenn der Beitrag von μ_f unwirksam bliebe. ε' würde diesen Wert in einem gewissen Frequenzgebiet annehmen, wenn τ_r sehr klein gegen τ_f wäre; man hätte dann eine klare Trennung in 2 Dispersionsstufen mit 2 Absorptionsmaxima. Wegen der Breite des einzelnen Dispersionsgebiets ist dazu nötig, daß die beiden τ sich um mindestens zwei Zehnerpotenzen unterscheiden. Abb. 3 zeigt den Verlauf von ε' und ε''

[16] A. Lüttringshaus jr., Liebigs Ann. Chem. **528**, 223 [1937].

für zwei Relaxationszeiten, die im Verhältnis $\tau_r : \tau_f = 1:100$, 1:10, 1:5 und 1:2 stehen, und den Verlauf bei einem einzigen τ (1:1); dabei ist angenommen, daß die beiden Stufen gleich groß sind ($\mu_f^2 = \mu_r^2$. $\vartheta = 45°$).

In Abb. 3 ist unser Verfahren der Bestimmung und Diskussion der Werte τ_{eff} dadurch charakterisiert, daß bei einer festen Frequenz (etwa beim 1. Teilstrich der Abszisse) vor Beginn der Dispersion von ε' bei den gezeichneten Kurven verschiedene ε''-Werte festgestellt werden. Jeder dieser Kurven kann man eine Kurve für ein einziges, bei kleinen Frequenzen effektives τ_{eff} zuordnen (für 1:5 z. B. gestrichelt eingezeichnet); die Abweichung von dieser Kurve zeigt sich dann erst im Dispersionsgebiet und bedeutet, daß die Verkleinerung von ε'' an der betr. Stelle (1. Abszissen-Teilstrich) gegenüber der Kurve (1:1) davon herrührt, daß die Relaxation eines Momentanteils nach hohen Frequenzen verschoben ist.

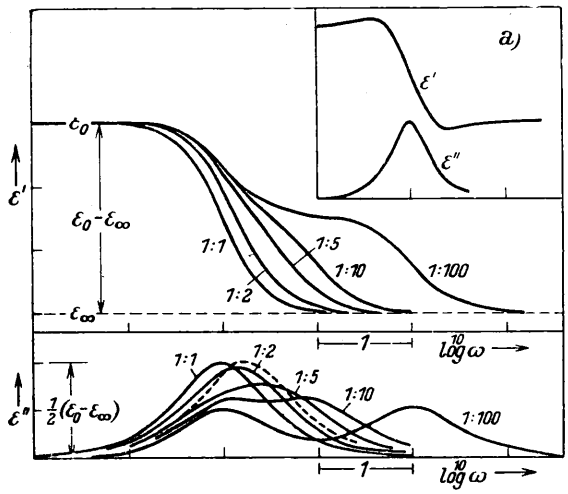


Abb. 3. Dispersions- und Absorptionskurven (ε' und ε'' in Abhängigkeit von $\log \omega$ bei zwei Relaxationszeiten τ_r und τ_f eines verdünnt gelösten Dipolmoleküls; $\tau_r : \tau_f = 1:100$; 1:10; 1:5; 1:2 und 1:1. a) Schematischer Verlauf bei Resonanzcharakter des Übergangs.

Nach den Ergebnissen der τ_{eff}-Messungen an Benzolderivaten mit gewinkeltem Substituenten (Abschn. 3a) sollte also z. B. eine verdünnte Lösung von Anisol eine geringe Verbreitung der ε'- und ε''-Kurven aufweisen, etwa der Kurve $\tau_r : \tau_f = 1:2$ entsprechend. Für Benzylchlorid, Benzaldehyd, Acetophenon, Äthylbenzoat dagegen wird der Verlauf nahezu durch die Kurve (1:1) für ein τ gegeben sein. Bei Anilin, den Toluidinen und Naphthylamin entspricht die Verbreiterung mindestens Kurven $\tau_r : \tau_f = 1:5$ bis 1:10, wenn die Orientierung des Moments μ_r als Rotationsdiffusion beschrieben werden kann. Es wäre noch denkbar, daß in besonderen Fällen die Umorientierung von μ_r Resonanzcharakter (mit starker Dämpfung) besitzt, entsprechend der Abb. 3a. In diesem Falle verliert eine Abschätzung eines Wertes τ_r aus $\tau_{eff} < \tau_f$ ihre Bedeutung. Die Frage müßte durch genaue Messung der Frequenzabhängigkeit bei cm- und mm-Wellen untersucht werden. Solche Messungen wären geeignet, bei Molekülen wie Diphenylamin und Diphenyläther tiefer in den Mechanismus der Dipolorientierung einzudringen, als es durch die Messung von τ_{eff} bei langen Wellen möglich ist.

Moleküle, die mehr als zwei Relaxationszeiten haben, oder denen ein Spektrum von Relaxationszeiten zuzuschreiben ist, müssen in den ε'- und ε''-Kurven für ihre Lösungen die entsprechenden Verbreiterungen zeigen, und zwar besonders ausgeprägt, wenn die τ-Werte sich über einen großen Bereich erstrecken. Beispiele sind nach den τ_{eff}-Messungen die in Abschn. 3c genannten aliphatischen Kettenmoleküle. Die Dispersionsmessung bei cm-Wellen wird hier mehr über die Verteilung der Relaxationszeiten und damit über die Kinetik der Kettenmoleküle aussagen können.

Bisher liegen nur sehr wenige Untersuchungen bei dm- und cm-Wellen vor, welche für τ_{eff}-Messungen die Abhängigkeit der Relaxation von der Struktur und der Beweglichkeit des einzelnen Moleküls zu erfassen versuchen. (Konzentrierte Lösungen oder reine Dipolflüssigkeiten, bei denen in besonderen Fällen mehrere Relaxationszeiten durch spezielle Dipolwechselwirkung und Assoziation auftreten, bleiben in dieser Hinsicht außer Betracht, es sei denn, die Dipolwechselwirkung ist gering und kann gegenüber dem Effekt der Struktur des Einzelmoleküls vernachlässigt werden.) Ein erster Versuch, eine von der Struktur des Einzelmoleküls herrührende Verbreiterung der Dispersionskurve im Dispersionsgebiet selbst festzustellen, wurde bei Wellen bis zu etwa 9 cm an aliphatischen Chloriden (*n*-Octyl-, *n*-Decyl-, *n*-Dodecyl- und Cetylchlorid) und 3-Chlordiphenyl unternommen[5a], wobei sich die entsprechenden Abweichungen in der Dispersion zeigten. Es wurden zwar die reinen Flüssigkeiten untersucht, doch ist in den genannten Fällen der Einfluß der Dipolwechselwirkung nur gering. Bei den aliphatischen Chloriden kommt noch eine bevorzugte Parallellagerung benachbarter Moleküle hinzu und damit eine Änderung der Relaxationszeitver-

	In 10^{-11} sec				
	gemessen bei cm-Wellen				gem. bei m-Wellen
	J.u.P.[19])	W.u. Th.[20])	Cr.u.S. [21])	H.H.J. u. W.[18])	Fischer
	19°	19°	18,5°		23°
Chlorbenzol . . .	—	0,75	1,085	—	1,06
Brombenzol . . .	1,05	1,0	—	1,1	1,27
Nitrobenzol . . .	1,16	1,15	1,3	—	1,32
Chloroform . . .	0,77	—	—	—	0,84
Aceton	0,33	0,32	0,33	0,33	0,33
Äthylbenzoat . .	—	1,2	1,76	—	1,22
Benzophenon . .	1,64	2,2	1,81	1,81	2,04

Tab. 5. Relaxationszeiten von Dipolmolekülen in Benzollösung, gemessen bei cm- und m-Wellen.

teilung gegenüber der verdünnten Lösung; doch zeigte der Vergleich mit einer Mischung (Benzol), daß die Verbreiterung in der Lösung stärker ist, in der reinen Flüssigkeit also sogar ein Teil der Relaxationszeiten durch die Parallellagerung unterdrückt wird. Es ist damit sichergestellt, daß die gefundenen Verbreiterungen durch die Struktur des Einzelmoleküls bedingt sind. M. Magat[17] hat kürzlich in einer Diskussionsbemerkung über mehr orientierende Messungen bei 10 cm Wellenlänge an aliphatischen Chloriden und Bromiden berichtet, die nach den kurzen Angaben ganz den obigen Ergebnissen entsprechen. Ebenso ergeben die an gleicher Stelle veröffentlichten und diskutierten Messungen[18] an Dipollösungen großer Zähigkeit (Lösungen in Paraffin) dieselben Erfahrungen wie bei den aliphatischen Chloriden, ihren Mischungen und Lösungen mit unpolaren Flüssigkeiten.

Auf der Diskussionstagung der Faraday Society über Dielektrika 1946 wurde über Messungen an verdünnten Lösungen von Dipolmolekülen in Benzol mit den in den letzten Jahren entwickelten Methoden der Zentimeterwellentechnik bei 1,25 und 3,2 cm berichtet[18–21]. Die meisten der dort untersuchten Moleküle waren auch Gegenstand der früher und jetzt mitgeteilten Messungen bei längeren Wellen, so daß die Ergebnisse verglichen werden können. Tab. 5 enthält die Ergebnisse der verschiedenen Autoren. Im Dispersionsgebiet wurde ε'' bzw. $\varepsilon''/\varepsilon' = \mathrm{tg}\,\delta$ nur für zwei Wellenlängen bestimmt und die Auswertung unter Annahme einer einzigen Relaxationszeit vorgenommen. Die Voraussetzung trifft für die untersuchten Moleküle nach unseren τ_{eff}-Messungen zu. Die bei cm-Wellen bestimmten τ-Werte der verschiedenen Autoren weichen z. Tl. noch erheblich voneinander ab, so daß die Genauigkeit bisher kaum mehr als 10% betragen dürfte. Die Werte stimmen gut mit den bei m-Wellen gemessenen Relaxationszeiten überein, deren absolute Größe nun auf $\pm$ 10% festgelegt ist. Im allgemeinen scheinen die letzteren ein wenig höher zu liegen. Eine Auswahl der Moleküle im Hinblick auf eine Diskussion des Zusammenhangs zwischen Relaxationszeit, Struktur und innermolekularer Beweglichkeit erfolgte bei den cm-Wellen-Messungen offenbar nicht, ausgenommen eine Meßreihe von D. H. Whiffen u. H. W. Thompson[18], die den früheren Ergebnissen an aliphatischen Chloriden und Ketonen (s. Abschn. 3c) entspricht. Es wäre Aufgabe weiterer Messungen, den bei langen Wellen diskutierten Fragestellungen genauer nachzugehen. Dabei muß man die Messungen im Dispersionsgebiet allerdings bei einer größeren Anzahl verschiedener Wellenlängen durchführen, wenn man die interessanten Fälle mit zwei und mehreren Relaxationszeiten vornimmt.

Sowie eine Übersicht über die Relaxationserscheinungen in verdünnten Lösungen im Sinne einer Mikrowellen-Molekülspektroskopie vorliegt, wird man auch Ergebnisse an reinen polaren und assoziierten Flüssigkeiten und die Erscheinungen in sehr zähen Lösungsmitteln erfolgreich diskutieren können, und aus einer Mikrowellenspektroskopie der Dipolflüssigkeiten wesentliche Erkenntnisse über Dipolwechselwirkung und Assoziation erhalten.

[17] M. Magat, Trans. Faraday Soc. **42** A, 160 [1946].
[18] H. Walburton Hall, J. G. Halliday, W. A. Johnson u. S. Walker, Trans. Faraday Soc. **42** A, 136, 155 ff. [1946].
[19] W. Jackson u. J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **42** A, 101, 155 ff. [1946].
[20] D. H. Whiffen u. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **42** A, 114, 155 ff. [1946].
[21] F. J. Cripwell u. G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **42** A, 149, 155 ff. [1946].

NOTIZEN

Ausreduzierte Wellengleichungen für Elementarteilchen von halbzahligem Spin

Von F. L. Bauer

Institut für theoret. Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 720–721 [1949]; eingeg. am 24. Okt. 1949)

Wellengleichungen von diracähnlichem Typus für Elementarteilchen mit beliebigem ganz- oder halbzahligen Spin

$$\left(\beta_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \varkappa\right) \psi(\mathbf{x}) = 0 \qquad (1)$$

wurden in letzter Zeit öfters diskutiert. Die Matrizen β_μ formulierte erstmals de Broglie[1] mit der „méthode de fusion"; bei N-facher Fusion ist der maximale Eigenwert der Matrizen β_μ $N/2$. Die Wellenkomponenten sind N-stufige Undoren[2]. Bei dieser von Belinfante[3] zu ausführlichen Untersuchungen angewandten Schreibweise der Wellengleichungen handelt es sich um noch nicht ausreduzierte Darstellungen; die Wellengleichungen zerfallen noch in vollständig unabhängige Teilsysteme. Die Undoren geradzahliger Stufe fallen mit den Tensoren zusammen, von denen bekannt ist, daß sie durch gewisse Symmetrie- und Spurbedingungen ausreduziert werden.

Lubanski[4] hat die Matrizen β_μ durch die Vertauschungsrelationen der Gruppe $\mathfrak{d}_5$ der infinitesimalen Drehungen des R_5 definiert:

$$[[\beta_\mu \beta_\nu] \beta_\lambda] = \beta_\mu \delta_{\nu\lambda} - \beta_\nu \delta_{\mu\lambda} .$$

Diese Definition ist der von de Broglie gleichwertig: Die Fusion beliebiger Darstellungen liefert stets eine neue, wobei die maximalen Eigenwerte addiert werden; ein Satz von Dirac-Matrizen bildet die einfachste Darstellung, von der de Broglie ausgeht. Durch die Fusion zweier Dirac-Darstellungen erhält man die Kemmer-Matrizen, aus denen alle Tensordarstellungen des ganzzahligen maximalen Eigenwerts M durch weitere Fusion hervorgehen.

Die Darstellungen zum halbzahligen maximalen Eigenwert $M + 1/2$ gewinnt man nun vorteilhaft durch Fusion einer tensoriell geschriebenen passenden Darstellung vom maximalen Eigenwert M mit einer Dirac-Darstellung.

Aus den 5-reihigen Kemmer-Matrizen β_μ erhält man die Kemmerschen Gleichungen des skalaren Mesons

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \psi_\mu + \varkappa \psi &= 0 , \\ \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi + \varkappa \psi_\alpha &= 0 , \end{aligned} \qquad (2)$$

liefern, erhält man durch die Fusion

$$\beta_\mu = \beta_\mu \times 1 + 1 \times \frac{\gamma_\mu}{2} \qquad (\gamma_\mu \text{ Dirac-Matrizen}) \quad (3)$$

die einfachste Darstellung zum maximalen Eigenwert 3/2 und die zugehörigen Wellengleichungen

$$U = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \psi_\mu + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right) \psi = 0, \qquad (4')$$

$$U_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right) \psi_\alpha = 0. \qquad (4'')$$

ψ und ψ_α sind ein Skalar und ein Vierervektor, deren Elemente selbst vierkomponentige Diracsche Wellenfunktionen sind.

Von den Gln. (4) läßt sich noch ein Bestandteil abspalten. Kombiniert man sie gemäß $U' = \gamma_\mu U_\mu - U$, so ergibt sich für die Linearkombination

$$\psi' = \gamma_\mu \psi_\mu - \psi \qquad (5')$$

die Wellengleichung $\left(\varkappa - \frac{\gamma_\mu}{2} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right) \psi' = 0$, also eine Dirac-Gleichung. Bildet man $U'_\alpha = U_\alpha + \gamma_\alpha U$, so genügt die Linearkombination

$$\psi'_\alpha = \psi_\alpha + \gamma_\alpha \psi \qquad (5'')$$

der *viermal vierkomponentigen Spin-3/2-Gleichung*

$$\gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\mu} \psi'_\mu + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right) \psi'_\alpha = 0 , \qquad (6)$$

die wir zur Unterscheidung von der üblichen skalaren Dirac-Gleichung eine *vektorielle Dirac-Gleichung* nennen wollen. Im Gegensatz zu den von Bhabha[5] und seiner Schule verwendeten Darstellungen tritt in unserer der Vektor-Spinor-Transformationscharakter zutage.

Man kann die Ausreduktion auch vornehmen, ohne die Transformationsformeln explizit zu benutzen. Das wird im nächsten Abschnitt wichtig werden. Fordert man nämlich $\psi' = 0$, so schaltet man die in Gl. (4)

[1] L. de Broglie, Théorie générale des particules à spin (méthode de fusion). Gauthiers-Villars, Paris 1943.

[2] Undoren transformieren sich wie die Komponenten einer Diracschen Wellenfunktion oder wie Produkte aus solchen.

[3] F. J. Belinfante, Physica **6**, 849, 887 [1939].

[4] J. K. Lubanski, Physica **9**, 310 [1942].

[5] Bhabha schreibt seine Gleichung dem Proton zu. B. S. Madhavarao, V. R. Thiruvenkatachar u. K. Venkatachaliengar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **187**, 385 [1946], haben Matrizen für diesen Fall aufgestellt, die von Le Couteur, Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 63 [1948], zu weiteren Rechnungen verwendet wurden. Auch Hönl und Boerner haben Matrizen angegeben.

enthaltene Dirac-Gleichung aus. Das bedeutet, daß man die Wellenkomponenten von (4) der „Spurbedingung"

$$\psi = \gamma_\mu \psi_\mu \tag{4a}$$

unterwirft. Hier liegt es nahe, mit dieser Bedingung in die Gl. (4″) einzugehen. Man erhält die vektorielle Dirac-Gleichung[6] in einer anderen Form

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\gamma_\mu \psi_\mu + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_\alpha = 0\,, \tag{7}$$

Die Gl. (4′) wird überflüssig, denn sie folgt aus Gl. (7).

Die 10-reihigen Kemmer-Matrizen β_μ für das vektorielle Meson liefern Wellengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi_{\mu\alpha} + \varkappa\psi_\alpha &= 0\,,\\ \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_\alpha + \varkappa\psi_{\alpha\beta} &= 0 \end{aligned} \tag{8}$$

mit den Komponenten eines Tensors II. Stufe, der durch die Bedingung der schiefen Symmetrie ausreduziert ist. Durch Fusion gemäß Gl. (3) entstehen die Wellengleichungen

$$U_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi_{\mu\alpha} + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_\alpha = 0\,, \tag{9′}$$

$$U_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_\alpha + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_{\alpha\beta} = 0\,, \tag{9″}$$

die wie die Gln. (4) weiter ausreduziert werden können. Bildet man

$$U' = {}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}U_{\mu\nu} + \gamma_\varrho U_\varrho \text{ und } U'_\alpha = \gamma_\mu U_{\alpha\mu} - \gamma_{\alpha\mu}U_\mu\,,$$

wobei $\gamma_{\alpha\beta} = {}^1/_2(\gamma_\alpha\gamma_\beta - \gamma_\beta\gamma_\alpha)$ ist,

so genügen die Linearkombinationen

$$\psi' = {}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} + \gamma_\varrho\psi_\varrho\,, \tag{10′}$$

$$\psi'_\alpha = \gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} - \gamma_{\alpha\mu}\psi_\mu \tag{10″}$$

den Wellengleichungen $\left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi' = 0$ und

$$\left(\varkappa - \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi'_\alpha - \gamma_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi'_\mu = 0\,.$$

Dies sind eine gewöhnliche und die vektorielle Dirac-Gleichung von vorhin. Schaltet man sie aus, indem man $\psi' = 0$ und $\psi'_\alpha = 0$ fordert, so erhält man zunächst die Nebenbedingungen

$${}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} + \gamma_\varrho\psi_\varrho = 0\,, \tag{9a′}$$

$$\gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} = \gamma_{\alpha\mu}\psi_\mu \tag{9a″}$$

und daraus schließlich durch eine Umformung

$$\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0\,, \tag{9b′}$$

[6] Von dieser Gleichung, die Prof. Bopp auf etwas anderem Weg gefunden hat, ist vorliegende Untersuchung ausgegangen.

$$\psi_\alpha + \gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} = 0\,. \tag{9b″}$$

Es ist noch in einfacher Weise möglich, mit (9b″) in (9″) einzugehen. So erhält man schließlich eine *bivektorielle Dirac-Gleichung*

$$\left.\begin{aligned} -\gamma_\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_{\beta\mu} - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_{\alpha\mu}\right)\\ + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_{\alpha\beta} = 0 \end{aligned}\right| \tag{11}$$

mit den sämtlichen Nebenbedingungen

$$\psi_{\alpha\beta} + \psi_{\beta\alpha} = 0 \text{ und } \gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0\,,$$

wodurch *fünf mal vier* wesentliche *Komponenten* für diese zweite *Spin-3/2-Gleichung* frei bleiben. (9′) wird wiederum überflüssig.

Daß die so gewonnenen Darstellungen nicht weiter zerlegt (ausreduziert) werden können, folgt aus allgemeinen Sätzen über die Darstellungsgrade der Drehgruppe.

Die vorstehenden Umformungen haben wir auch mit den Matrizen β_μ ausgeführt, auf deren Wiedergabe wir hier verzichten wollen. In ähnlicher Weise können wir die Ausreduktion für Wellengleichungen von Teilchen höheren Spins behandeln. Bezüglich der Beweise und aller Einzelheiten sei auf einen ausführlichen Bericht verwiesen.

Hrn. Prof. Bopp danke ich herzlich für Anregung[7] und Diskussion.

[7] F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948]; F. Bopp u. F. L. Bauer, ebenda **4a**, 611 [1949].

Zur Spin-Bahn-Koppelung im Atomkern

Von H. Gaus

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 721—723 [1949]; eingeg. am 15. Nov. 1949)

Es ist öfter untersucht worden[1], ob sich der Aufbau der Atomkerne auf Grund eines „Potentialtopf-" oder „Schalen"-Modells ähnlich dem der Elektronenhülle erklären läßt. Bei einem solchen Modell wird angenommen, daß man sich im Kern näherungsweise jedes der Nukleonen für sich in einem gemeinsamen Felde bewegt vorstellen darf. Diese Überlegungen erhielten neue Bedeutung und eine starke empirische Bestätigung durch die Arbeiten von Haxel, Jensen und Suess[2] bzw. Goeppert-Mayer[3], die zeigten, daß man die empirisch ausgezeichneten Nukleonenzahlen als Besetzungszahlen abgeschlossener Schalen dann verstehen kann, wenn man annimmt, daß bei der Bewegung eines Nukleons im Kern eine sehr starke Spin-Bahn-Koppelung besteht, die zur Folge hat, daß das Termschema eines Atomkerns im Gegensatz zur Atomhülle nicht der Russel-

[1] s. z. B. Bethe u. Bacher, Rev. mod. Physics 8, § 32 ff. [1936].

[2] Haxel, Jensen u. Suess, Naturwiss. **35**, 376 [1948].

[3] Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **75**, 1969 [1949].

enthaltene Dirac-Gleichung aus. Das bedeutet, daß man die Wellenkomponenten von (4) der „Spurbedingung"

$$\psi = \gamma_\mu \psi_\mu \tag{4a}$$

unterwirft. Hier liegt es nahe, mit dieser Bedingung in die Gl. (4″) einzugehen. Man erhält die vektorielle Dirac-Gleichung[6] in einer anderen Form

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\gamma_\mu \psi_\mu + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_\alpha = 0\,, \tag{7}$$

Die Gl. (4′) wird überflüssig, denn sie folgt aus Gl. (7).

Die 10-reihigen Kemmer-Matrizen $\overline{\beta_\mu}$ für das vektorielle Meson liefern Wellengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi_{\mu\alpha} + \varkappa\psi_\alpha &= 0\,,\\ \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_\alpha + \varkappa\psi_{\alpha\beta} &= 0 \end{aligned} \tag{8}$$

mit den Komponenten eines Tensors II. Stufe, der durch die Bedingung der schiefen Symmetrie ausreduziert ist. Durch Fusion gemäß Gl. (3) entstehen die Wellengleichungen

$$U_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi_{\mu\alpha} + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_\alpha = 0\,, \tag{9′}$$

$$U_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_\alpha + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_{\alpha\beta} = 0\,, \tag{9″}$$

die wie die Gln. (4) weiter ausreduziert werden können. Bildet man

$$U' = {}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}U_{\mu\nu} + \gamma_\varrho U_\varrho \text{ und } U'_\alpha = \gamma_\mu U_{\alpha\mu} - \gamma_{\alpha\mu}U_\mu\,,$$

wobei $\gamma_{\alpha\beta} = {}^1/_2(\gamma_\alpha\gamma_\beta - \gamma_\beta\gamma_\alpha)$ ist,

so genügen die Linearkombinationen

$$\psi' = {}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} + \gamma_\varrho\psi_\varrho\,, \tag{10′}$$

$$\psi'_\alpha = \gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} - \gamma_{\alpha\mu}\psi_\mu \tag{10″}$$

den Wellengleichungen $\left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi' = 0$ und

$$\left(\varkappa - \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi'_\alpha - \gamma_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi'_\mu = 0\,.$$

Dies sind eine gewöhnliche und die vektorielle Dirac-Gleichung von vorhin. Schaltet man sie aus, indem man $\psi' = 0$ und $\psi'_\alpha = 0$ fordert, so erhält man zunächst die Nebenbedingungen

$${}^1/_2\,\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} + \gamma_\varrho\psi_\varrho = 0\,, \tag{9a′}$$

$$\gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} = \gamma_{\alpha\mu}\psi_\mu \tag{9a″}$$

und daraus schließlich durch eine Umformung

$$\gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0\,, \tag{9b′}$$

[6] Von dieser Gleichung, die Prof. Bopp auf etwas anderem Weg gefunden hat, ist vorliegende Untersuchung ausgegangen.

$$\psi_\alpha + \gamma_\mu\psi_{\alpha\mu} = 0\,. \tag{9b″}$$

Es ist noch in einfacher Weise möglich, mit (9b″) in (9″) einzugehen. So erhält man schließlich eine *bivektorielle Dirac-Gleichung*

$$\left.\begin{aligned} -\gamma_\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\psi_{\beta\mu} - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\psi_{\alpha\mu}\right)&\\ + \left(\varkappa + \frac{\gamma_\mu}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\right)\psi_{\alpha\beta} &= 0 \end{aligned}\right| \tag{11}$$

mit den sämtlichen Nebenbedingungen

$$\psi_{\alpha\beta} + \psi_{\beta\alpha} = 0 \text{ und } \gamma_{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} = 0\,,$$

wodurch *fünf mal vier* wesentliche *Komponenten* für diese zweite *Spin-3/2-Gleichung* frei bleiben. (9′) wird wiederum überflüssig.

Daß die so gewonnenen Darstellungen nicht weiter zerlegt (ausreduziert) werden können, folgt aus allgemeinen Sätzen über die Darstellungsgrade der Drehgruppe.

Die vorstehenden Umformungen haben wir auch mit den Matrizen β_μ ausgeführt, auf deren Wiedergabe wir hier verzichten wollen. In ähnlicher Weise können wir die Ausreduktion für Wellengleichungen von Teilchen höheren Spins behandeln. Bezüglich der Beweise und aller Einzelheiten sei auf einen ausführlichen Bericht verwiesen.

Hrn. Prof. Bopp danke ich herzlich für Anregung[7] und Diskussion.

[7] F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948]; F. Bopp u. F. L. Bauer, ebenda **4a**, 611 [1949].

Zur Spin-Bahn-Koppelung im Atomkern

Von H. Gaus

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 721—723 [1949]; eingeg. am 15. Nov. 1949)

Es ist öfter untersucht worden[1], ob sich der Aufbau der Atomkerne auf Grund eines „Potentialtopf-" oder „Schalen"-Modells ähnlich dem der Elektronenhülle erklären läßt. Bei einem solchen Modell wird angenommen, daß man sich im Kern näherungsweise jedes der Nukleonen für sich in einem gemeinsamen Felde bewegt vorstellen darf. Diese Überlegungen erhielten neue Bedeutung und eine starke empirische Bestätigung durch die Arbeiten von Haxel, Jensen und Suess[2] bzw. Goeppert-Mayer[3], die zeigten, daß man die empirisch ausgezeichneten Nukleonenzahlen als Besetzungszahlen abgeschlossener Schalen dann verstehen kann, wenn man annimmt, daß bei der Bewegung eines Nukleons im Kern eine sehr starke Spin-Bahn-Koppelung besteht, die zur Folge hat, daß das Termschema eines Atomkerns im Gegensatz zur Atomhülle nicht der Russel-

[1] s. z. B. Bethe u. Bacher, Rev. mod. Physics 8, § 32 ff. [1936].

[2] Haxel, Jensen u. Suess, Naturwiss. **35**, 376 [1948].

[3] Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **75**, 1969 [1949].

Saunders-Koppelung, sondern der (j,j)-Koppelung entspricht.

Im folgenden soll nun darauf hingewiesen werden, daß sich eine solche Spin-Bahn-Koppelung aus der in der vektoriellen Mesontheorie angenommenen Wechselwirkung zwischen dem Mesonfeld und dem Nukleonenfeld zwanglos ergibt. Dabei soll die Frage nach der Art der Erzeugung des Mesonfeldes durch die Nukleonen und damit auch die Frage, ob die Sättigungseigenschaften der Kernkräfte auf einem Austauschcharakter beruhen oder andere Ursachen haben, ganz offen gelassen werden. Dementsprechend soll das Mesonfeld nur durch einen reellen Vierervektor φ^μ beschrieben werden. Die Wechselwirkung mit dem Nukleonenfeld sei in der Lagrange-Funktion durch den Term

$$L_1 = g\,\varphi_\mu\,v^\nu - \frac{f}{\varkappa}\,\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\nu}\right)u^{\mu\nu}$$

gegeben[4], worin v^μ der Stromdichtevektor,

$$v_0 = \psi^*\psi\,, \quad v^k = \psi^*\alpha_k\psi\,,$$

und $u^{\mu\nu}$ der antimetrische „Spindichtetensor" der Nukleonen ist,

$$u^{k\,l} = \psi^* i\beta\alpha_k\psi\,, \qquad u^{xy} = \psi^*\beta\sigma_z\psi\,.$$

Die Wechselwirkungsparameter g und f haben die Dimension einer Ladung, $\varkappa^{-1}$ ist die Compton-Wellenlänge der Mesonen. Addiert man zu L_1 die der kräftefreien Dirac-Gleichung entsprechende Lagrange-Funktion, so erhält man durch Variation von ψ^* bei zeitlich konstantem φ^μ die folgende Dirac-Gleichung[5] ($\vec{\varphi} = \varphi^k = \varphi_k$, $\varphi_0 = -\varphi^0$):

$$\left\{-\frac{E}{c} + \frac{g}{c}\varphi^0 + \vec{\alpha}\left(\mathfrak{p} - \frac{g}{c}\vec{\varphi}\right) + \beta\,m\,c + i\beta\vec{\alpha}\frac{f}{c\,\varkappa}\,\mathrm{grad}\,\varphi^0 + \beta\vec{\sigma}\,\frac{f}{c\,\varkappa}\,\mathrm{rot}\,\vec{\varphi}\right\}\psi = 0\,.$$

Unter Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung $W/2\,m\,c^2$ gegen 1 geht dies über in die zweidimensionale Schrödinger-Gleichung ($W = E - m\,c^2$):

$$W = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\,m} - \frac{g}{m\,c}\vec{\varphi}\,\mathfrak{p} + \frac{1}{2\,m\,c^2}\left(g^2\vec{\varphi}^2 + \frac{f^2}{\varkappa^2}\,(\mathrm{grad}\,\varphi^0)^2\right) - \frac{g}{2\,m\,c}\,\frac{\hbar}{i}\,\mathrm{div}\,\vec{\varphi} + \left(\frac{f}{\varkappa} - \frac{\hbar\,g}{2\,m\,c}\right)\vec{\sigma}\,\mathrm{rot}\,\vec{\varphi} - \frac{\hbar\,f}{2\,m\,c\,\varkappa}\,\Delta\,\varphi^0 - \frac{f}{m\,c\,\varkappa}\,\vec{\sigma}\left[\mathrm{grad}\,\varphi^0 \times \left(\mathfrak{p} - \frac{g}{c}\vec{\varphi}\right)\right] + g\,\varphi^0\,.$$

Bei einem statischen Mesonfeld entspricht der Vektor $\vec{\varphi}$ einem konstanten Magnetfeld; er kann also nur von Null verschieden sein, wenn eine Richtung ausgezeichnet ist, d. h. wenn der Potentialtopf, in den das Nukleon eingelagert wird, ein „magnetisches Moment" besitzt. Hier soll der Einfachheit halber angenommen werden, daß dies nicht der Fall ist, daß also $\vec{\varphi} = 0$ ist. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die paarweise Spinabsättigung der Nukleonen im Kern gerade auf der Wirkung der $\vec{\varphi}$-Terme beruhen könnte. Weiter werde angenommen, daß der letzte Term ein anziehendes Kernpotential liefert, das schematisch als abgeschrägtes Rechteckpotential dargestellt sei:

$$g\,\varphi^0 = -V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } 0 < r < R \\ -V_0 + \dfrac{V_0}{R'}(r-R) & \text{für } R < r < R + R' \\ 0 & \text{für } r > R + R'\,. \end{cases}$$

Drückt man dann φ^0 durch V aus, so erhält man mit $\mathfrak{r}\times\mathfrak{p} = \hbar\vec{L}$:

$$W = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\,m} - V(r) + V_0\,\frac{V_0}{2\,m\,c^2}\,\frac{f^2}{g^2}\,\frac{1}{(\varkappa R')^2} - V_0\,\frac{f}{g}\,\frac{\hbar}{m\,c}\,\frac{1}{\varkappa R'}\,\frac{1}{r}\,(\vec{\sigma}\vec{L} + 1)\,,$$

wobei die letzten beiden Summanden außerhalb des Anstiegbereiches des Potentials wegzulassen sind. Zur Abschätzung der Größenordnung der durch den letzten Summanden ($= V'$) hervorgerufenen Änderung der Energieniveaus ΔW werde R' klein gegen $R \approx$ Potentialradius $\approx$ Kernradius angenommen und zunächst $\psi^*\psi$ über den Bereich des Potentialanstieges als konstant $\approx (4\pi R^3/3)^{-1}$ betrachtet. Dann wird

$$\Delta W = \int \psi^* V'\psi\,\mathrm{d}\tau = V_0\,\frac{f}{g}\,\frac{\hbar}{m\,c}\,\frac{1}{\varkappa}\,\frac{3}{R^2}\begin{Bmatrix} -(l+1) \\ l \end{Bmatrix},$$

worin $-(l+1)$ für Spin parallel Bahndrehimpuls, $+l$ im antiparallelen Falle steht. (Die Vorzeichen in dem Ausdruck L_1 wurden willkürlich so gewählt, daß bei positivem f und g die Begünstigung der Parallelstellung herauskommt.) Nimmt man f und g von gleicher Größenordnung an, so folgt mit (klassischer Elektronenradius r_0 als Längeneinheit) $R = a\,r_0$, $\varkappa^{-1} \approx 0{,}5\,r_0$, $\hbar/m\,c = 0{,}075\,r_0$:

$$\Delta W \approx V_0\,\frac{1}{10\,a^2}\begin{Bmatrix} -(l+1) \\ l \end{Bmatrix},$$

was in der Größenordnung der geforderten Termverschiebung liegt. Dabei ist zu beachten, daß man bei größerem l nicht mehr $\psi^*\psi \sim R^{-3}$ setzen darf, da dann die Dichte am Kernrande infolge der Zentrifugalkraft größer wird als in der Mitte. Dieser Effekt erhöht den Anstieg der Aufspaltung mit l. Beim Vergleich dieser Aufspaltung mit dem Abstand der Terme von verschiedenen l-Werten im Potentialtopf ist ferner zu beachten, daß auch der letztere Abstand als Funktion des Kernradius mit $1/a^2$ abnimmt.

Zur Errechnung der Feldgrößen φ^μ werden im allgemeinen die Feldgleichungen von Proca benutzt, siehe z. B.[4] und[5]. Dann ergibt sich bekanntlich in der neutralen Theorie ein abstoßendes Potential $g\varphi^0$, während in der symmetrischen zwar ein anziehendes Potential $g\varphi^0$, aber für das Tensorkraftpotential der Neutron-Proton-Wechselwirkung das falsche Vorzeichen herauskommt[5]. Es können sich aber erhebliche

[4] Kemmer, Proc. Roy. Soc. [London] **166**, 127 [1938].

[5] Bethe, Physic. Rev. **57**, 260 [1939].

Änderungen ergeben, wenn man z. B. auch nichtlineare Mesontheorien mit in Betracht zieht. Wie oben bemerkt, sollte hier von diesen Fragen, die auch die Lagrange-Funktion im nukleonenfreien Raum betreffen, sowie von der Möglichkeit, verschiedene Mesontheorien zu kombinieren, ganz abgesehen werden und vor allem darauf hingewiesen werden, daß sich in jedem Fall aus der Kombination des Feldtensors mit dem Spindichtetensor für das Nukleon eine starke Koppelung zwischen Spin und Bahndrehimpuls ergibt.

Hrn. Prof. Heisenberg und Hrn. Prof. v. Weizsäcker möchte ich für viele lehrreiche Unterhaltungen und Hinweise herzlich danken.

BESPRECHUNGEN

Einführung in die Elektrizitätslehre. Einführung in die Physik, 2. Bd. Von R. W. Pohl. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. 13. und 14. Aufl., 4°, 302 S. mit 497 Abb., Preis DM 18.60.

Einführung in die Optik. Einführung in die Physik, 3. Bd. Von R. W. Pohl. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948. 7. und 8. Aufl., 4°, 356 S. mit 565 Abb., Preis DM 21.—.

Eigenart und Vorzüge von Pohls dreibändiger „Einführung in die Physik" sind zu bekannt, als daß sie breiter Schilderung bedürften. Entstanden als Darstellung der Experimentalvorlesung, in deren Versuchs- und Demonstrationstechnik Pohl ja ganz neue Wege beschritt, wurde das Werk von Auflage zu Auflage eine immer vollständigere Gesamtdarstellung der Physik bis zu den modernsten Ergebnissen und Fragestellungen hin. Den Ausgang bilden stets einem großen Hörerkreis vorführbare und nach den Angaben des Buches reproduzierbare Versuche, so ausgewählt und angelegt, daß aus ihnen möglichst ohne mathematische Entwicklungen die allgemeinen Zusammenhänge herausspringen.

Die Notwendigkeit, die Bände diesmal ganz neu zu setzen, ermöglichte zahlreiche kleinere und größere Änderungen an Text und Abbildungen, insbesondere in der Elektrizitätslehre. Sie dienen einerseits dazu, die Grundlinien noch deutlicher und prägnanter hervortreten zu lassen, andererseits erweitern sie auf den gegenwärtig besonders wichtig gewordenen Gebieten den behandelten Stoff beträchtlich. Daß diese Inhaltsvermehrung fast ohne Umfangsvergrößerung sich ermöglichen ließ, ist erstaunlich. Schon durch Verkleinerung und Zusammenfassung von Abbildungen wurde viel Raum gewonnen, andererseits durch knappere und gedrängtere Gestaltung von Text und Formeln, was vielfach den Überblick sogar erleichtert hat. Hier und da mußten dabei freilich die ohnehin schon nicht immer geringen Anforderungen an den Leser noch weiter gesteigert werden. Aber ein Physikbuch soll bekanntlich keine bequeme Bergbahn sein. Zu welchen Gipfeln und zu welchen Ausblicken Pohls „Einführung" (streckenweise mehr ein „Führer für Geübte") den eifrig mitsteigenden Leser hinaufführt, verdient größte Bewunderung.

Größere Änderungen, Umstellungen und Einfügungen betreffen u. a. in der *Elektrizitätslehre*: Verknüpfung elektrischer und magnetischer Felder (Rowlandscher Versuch); Kräfte im Magnetfeld; Dia-, Para- und Ferromagnetismus; Wechselströme; elektrische Schwingungen und Wellen (Quarzuhr; Schwebungssummer; Empfindlichkeit der Wellenempfänger): Elektronenoptik; Ionenleitung in Salzkristallen; Hallspannung; Elektrophorese; Radioaktivität (Energietönungen; Paarbildung und Zerstrahlung; Höhenstrahlung und Mesonen; nicht behandelt ist die „Kernchemie"); Lorentz-Umformungen (u. a. Lebensdauer und Reichweite der Mesonen als Beispiel der Einsteinschen Zeitdehnung); neuer Schlußabschnitt: Die elektrischen Einheiten.

In der *Optik*: Zylinderlinsen; Bildfeldwölbung und Astigmatismus; Strahlungsstärke (insbesondere richtungsunabhängige) und Beleuchtungsstärke; Beugung (Abbildung von Nichtselbstleuchtern; Phasenkontrastverfahren); Beersches Extinktionsgesetz; Farbton und Schichtdicke; Kirchhoffsches Gesetz; selektive thermische Emission; Anhang: Dosierung von Röntgenlicht. — Zu berichtigen ist auf S. 330, Z. 8: „. . . wie auch eine allseitig (nicht einseitig!) beleuchtete Kreidekugel."

E. Vogt, Marburg (Lahn).

Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Von Gerhart Jander. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, herausgeg. von G. Jander und W. Klemm, Bd. I. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. 367 S. mit 78 Abb., 8°. Preis geb. DM 36.—.

Der vorliegende erste Band der geplanten Monographiensammlung über Probleme der anorganischen und allgemeinen Chemie ist dem eigenen Arbeitsgebiet des Verf. entnommen, der es nicht nur zum Teil erst erschlossen und seit vielen Jahren erfolgreich erweitert hat, sondern auch durch die Ausarbeitung und Entwicklung moderner physikalischer Methoden, wie etwa der konduktometrischen Maßanalyse, grundsätzlich Beiträge zu unseren Kenntnissen über das chemische Verhalten der Stoffe in verschiedensten nichtwässerigen Lösungsmitteln zu liefern vermochte. Das Buch umfaßt in acht ausführlichen Kapiteln die Chemie in den wasserfreien (flüssigen) Lösungsmitteln Fluorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Salpetersäure, Jod, Schwefeldioxyd und Essigsäureanhydrid; es berichtet eingehend über die Löslichkeiten und Umsetzungen anorganischer und organischer Verbindungen sowie über Molgewicht, Solvatation, Assoziation, Komplexbildung, Dissoziation, Leitfähigkeit, amphoteres Verhalten usw. der verschiedenen Stoffe in diesen Lösungsmitteln.

Der leitende Gedanke, die genannten Lösungsmittel als „wasserähnlich" zu bezeichnen, liegt darin,