ZEITSCHRIFT
FÜR
NATURFORSCHUNG

Kuratorium

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

Teil a

Astrophysik, Physik, Physikalische Chemie

Herausgeber
A. KLEMM UND L. WALDMANN
Redakteur W. MERZ

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG DER
INSTITUTE DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Band 6a 1951

VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG
TÜBINGEN

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Anschrift des Verlags und der Redaktion: Tübingen, Mathildenstr. 29
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Teil b

enthält Arbeiten aus Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie und verwandten Gebieten

Inhaltsverzeichnis

Originalarbeiten

Heft 1

E. Fues u. E. H. Wagner, Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel I 1
W. Braunbek, Zur Darstellung von Wellenfeldern 12
E. Krautz, Spektroskopische Untersuchungen des Verhaltens von Oxydkathoden in Gasentladungen . 16
K. Elser u. M. Hoch, Das Verhalten verschiedener Gase und die Trennung von Gasgemischen in einem Wirbelrohr 25
H. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Die Dissoziation des Schwefeldampfes 32
H. Richter u. O. Fürst, Das amorphe Germanium 38
L. Biermann, O. Haxel u. A. Schlüter, Neutrale Ultrastrahlung von der Sonne 47
H.-J. Binge, Einige Bemerkungen zu der Theorie von Weizsäcker über die Entwicklung der Riesensterne 49

Heft 2

W. Stetter u. W. Bothe, Die Energieniveaus des hochangeregten N^{15}-Kernes 61
A. Schlüter, Dynamik des Plasmas II. Plasma mit Neutralgas 73
E. Fues u. E. H. Wagner, Zur Streifenstruktur des Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel II 79
I. Broser u. R. Warminsky, Die Veränderung der Lumineszenz und der elektrischen Leitfähigkeit von CdS-Kristallen durch Bestrahlung mit α-Teilchen 85
I. Bredt, Wasserstoff bei hohen Temperaturen . . 103
E. Hückel u. B. Krause, Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen 112

Heft 3

E. C. v. Roka, Sonnenaktivität und kosmische Strahlung 117
H. Steinwedel, Zum Formalismus linearer Feldtheorien 123
E. H. Wagner, Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel III 133
A. Münster, Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen I. Umwandlungen I. Ordnung . . . 139
M. J. Higatsberger, Über einen Impuls-Massenspektrographen 151
H. Behrens u. F. Rössler, Flammenspektren von Systemen mit NO_2-gebundenem Sauerstoff . . . 154
H. Schüler u. L. Reinebeck, Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Benzoldampf . 160

Heft 4

H. Steinwedel, Zur Strahlungsrückwirkung in der Wheeler-Feynmanschen Neuformulierung der Elektronentheorie 173
H.-J. Kopineck, Zweizentrenintegrale mit 2s- und 2p-Funktionen. II. Ionenintegrale 177
H. Welker, Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung 184
W. Luck, Über die Gültigkeit des Lambertschen und des Beerschen Gesetzes 191
W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Abklingzeiten organischer Leuchtstoffe 202
H. Koren u. E. Treiber, Eine Erweiterung der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung. Zugleich VI. Mitt. zur Berechnung der Molpolarisation . . . 206
H. Korsching, Diffusionstrennmaschine für Gase 213

Heft 5

H. Koppe, Die Streuung eines Teilchens an einer Potentialschwelle 229
A. Elsas u. E. Vogt, Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion II 233
W. Budde, Untersuchungen über die Ausbreitung von Raumwellen II 238
O. Ritter, C. Lieseberg, H. Maier-Leibnitz, A. Papkow, K. Schmeiser u. W. Bothe, Untersuchung der Streuung von Positronen an Elektronen in der Wilsonschen Nebelkammer 243
H. Behrens, Untersuchungen an den Xenonisotopen ^{133}X und ^{135}X in der Wilsonschen Nebelkammer 249
M. Schön, Über die strahlungslosen Übergänge in Sulfidphosphoren 251
P. Brauer, Zur Gittertheorie der Ionenkristalle, insbesondere der Erdalkalichalkogenide 255
F. Rössler, Die Reabsorption von Strahlung in der Quecksilberhochdruckentladung 263
H. Schüler u. L. Reinebeck, Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Naphthalindampf 270

Heft 6

W. Heisenberg, Zur Frage der Kausalität in der Quantentheorie der Elementarteilchen 281

H. Koppe, Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung 284

M. Schön, Über die Terme der Aktivatoren im Bändermodell der Sulfidphosphore 287

W. Hanle u. H. Schneider, Versuche mit dem Scintillationszähler 290

H. Ewald, Die Massen der Substandards ^{1}H, ^{2}D. ^{12}C und anderer leichter Atome 293

E. Sänger, Zum Problem der chemischen Zündung thermischer Kernreaktionen 302

G. Kortüm u. W. Luck, Absorptionsuntersuchungen an der sichtbaren Bande des Bromdampfes . . 305

W. Luck, Absorptionsuntersuchungen an der sichtbaren Bande des Joddampfes 313

G. Frohnmeyer, Interferenzpunkt-Streuung auf Röntgen-Rückstrahlaufnahmen 319

Heft 7

E. Schopper, S. Magun u. W. Braun, Zum Herschel- und Clayden-Effekt in Kernspur-Emulsionen 338

H. Hoerlin, Die Quantenausbeute der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen als Funktion der Wellenlänge und der Sensibilisierung 344

R. H. Herz, Ionometric Half Value Layer Meter for Measurements of the Quality of X-Rays 350

E. Hellmig, Über einige in der Theorie der Farbenphotographie gebräuchliche Farbräume 353

H. Pick u. R. W. Pohl, Zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte in Ionenkristallen 360

O. Stasiw u. J. Teltow, Zwei neue experimentelle Belege für die gemischte Fehlordnung und die Störstellenassoziation in Silberbromid 363

M. Biltz, Spektral Sensitivity and Chemical Sensitization of Photographic Emulsions 366

A. Hautot u. H. Sauvenier, Sur la nature des centres de sensibilité des emulsions photographiques 370

H. Ammann-Braß, Elektronenmikroskopische Untersuchung der physikalischen Reifung von chlorsilberarmen photographischen Emulsionen 372

W. Meidinger, Studien über den photographischen Entwicklungsprozeß II (Feinkornentwicklung) 375

H. Bäckström, Über den Einfluß von Sauerstoff auf die Empfindlichkeit photographischer Schichten 377

E. Weyde, Über die Silberausscheidung durch Keime beim Silbersalzdiffusionsverfahren (Agfa-Copy-rapidprozeß) 381

W. Behrendt, Vertikaler Eberhard-Effekt und Schwarzschild-Effekt beim Agfacolorfilm 382

E. L. Jahn u. H. Staude, Die Löslichkeit von Bromsilber in komplexbildenden Lösungsmitteln. 1. Mitt.: Löslichkeit in Natriumsulfitlösungen . . . 385

G.-M. Schwab, S. Paparos u. I. Tsipouris, Die Wärmetönung der Bildung von Natriumoxalat aus Natriumformiat 387

J. Mattauch, Über die Fehlerverteilung bei der photometrischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten 391

F. E. Simon, Some Considerations Concerning Nernst's Theorem 397

K. Clusius u. H. Meyer, Niederschlagsbilder von Gasströmungen durch Thermodiffusion 401

W. Jost u. L. Sieg, Beobachtungen an anomalen Brennerflammen 403

F. Koref, Über die Lichtausbeute der gasgefüllten Wolframdoppelwendellampe 405

Heft 8

H. Tietz, Die klassische Mechanik als Transformationstheorie 417

R. Haase, Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse I 420

W. Hanle u. H. Scherer, Dichroismus gereckter Folien 437

H. Scherer, Über dichroitisch angefärbte Polarisatoren 440

E. Fischer, Dielektrische Polarisation und Relaxation von Lösungen und Mischungen polarer (einschließlich assoziierter) Stoffe unter Annahme des Onsagerschen inneren Feldes 446

E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Über die differentielle Thermokraft dünner Metallschichten . 456

H. Hintenberger, Erfahrungen mit Metallfolien als Hochvakuumdichtungen 459

Heft 9

W. Wessel, Zur relativistischen Quantenmechanik II 473

W. Wessel, Zur Theorie des Elektrons II . . . 478

H. Salecker, Zur Frage eines Massenunterschiedes zwischen Elektron und Positron 484

A. Klemm, Der Isotopie-Effekt der elektrolytischen Kationen-Wanderung in Halogeniden 487

A. Klemm, H. Hintenberger u. A. Lundén, Anreicherung der leichten Zinkisotope durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkchlorid 489

W. Fucks u. W. Budde, Positive Kugelkorona und Schwingungsmessungen 494

W. Kossel u. K. Strohmaier, Zum Elementarvorgang der Lichtbeugung 504

Heft 10

H. Koppe, Fermi-Statistik für Systeme mit Wechselwirkung 517

H. Steinwedel, Zum Formalismus linearer Feldtheorien II 519

R. Haase, Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse II 522

K. Hengst, Die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von Anthracen bei Anregung mit Licht und Kathodenstrahlen 540

E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Zur Theorie der absoluten Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte 544

K. Ueberreiter u. G. Kanig, Die Kettenlängenabhängigkeit des Volumens, des Ausdehnungskoeffizienten und der Einfriertemperatur von fraktionierten Polystyrolen 551

Heft 11

H. Reichenbach, Über die erkenntnistheoretische Problemlage und den Gebrauch einer dreiwertigen Logik in der Quantenmechanik 569
H. Thurn u. W. Bothe, Die Maxima der Auslösekurve der kosmischen Ultrastrahlschauer . . . 576
N. Adams u. H. J. J. Braddick, Time and other Variations in the Intensity of Cosmic Ray Neutrons . 592
H. D. Rathgeber, Vergleich von Reichweite und Energiespektrum der durchdringenden Teilchen der Ultrastrahlung 598
E. Schopper, K. H. Höcker u. E. Rössle, Absorptionsanalyse der sternauslösenden Komponenten der Ultrastrahlung 603
A. Schlüter, Solare Ultrastrahlung und Erdmagnetfeld 613
A. Ehmert u. A. Sittkus, Ein ortszeitlicher weltweiter Tagesgang der kosmischen Ultrastrahlung bei geringen erdmagnetischen Störungen durch Korpuskeln 618
A. Ehmert, Zur Deutung der Tagesgänge der kosmischen Ultrastrahlung bei leichten magnetischen Störungen 622
K. O. Kiepenheuer, Über die Verdampfung der Sonnenkorona 627
V. H. Regener, Selbstregistrierung des Zodiakallichtes 632
F. W. P. Götz u. F. Volz, Aroser Messungen des Ozongehaltes der unteren Troposphäre und sein Jahresgang 634
H.-K. Paetzold, Über die Erfassung der atmosphärischen Ozonverteilung durch die Benutzung von Mondfinsternissen 639
W. Rau, Eiskeimbildung durch dielektrische Polarisation 649
W. Kramer, Ein optisches Registrierphotometer 658
H. Maier-Leibnitz, Impuls bei der Vernichtung langsamer Positronen in verschiedenen festen Stoffen 663
R. Mühleisen, Zur Methodik der luftelektrischen Potentialmessungen. Einfluß des Windes bei radioaktiven Kollektoren 667
W. Braunbek, Ein der WKB-Methode verwandtes Verfahren zur Entwicklung von Wellenfeldern 672
B. Groß, Über Funktionen von Delta-Funktionen 676
G. Pfotzer, Über die spektrale Empfindlichkeit eines Neutronenzählers mit Bremsmantel 679
A. Seeger, Berechnung des elektrostatischen Feldes eines Mehrdraht-Antikoinzidenz-Zählrohres . . 688
H. Jürgensen u. H. M. Weiß, Untersuchungen an Geiger-Müller-Zählern mit mehreren Zähldrähten 694
A. E. Grün u. E. Schopper, Über die Fluoreszenz von Gasen bei Anregung durch α-Teilchen 698
E. Schopper u. B. Schumacher, Messung von Gasdichten mit Korpuskularstrahlsonden . . . 700
G. Glaser, Über die Erzeugung sehr hoher Temperaturen im Hochleistungsfunken 706
F. Binder, Über das permanent polarisierte Dielektrikum 714
U. Dehlinger, Vorgänge in übersättigten Mischkristallen 718
H. Richter u. G. Breitling, Das amorphe Arsen 721
W. Bösenberg u. E. Fues, Die Randschicht eines Germanium-Flächengleichrichters im Flußbereich. Vorläufige Mitteilung 741

Heft 12

A. Henglein, Die Massen von ^{23}Na, ^{39}K und ^{41}K 745
F. E. Ilse † u. H. Hartmann, Das Termsystem eines Ions mit zwei d-Außenelektronen in einem Feld oktaedrischer Symmetrie. Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen. 3. Mitt. 751
H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins mit oktaedrischer Symmetrie. Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen. 4. Mitt. . . . 754
H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Über die Absorptionsspektren elektrostatischer Komplexionen dreiwertiger Übergangselemente mit oktaedrischer Symmetrie. Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen. 5. Mitt. 760
L. Holleck u. H. J. Exner, Methylcellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades in ihrer Auswirkung auf polarographische Reduktionen 763
K. Bechert u. H. Marx, Ebene Wellen endlicher Amplitude in idealen Gasen 767
H. Gheri, 27^{d}-Variation der harten Komponente der kosmischen Strahlung und Magnetfeld der Erde zur Zeit eines Minimums der Sonnenaktivität . . . 775

Notizen

W. Thirring, Zum Kopplungsschema der Mesonen 53
K. Geiger, Komplexer β-Zerfall beim ^{88}Rubidium 54
H. Poeverlein, Nachtrag zu „Über Wellen in anisotropen Ausbreitungsverhältnissen“ 55
W. Hanle u. H. Scherer, Versuche zur Polarisation des Sternenlichtes 165
W. Kossel u. W. Herchenbach, Stromstarker Scheibengenerator mit übernormaler Ladungsdichte 166
M. Danos u. H. Steinwedel, Multipolschwingungen der Protonen gegen die Neutronen im Tröpfchenmodell des Atomkerns 217
M. Danos, Resonanzen bei (γ;n)-Prozessen . . . 218
W. Heywang, Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter 219
R. Schrader u. K. Wirtz, Dichte und Molvolumen von schwerem Wasser zwischen 20° und 100° C 220
H. Hintenberger, Der Öffnungsfehler bei der ionenoptischen Abbildung eines Punktes mit Hilfe eines beliebig begrenzten homogenen Magnetfeldes 275
J. A. Prins, Über den amorphen Zustand . . . 276
O. Reifenschweiler, Ein Weg zur Verbesserung von Ionenquellen 331
K. H. Lauterjung u. L. Niklas, Über ein Gerät zur automatischen Aufnahme von Zählrohr-Charakteristiken 333
A. Citron, Barometereffekt und Tagesgang großer Luftschauer 334

W. E. Thirring, Zum Wert der Renormalisationskonstanten 462
H. Ewald u. A. Henglein, Beobachtung von Ionen-Dissoziationen mit Hilfe eines Parabelspektrographen 463
W. Guber u. K. H. Riggert, Komplementäre Filtermethode für Raman-Untersuchungen an Kristallpulvern 464
I. Broser u. W. Reichardt, Über den Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Korngröße bei polykristallinen Kristallphosphoren 466
G. Mayr, Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Kristallisation und auf die Zusammensetzung von Mischkristallen 467
K. Strohmaier, Ein einfaches Verfahren zur Herstellung großflächiger durchsichtiger Häute von Aluminiumoxyd mit einer Dicke zwischen 50 und 300 mμ 508
W. Weiskirchner, Der Brechungsquotient dünner Al_2O_3-Häutchen 509
O. Armbruster, W. Kossel u. K. Strohmaier, Über die Registrierung von Konzentrationsgradienten nach dem Minimalstrahlverfahren . 510
G. Knoerzer, Zur Beseitigung störender Aufladungen nichtleitender Objekte und Leuchtschirme im Elektronenstrahl 511
A. Klemm, Anreicherung von ^{6}Li durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem LiCl . . . 512
E. Völcker, Eine einfache Indikation von Undichtigkeiten an Hochvakuumapparaturen 512
M. Heisler, Ch. Schmelzer u. K. Schuhmann, Ein einfacher Monochromator 513
E. Hückel u. B. Krause, Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen (Nachtrag) 514
E. Clar, Bemerkung zu voranstehendem Nachtrag von E. Hückel und B. Krause 515
J. Katz, Eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey 515
A. Flammersfeld, ^{86}Rubidium, ein neues Isomer von T 1,06 min Halbwertszeit 559
P. Brauer, Über den Einbau von Tl^+ in NaCl und KCl 560
P. Brauer, Über Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden 561
P. Brauer, Über Störstellen, die in Erdalkalichalkogeniden durch Einbau Seltener Erden hervorgerufen werden 562
A. Sittkus u. D. Ganz, Ein ungewöhnlicher Anstieg der Ultrastrahlung 563
H. Hartmann, Die kurzwelligen Banden der V^{3-}-Komplexe 781
K. Schubert u. H. Fricke, Kristallstruktur von GeTe 781

Zusammenfassungen aus Band 6b

W. Strohmeier u. G. Briegleb, Zur Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten im Gaszustand bei verschiedenen Temperaturen durch isotherme Destillation im Hochvakuum 782
G. Briegleb u. W. Strohmeier, Absorptionsmessungen an Keto-Enol-Gleichgewichten im Gaszustand 782
W. Lautsch u. W. Rothkegel, Zur Kinetik des Zerfalls von Diazoessigester und Nitrosoalkyl-Harnstoffen an sauren bzw. basischen Wirkungsgruppen von ionenaustauschenden Permutoiden 782
W. Broser u. W. Lautsch, Ein neues Verfahren zur Messung der optischen Aktivität 782
A. Weiss u. U. Hofmann, Batavit 783
M. Drechsler, Über neue Schaltelemente und deren Zusammenhang mit Schaltproblemen des Zentralnervensystemes 783

Berichte

E. Schoenberg, Neue Ideen zur Kosmogonie . 222
W. F. Berg, Photographic Sensitivity and Chemical Sensitisation of Emulsions 408
A. Karolus, Einige Bemerkungen zu den e-Bestimmungen der letzten Jahre 411

Besprechungen

H. Alfén, Cosmical Elektrodynamics (A. Schlüter) 55
Astronomisches Rechen-Institut, Heidelberg, Astronomisch-Geodätisches Jahrbuch für 1952 (F. Schmeidler) 168
H.-J. Aufm Kampe, Das Wetter und seine Ursache (O. Dinkelacker) 472
F. Bandow, Lumineszenz (R. Tomaschek) . 58
L. Bergmann u. Cl. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik (A. Klemm) 170
L. Bieberbach, Einführung in die analytische Geometrie (H. J. Kanold) 280
H. Brandt u. E. Kamke, Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung (E. Ullrich) 228
E. Broda, Advances in Radiochemistry (W. Herr) 170
L. de Broglie, Physik und Mikrophysik (W. Gentner) 335
E. Dennert, Die Natur — das Wunder Gottes im Lichte der modernen Forschung (Fr. Dessauer) 278
A. Duschek, Vorlesungen über höhere Mathematik, Bd. 1 u. 2 (E. Ullrich) 744
W. Finkelnburg, Einführung in das Studium der Physik (W. Braunbek) 277
F. A. Fischer, Grundzüge der Elektroakustik (W. Schaaffs) 227
Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen (G. Kortüm) 470
P. Frauenfelder u. P. Huber, Einführung in die Physik, I. Bd. (A. Schmillen) 469
W. Gröbner u. N. Hofreiter, Integraltafel. 1. u. 2. Tl. (W. Luck) 280
S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes (J. Meixner) 564
O. Hahn, New Atoms (F. A. Paneth) 169
H. Hasse, Höhere Algebra (E. Ullrich) . . . 279
G. Herrmann u. S. Wagener, Die Oxydkathode, 2. Tl. (B. Cysae) 470
W. Herzog, Siebschaltungen mit Schwingkristallen (H. Piloty) 58

R. Hill, The Mathematical Theory of Plasticity (E. Ullrich) 171
C. Hoffmeister, E. Rohlfs u. P. Ahnert, Die veränderlichen Sterne der nördlichen Milchstraße. Teil VI (G. R. Miczaika) 744
W. Holzapfel, Der Weg zum Atom (W. Luck) 564
H. H. Hopkins, Wave Theory of Aberrations (v. Meyeren) 469
E. Jänecke, Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken (E. Jenckel) 280
H. Jeffreys, Theory of Probability (E. Ullrich) 471
H. Israël, Das Gewitter (A. Schmauß) . . . 168
E. Kirschbaum, Destillier- und Rektifiziertechnik (K. Kümmerle) 59
G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik (R. Mecke) 783
J. Lense, Kugelfunktionen (E. Ullrich) . . . 471
E. Lohr, Vektor- und Dyadenrechnung für Physiker und Techniker (H. Müller) 171
N. W. McLachlan, Ordinary Non-Linear Differential Equations in Engineering and Physical Sciences (E. Ullrich) 171
F. Mühlig, Der 24-m-Interferenzkomparator des Geodätischen Instituts in Potsdam (F. R. Jung) . 278
F. Ollendorf, Die Welt der Vektoren (E. Ullrich) 472
H. Pitsch, Lehrbuch der Funkempfangstechnik (H. Tischner) 58
E. Rabald, Corrosion Guide (G. Schikorr) . 516
G. Ronge, Atom und Element vor zweieinhalb Jahrtausenden (P. Walden) 60
L. Rosenfeld, Theory of Electrons (J. H. D. Jensen) 227
H. Schlichting, Grenzschicht-Theorie (H. Görtler) 784
E. Schrödinger, Space-Time Structure (W. E. Thirring) 516
H. Siedentopf, Grundriß der Astrophysik (L. Biermann) 167
A. Sommerfeld, Optik (W. Kossel) . . . 56
A. Sommerfeld, Mechanik der deformierbaren Medien (W. Tollmien) 469
Th. Vikkerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing (E. Elöd) 470
H. Vogt, Kosmos und Gott (H. Siedentopf) 277
K. W. Wagner, Einführung in die Lehre von den Schwingungen und Wellen (W. O. Schumann) 57

Berichtigungen

Berichtigung zu Seite 103 von Band 6a 228
Berichtigung zu Seite 263 von Band 6a 472
Berichtigung zu Seite 319 von Band 6a 472

Nachrichten

Metallurgischer Weltkongreß 60
Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie . . 116
„Sektion für Kristallkunde" der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft 172
Spektroskopiker-Treffen 172
Internationales Komitee für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik 227
Hauptversammlung 1951 der Max-Planck-Gesellschaft 416

Nachrufe, Gedenktage, Geburtstage

Arnold Sommerfeld † 228
Adolf v. Harnack 280
E. Spenke, Walter Schottky 65 Jahre alt . . . 336
K. Clusius u. H. Ammann, John Eggert zum 1. August 1951 337
W. Pauli, Arnold Sommerfeld † 468
W. Bothe, Erich Regener 70 Jahre 565
O. Hahn, Erich Regener und die Max-Planck-Gesellschaft 568

Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel I

Von E. FUES und E. H. WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 1–12 [1951]; eingegangen am 30. November 1950)

In früheren Arbeiten des einen von uns [1, 2] ist der Gegenstand skizziert worden, für den hier eine ausführliche Berechnung mitgeteilt wird. Die hier gegebene Form erlaubt eine unmittelbare Anwendung auf die durch das Experiment gegebenen Beugungsaufnahmen. Teil I führt bis zur Aufstellung der Pendellösung beim N-Strahlproblem, soweit sich dieses in Zwei- und Dreistrahlfälle aufspaltet. Teil II benützt das Ergebnis zur Berechnung des Streifenverlaufs.

§ 1. Einführende Überlegungen

Zur Deutung der von Kossel und Möllenstedt[3, 4, 5] beim Durchtritt konvergenter Elektronenbündel durch dünne Kristallfolien beobachteten Interferenzen hat E. Fues in einer früheren Arbeit [1] eine allgemeine Theorie entworfen. Die Ergebnisse einer ausführlichen Durchrechnung für Glimmeraufnahmen, bei welchen die Elektronenbündelachse parallel zur Plättchennormale liegt, wurden in einer weiteren Arbeit [2] veröffentlicht. Eine Verallgemeinerung dieser Rechnungen auf beliebige (jedoch dem Laue-Fall entsprechend nahe senkrechte) Einfallsrichtungen und beliebige Gitterstruktur soll hier mitgeteilt werden. Um das Verständnis der etwas abstrakten Rechnungen zu erleichtern, sollen zunächst die zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge beschrieben werden.

Wie in Abb. 1 angedeutet, falle ein konvergentes Elektronenbündel mit den Einfallsrichtungen $\mathfrak{k}^e$ auf das Kristallplättchen Kr (Raumgittertranslationen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$) ein. Der Brennpunkt des Bündels und die Gittertranslationen $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ liegen in der Vorderfläche des Kristalls. Mit dem Kristall fest verbunden denken wir uns das 2π-fach vergrößerte reziproke Gitter mit den Basisvektoren $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$. $\mathfrak{B}_3$ steht auf $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ senkrecht und hat demgemäß die Richtung der Plättchennormalen. Bei Glimmer (pseudotrigonales Gitter) liegt dann $\mathfrak{B}_2$ in der Vorderfläche des Kristalls, während $\mathfrak{B}_1$ um einen kleinen Winkel aus dem Kristall herausragt. Allgemein werden wir Gittervektoren $\mathfrak{h}$ des reziproken Gitters und Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{k}$ der Elektronenwellen in Normal- (n)- und Tangential-(t)-Komponenten bezüglich der Kristalloberfläche zerlegen.

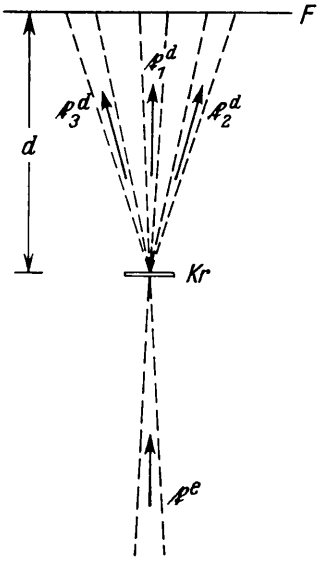


Abb. 1.

Im Kristall setzt nun der später zu erörternde Beugungsvorgang ein. Als dessen Ergebnis treten auf der Rückseite des Kristalls das divergente Primärstrahlbündel 1 mit den Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{k}_1^d$ und $(N-1)$ divergente Sekundärstrahlbündel mit den Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{k}_i^d$ $(i = 2, 3 \ldots N)$ aus. Genauer entsteht zu jeder einfallenden ebenen Welle mit der Ausbreitungsrichtung $\mathfrak{k}^e$ (Tangentialkomponente $\mathfrak{k}^{et} = \mathfrak{k}^t$) im Primärstrahl eine austretende ebene Welle mit derselben Tangentialkomponente $\mathfrak{k}_1^{dt} = \mathfrak{k}_1^t$. Im korpuskularen Bild entspricht diesen

[1] E. Fues, Ann. Physik (5) **43**, 538 [1943].
[2] E. Fues, Z. Physik **125**, 531 [1949].
[3] W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **36**, 113 [1939].
[4] W. Kossel, Ann. Physik (5) **40**, 17 [1941].
[5] G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **40**, 39 [1941].

Wellen ein unendlich dünner Parallelstrahl derselben Ausbreitungsrichtung. Ist vor und hinter dem Kristall Vakuum, so ist

$$|\mathfrak{k}^e| = |\mathfrak{k}_i^d| = 2\pi/\lambda = 2\pi/(\hbar^2/2m)E \qquad (I)$$

(λ = Elektronenwellenlänge, E = Energie der Elektronen).

Damit ist also nach Größe und Richtung $\mathfrak{k}^e = \mathfrak{k}_1^d$, die einfallenden und die durchgehenden Primärwellen können sich nur in ihren Amplituden unterscheiden.

Die als Folge von $\mathfrak{k}^e$ in den Sekundärstrahlen austretenden Wellen haben die Tangentialkomponenten

$$\mathfrak{k}_i^{dt} = \mathfrak{k}_1^{dt} + \mathfrak{h}_i^t = \mathfrak{k}_1^t + \mathfrak{h}_i^t. \qquad (II)$$

(Der i-te Sekundärstrahl entsteht nach den Vorstellungen der geometrischen Theorie durch „Spiegelung"

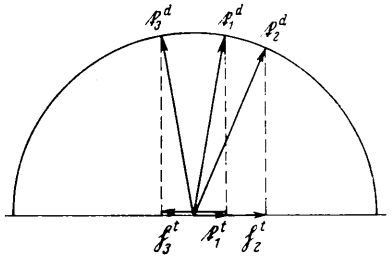


Abb. 2.

des Primärstrahls an der $\mathfrak{h}_i$ zugeordneten Netzebenenschar.) Durch (I) und (II) wird also Größe und Richtung von $\mathfrak{k}_i^d$ festgelegt, während die Amplitude vorläufig unbestimmt bleibt (Abb. 2). Der Öffnungswinkel des einfallenden Kegels ist nun bei den Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen sehr klein (Größenordnung 1°), ebenso sind die Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlen klein (Größenordnung einige Grad, bei Glimmer für 60 keV-Elektronen und die Interferenz 060 z. B. 1,9°). Die Vektoren $\mathfrak{h}_i$ der praktisch zur Reflexion kommenden Netzebenenscharen liegen daher fast parallel zur Kristalloberfläche. Der Film sei im Abstand d gleichfalls parallel zum Kristallplättchen aufgebaut, sämtliche Tangentialkomponenten der Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{h}$ lassen sich dann auch als Vektoren in der Filmebene auffassen, wenn man sie mit dem Abbildungsverhältnis d/k multipliziert. Man erhält einfach eine Abbildung des reziproken Gitters durch die austretenden Primär- und Sekundärstrahlen auf die photographische Platte, in der die Bilder aller Gitterpunkte mit demselben $\mathfrak{h}_i^t$ zusammenfallen. Der Ursprung dieses Bildes ist um $(d/k)\,\mathfrak{k}_1^t$ gegen den Durchstoßpunkt von $\mathfrak{B}_3$ mit der Filmebene verschoben, der durch das Netzwerk (den „Stern") der Kikuchi-Linien auf dem Film für eine bestimmte Elektronenenergie in eindeutiger Weise festgelegt ist (vgl. Teil II). Variiert nun $\mathfrak{k}^e$ in einem Kegel, so variiert $\mathfrak{k}_1^d$ in dem durch die Primärstrahlblende vorgegebenen Bereich. Damit erhalten sowohl der Primärstrahl wie die Sekundärstrahlen den geometrischen Umriß der Blende, letztere um $\mathfrak{h}_i^t$ gegen den Primärstrahl verschoben. Offen bleibt noch die Frage nach der Amplitude der ebenen Wellen und damit nach der Streifenstruktur der Interferenzflecke; zu deren Bestimmung müssen wir auf den Beugungsvorgang eingehen.

Das im Kristall sich ausbildende Wechselspiel der Wellen wird mit Hilfe der dynamischen Theorie als Ewaldsche Pendellösung beschrieben. Aus jeder einfallenden ebenen Welle entstehen strenggenommen $2N$ Wellenfelder aus je N ebenen Wellen. (Hierbei ist $N \to \infty$ gehend zu denken, für die Zwecke der praktischen Rechnung kann man sich jedoch auf wenige starke Strahlen, also endliches N beschränken.) N Wellenfelder entsprechen dabei den durchgehenden, N den reflektierten Wellen; die letzteren kann man bei Beschränkung auf den Laue-Fall vernachlässigen, was im folgenden geschehen soll. Die N^2 Wellen der durchgehenden Wellenfelder sind durch die Grundgleichungen der dynamischen Theorie miteinander verkoppelt. Im k-ten Wellenfeld sind die N Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{k}_{ik}$ durch einfache lineare Relationen von der Form (I) verbunden:

$$\mathfrak{k}_{ik} = \mathfrak{k}_{1k} + \mathfrak{h}_i \quad (i = 1, 2, \ldots N) \qquad (III)$$

und können daher nach Ermittlung von $\mathfrak{k}_{1k}$ leicht berechnet werden. Die $\mathfrak{k}_{1k}$-Wellen ($k = 1, 2 \ldots N$) bilden die direkte Fortsetzung der einfallenden Welle im Kristall, sie haben daher die gleichen Tangentialkomponenten wie diese. Man hat also lediglich die Normalkomponenten k_{1k}^n als Funktionen der Tangentialkomponenten $\mathfrak{k}_1^t$ zu ermitteln. Trägt man die k_{1k}^n im f-Raum des reziproken Gitters über den Tangentialkomponenten $\mathfrak{k}_1^t$ auf, so erhält man die N-schalige Fuessche Ausbreitungsfläche[6] des N-Strahlproblems für den Laue-Fall $k_{1k}^n(\mathfrak{k}_1^t)$. Diese besteht in nullter Näherung (die der geometrischen Theorie entspricht) aus N Kugeln vom Radius $k = 2\pi/\lambda$ um die Gitterpunkte $\mathfrak{h}_i$ ($i = 1, 2 \ldots N$) des reziproken Gitters; für den Laue-Fall sind nur die Halbkugeln

[6] E. Fues, Ann. Physik (5) **36**, 209 [1939].

in der $\mathfrak{k}_3$-Richtung maßgebend. Umgekehrt kann man dann an der Ausbreitungsfläche zu jedem $\mathfrak{f}_1^t$ die zugehörigen k_{1k}^n und damit $\mathfrak{f}_{1k}$ ($k = 1, 2 \ldots N$) durch „Herunterloten" von $\mathfrak{f}_1^t$ konstruieren. Dies geschieht in gleicher Weise, wie die Ausbreitungsrichtungen im Außenraum durch Herunterloten von $\mathfrak{f}_i^{dt}$ auf die Kugel vom Radius k konstruiert wurden (vgl. Abb. 2), nur daß diese Kugel im Kristall durch die kompliziertere Ausbreitungsfläche zu ersetzen ist.

Die Amplitudenverhältnisse der N ebenen Wellen $\mathfrak{f}_{ik}$ ($i = 1 \ldots N$) des k-ten Wellenfeldes lassen sich aus k_{1k}^n als Funktionen der Komponenten von $\mathfrak{f}_1^t$ durch Auflösen eines linearen homogenen Gleichungssystems mit N Gleichungen berechnen. Alle N Wellenfelder müssen so überlagert werden, daß der aus den Wellen mit $\mathfrak{f}_{1k}$ ($k = 1 \ldots N$) gebildete Primärstrahl an der Kristallvorderseite die Amplitude der einfallenden Welle $\mathfrak{f}^e$ übernimmt (die wir aus Normierungsgründen $= 1$ setzen). Der i-te Sekundärstrahl ($i = 2 \ldots N$) besteht aus den Wellen $\mathfrak{f}_{ik}$ ($k = 1 \ldots N$); da alle Sekundärstrahlen erst im Kristall entstehen, müssen ihre Gesamtamplituden in der Vorderseite des Kristalls verschwinden. Damit ist auch die Amplitude jedes an der Kristallrückseite austretenden Strahls berechenbar: sie ist gleich der Amplitude des betreffenden Strahls im Kristallinnern an der Rückseite. Außer von der (bei einer bestimmten Aufnahme konstanten) Kristalldicke D hängen daher die Amplituden der austretenden Strahlen nur von der Tangentialkomponente $\mathfrak{f}_1^t$ ab. Da sich $\mathfrak{f}_1^t$ im Verhältnis d/k vergrößert auf den Film projiziert, sind damit auch Amplitude und Intensität in der Filmebene bekannt.

Um also die Elektronenverteilung im i-ten Interferenzfleck in der Filmebene zu kennen, muß man nur die Intensität des i-ten Strahls in der Austrittsebene des Kristalls berechnen. Alle diese Rechnungen sind zwar im Prinzip einfach, führen aber für beliebiges N zu algebraischen Gleichungen N-ten Grades. Die Normalkomponenten k_{1k}^n sind nämlich die Wurzeln der Säkulargleichung des homogenen Gleichungssystems zur Berechnung der N Amplitudenverhältnisse. Diese ist in k_{1k}^n vom N-ten Grad; eine numerische Lösung genügt für unsere Zwecke nicht, da die k_{1k}^n ja als Funktionen der zwei Tangentialkomponenten $\mathfrak{f}_1^t$ gesucht sind. Man muß daher zu Näherungsmethoden (Potenzreihenentwicklungen) greifen und sich auf solche Einfallsrichtungen beschränken, für die nicht mehr als zwei Strahlen stark gekoppelt sind. „Starke Kopplung" zweier Strahlen i, j liegt vor für und in der Umgebung von Einfallsrichtungen, für die beide Strahlen durch Braggsche Reflexion im geometrischen Sinn auseinander hervorgehen. Die im Gegensatz zur „starken Kopplung" außerdem zugelassene und mathematisch viel einfacher zu behandelnde „schwache Kopplung" des i-ten Strahls mit weiteren Strahlen schließt also Einfallsrichtungen und ihre nächste Umgebung aus, die in geometrischer Strenge zu Braggscher Reflexion des i-ten Strahls an irgendeiner weiteren Netzebenenschar (außer natürlich der dem Vektor $\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_j$ zugeordneten) führen würden. Durch diese Beschränkung werden bei Glimmeraufnahmen mit schnellen Elektronen nur die engeren Umgebungen einzelner singulärer Punkte von der Betrachtung ausgeschlossen.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich jedes N-Strahlproblem in der 1. Näherung der dynamischen Theorie auffassen als Überlagerung von $(N-1)$ verschiedenen Zweistrahlfällen und $(1/2)(N-1)(N-2)$ verschiedenen Dreistrahlfällen. Diese Zwei- bzw. Dreistrahlfälle könnten auch so berechnet werden, daß man im Ansatz von vornherein nur zwei bzw. drei Strahlen berücksichtigt; man erhält dann nur ein Gleichungssystem für zwei bzw. drei Unbekannte. (Für den Zweistrahlfall hat diese Rechnungen schon MacGillavry[7] durchgeführt.) In höherer Näherung müssen jedoch weitere Strahlen berücksichtigt werden, eine Vernachlässigung einzelner Strahlen kann dann nur unter Berücksichtigung der individuellen Unterschiede in den einzelnen Kristallstrukturen erfolgen.

Beim reinen *Zweistrahlfall* wird nur die starke Kopplung zwischen dem Primärstrahl 1 und einem Sekundärstrahl i berücksichtigt. Er ist ein lineares Problem, die Tangentialkomponente $\mathfrak{f}_1^t$ tritt nur in der Form $\mathfrak{f}_1^t \cdot \mathfrak{h}_i$ auf. ($\mathfrak{h}_i$ ist der einzige im Ansatz auftretende Gittervektor, $\mathfrak{f}_1^t \cdot \mathfrak{h}_i$ die einzige skalare Invariante zwischen den beiden im Problem auftretenden Vektoren $\mathfrak{f}_1^t$ und $\mathfrak{h}_i$.) $(d/k)^2\, \mathfrak{f}_1^t \cdot \mathfrak{h}_i = \text{const}$ sind Geraden senkrecht zu $(d/k)\,\mathfrak{h}_i$ auf dem Film, sie sind die Linien konstanter Intensität. Eine solche Gerade, die praktisch mit der Kikuchi-Linie ($\mathfrak{h}_i$) zusammenfällt, entspricht auch den Richtungen $\mathfrak{f}_1$, die zu exakter Braggscher Reflexion führen. Die Intensität eines Punktes auf dem Film ist also beim Zweistrahlfall durch den senkrechten Abstand von der den Bragg-Richtungen entsprechenden Kikuchi-Linie bestimmt.

Die $(1/2)(N-1)(N-2)$ verschiedenen Dreistrahlfälle zwischen dem Primärstrahl 1 und zwei Sekundär-

[7] C. H. MacGillavry, Physica **7**, 329 [1940].

strahlen i, j ($i, j = 2, 3 \ldots N, i \neq j$) treten in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auf, die beide zu den auf den Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen zu beobachtenden Verbiegungen* der Interferenzstreifen führen können.

Man spricht von „*Umweganregung*" des Flecks j über i und umgekehrt, wenn für die betreffenden Einfallsrichtungen die Sekundärstrahlen i und j stark gekoppelt sind. Denn jeder der Sekundärstrahlen erhält für solche Einfallsrichtungen Intensität nicht nur direkt vom Primärstrahl, sondern auch auf dem Umweg über den andern Sekundärstrahl zugestrahlt. Die Intensitätsverteilung im Fleck i ist jetzt von zwei Koordinaten abhängig, als Koordinatenlinien wählt man zweckmäßig $\mathfrak{k}_1^t \cdot \mathfrak{h}_i = \text{const}$ und $\mathfrak{k}_1^t \cdot (\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_j) = \text{const}$, das sind zwei Geradenscharen senkrecht zu den Vektoren $(d/k)\,\mathfrak{h}_i$ und $(d/k)\,(\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_j)$. Das zugehörige Achsenkreuz ist im allgemeinen schiefwinklig. Die zu $(d/k)\,\mathfrak{h}_i$ senkrechte Achse ist wieder die Kikuchi-Linie $(\mathfrak{h}_i)$, längs der zu $(d/k)\,(\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_j)$ senkrechten Achse treten gegebenenfalls Streifenverbiegungen auf, auch wenn diese Gerade nicht als Kikuchi-Linie auf den Aufnahmen erscheint.

„*Doppelanregung*" tritt in den Bereichen des Flecks i auf, denen eine starke Kopplung zwischen den Strahlen 1 und j entspricht. Der Fleck i erhält in diesem Fall seine Hauptintensität zwar nur direkt vom Primärstrahl, doch ist dieser durch die starke Kopplung an den Strahl j im fraglichen Bereich so einschneidend verändert, daß sich eine Rückwirkung davon im Fleck i vorfindet. Als Koordinatenlinien empfehlen sich $\mathfrak{k}_1^t \cdot \mathfrak{h}_i = \text{const}$ und $\mathfrak{k}_1^t \cdot \mathfrak{h}_j = \text{const}$, längs der letzteren können Streifenverbiegungen auftreten.

§ 2. Das N-Strahlproblem der dynamischen Theorie beim Laue-Fall

Die Lösung des Binnenproblems der Elektronenbewegung im Kristall erfordert eine Integration der Schrödinger-Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2}\,(E - U(\tilde{\mathfrak{r}}))\,\psi = 0 \tag{1}$$

für die Elektronenwellen $\psi(\mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r})\, e^{-iEt/\hbar}$ mit der im Raumgitter des Kristalls dreifach periodischen potentiellen Energie eines Elektrons der Gesamtenergie E

$$U(\tilde{\mathfrak{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathfrak{g}} S_{\mathfrak{g}}\, e^{i\mathfrak{g}\cdot\mathfrak{r}}. \tag{2}$$

Diese führt auf das unendliche lineare Gleichungssystem [Gl. (10) bei Fues[1], wenn man den dort mit q bezeichneten Entwicklungsparameter formal gleich Eins setzt]:

$$[\mathfrak{k}^2 - \mathfrak{k}_{\mathfrak{h}}^2]\,\psi_{\mathfrak{h}} + \sum_{\mathfrak{g} \neq \mathfrak{h}} S_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}\,\psi_{\mathfrak{g}} = 0 \tag{3}$$

für jedes $\mathfrak{h}$. Hierbei ist

$$S_{\mathfrak{g}} = S^*_{-\mathfrak{g}}, \tag{4}$$

da die potentielle Energie des Elektrons reell ist;

$$\psi = \Big(\sum_{\mathfrak{h}} \psi_{\mathfrak{h}}\, e^{i\mathfrak{h}\cdot\mathfrak{r}}\Big)\, e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}} = \sum_{\mathfrak{h}} \psi_{\mathfrak{h}}\, e^{i\mathfrak{k}_{\mathfrak{h}}\cdot\mathfrak{r}} \tag{5}$$

ist die Wellenfunktion der Elektronenwellen, wobei zur Abkürzung

$$\mathfrak{k}_{\mathfrak{h}} = \mathfrak{k} + \mathfrak{h} \tag{6}$$

gesetzt ist.

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\,E + S_0 = \frac{2m}{\hbar^2}\,(E - \overline{U(\tilde{\mathfrak{r}})}) \approx \frac{2m}{\hbar^2}\,E \tag{7}$$

ist die Kreiswellenzahl der Elektronenwellen in einem Medium der mittleren Beschaffenheit des Kristalls, wobei m die Elektronenmasse und $\hbar$ die durch 2π dividierte Plancksche Konstante bedeutet. Die Summationen erstrecken sich über alle Vektoren $\mathfrak{g}$ bzw. $\mathfrak{h}$ des 2π-fach vergrößerten reziproken Gitters.

Um das lineare homogene Gleichungssystem (3) in der üblichen Form anschreiben zu können, muß man die abzählbare Menge der Vektoren $\mathfrak{h}$ des reziproken Gitters nach einem vollkommen willkürlichen Verfahren abzählen. Wenn wir dabei stets dem Ursprung des reziproken Gitters ($\mathfrak{h} = 0$) die Zahl 1 zuordnen, so hat dies nur formale Gründe; alle Vektoren $\mathfrak{h}$ sind vorerst vollkommen gleichberechtigt. Wir wollen nun das Gleichungssystem (3) als Grenzfall eines endlichen Gleichungssystems mit N Gleichungen für N Unbekannte auffassen und mit den Bezeichnungen

$$\mathfrak{k}_{\mathfrak{h}_i} = \mathfrak{k}_i = \mathfrak{k}_1 + \mathfrak{h}_i; \quad \psi_{\mathfrak{h}_i} = \psi_i;$$
$$S_{\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_k} = S_{ik} = S^*_{\mathfrak{h}_k - \mathfrak{h}_i} = S^*_{ki} \tag{8}$$

* Nach einer zwischen Hrn. Prof. Kossel, Frau Dr. Menzel und den Verff. getroffenen Vereinbarung soll künftig zwischen Streifenverschiebungen (= Abweichung von der Interferenzstreifenlage des reinen Zweistrahlfalls) und Streifenverbiegungen (= stetiger Übergang zweier Interferenzstreifen verschiedener Ordnung ineinander, vgl. Teil II) unterschieden werden. Die beiden Erscheinungen sind jedoch nicht unabhängig voneinander: Jede Streifenverbiegung bedingt eine Streifenverschiebung. In der Arbeit [2] von E. Fues wurden beide Erscheinungen noch unter dem Begriff „Streifenverschiebung" zusammengefaßt.

dafür schreiben

$$[k^2 - \mathfrak{k}_i^2]\,\eta_i + \sum_{k=1}^{N}{}' S_{ik}\,\eta_k = 0 \qquad (i = 1,2 \ldots N). \tag{9}$$

Die Summation Σ' bedeutet Weglassen des Gliedes mit $k = i$; das Gleichungssystem (9) charakterisiert das allgemeine N-Strahlproblem der dynamischen Theorie. Da wir einen Grenzübergang $N \to \infty$ nicht beabsichtigen (ein solcher wäre nach der im folgenden durchgeführten Spezialisierung auf den Laue-Fall auch nicht mehr zulässig), wurde (9) schon von vornherein ohne lim-Zeichen geschrieben. Die Koeffizientenmatrix von (9) ist wegen (8) hermitesch.

Die Zerlegung der Vektoren $\mathfrak{h}_i$ und $\mathfrak{k}_i$ in Normal- (n)- und Tangential-(t)-Komponenten bezüglich der Kristalloberfläche (positive Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ in den Kristall hinweisend) ergibt:

$$\mathfrak{k}_i = \mathfrak{n}\,k_i^{\mathrm{n}} + \mathfrak{k}_i^{\mathrm{t}}, \quad \mathfrak{h}_i = \mathfrak{n}\,h_i^{\mathrm{n}} + \mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}, \quad |\mathfrak{n}| = 1. \tag{10}$$

Damit werden die Diagonalelemente von (9)

$$[k^2 - \mathfrak{k}_i^2] = k^2 - {k_1}^{\mathrm{n}\,2} - 2\,{k_1}^{\mathrm{n}}\,h_i^{\mathrm{n}} - (\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}} + \mathfrak{h}_i)^2. \tag{11}$$

Das System (9) hat nur dann nichttriviale Lösungen, wenn seine Systemdeterminante verschwindet; diese ist wegen (11) eine algebraische Gleichung $2N$-ten Grades für ${k_1}^{\mathrm{n}}$, da $\mathfrak{k}^{\mathrm{t}}$ durch die Randbedingungen bestimmt wird. Ihre $2N$ Wurzeln sind die $2N$ Schalen der Ausbreitungsfläche des N-Strahlproblems.

Im Sinne der angestrebten Näherungslösung des Systems (9) ist zunächst eine genäherte Berechnung der Ausbreitungsfläche erforderlich. Dazu bringen wir (9) durch Division jeder Zeile mit k^2 auf dimensionslose Form und betrachten die Größenordnung der Elemente der Koeffizientenmatrix. Deren Nichtdiagonalelemente werden bei Elektronenenergien von einigen 10^4 eV und Strukturamplituden von einigen eV ganz summarisch

$$S_{ik}/k^2 \simeq s \simeq 10^{-4} \quad \text{bis} \quad 10^{-5}. \tag{12}$$

Für hochindizierte Strukturamplituden wird S_{ik}/k^2 natürlich kleiner, doch soll von einer individuellen Unterscheidung zwischen den einzelnen S_{ik} abgesehen werden. Die Kleinheit des Parameters s legt als einzuschlagendes Näherungsverfahren für die Berechnung der Ausbreitungsfläche und die Lösung des Systems (9) eine Potenzentwicklung nach s nahe; ein Verfahren, das auch in den früheren Arbeiten von E. Fues[1,2] angewandt wurde. Ein formaler Grenzübergang $s \to 0$ entspricht dem Übergang von der dynamischen zur geometrischen Theorie. Die Gleichung der Ausbreitungsfläche „nullter Näherung" ist dann durch das Produkt der Diagonalkoeffizienten von (9) gegeben:

$$\prod_{i=1}^{N} (1 - \mathfrak{k}_i^2/k^2) = 0. \tag{13}$$

Sie besteht aus N Kugeln vom Radius k um die Gitterpunkte $-\mathfrak{h}_i$ [wegen (6)].

Wir wollen uns auch die Größenverhältnisse im f-Raum des reziproken Gitters klar machen: Für schnelle Elektronen zwischen 30 und 100 keV liegt der Radius k der Kugeln (13) zwischen 90 und 160 Å^{-1}. Die Abstände der interessierenden Kugeln um niedrig indizierte Gitterpunkte und die beim Laue-Fall auftretenden Tangentialkomponenten des Ausbreitungsvektors der einfallenden Welle sind unter sich von gleicher Größenordnung, aber klein gegen k. Da die Grundvektoren des 2π-fach vergrößerten reziproken Gitters bei Gitterkonstanten von einigen Ångström von der Größenordnung 1 Å^{-1} sind, so ist

$$|\mathfrak{h}_i|/k \simeq \eta \sim 10^{-1} \quad \text{bis} \quad 10^{-2}. \tag{14}$$

Die zur Reflexion kommenden Netzebenen sind nahezu parallel zur Plättchennormale, d. h. die Normalkomponenten der zugehörigen reziproken Gittervektoren sind ebenfalls klein gegen diese selbst; es ist also auch $h_i^{\mathrm{n}}/|\mathfrak{h}_i| \lesssim \eta$ oder $h_i^{\mathrm{n}}/k \lesssim \eta^2$. (Nur unter dieser Voraussetzung können die Tangentialkomponenten der Gitter- und Ausbreitungsvektoren die gleiche Größenordnung annehmen.) Von den Ausbreitungskugeln nullter Näherung sind also nur die Kugelkappen interessant, und zwar nur die in $+\mathfrak{n}$-Richtung gelegenen. Ausbreitungsvektoren, die auf den in $-\mathfrak{n}$-Richtung gelegenen Kugelkappen endigen, gehören zu Wellen, die nach rückwärts gestreut werden. Sie sind im Laue-Fall äußerst schwach und deshalb zu vernachlässigen (vgl. v. Laue[8], S. 251).

Die Kugelkappen in $+\mathfrak{n}$-Richtung können wir nun durch Rotationsparaboloide annähern, indem wir in den Diagonalgliedern (11) des Gleichungssystems (9) nach Division mit k^2 für

$$\begin{aligned}[1 - (\mathfrak{k}_i/k)^2] &= (1 + k_1^{\mathrm{n}}/k)\,(1 - k_1^{\mathrm{n}}/k) \\ &\quad - 2\,(k_1^{\mathrm{n}}/k)\,(h_i^{\mathrm{n}}/k) - (\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}}/k + \mathfrak{h}_i/k)^2 \\ &\approx 2\,(1 - k_1^{\mathrm{n}}/k) - 2\,h_i^{\mathrm{n}}/k - (\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}}/k + \mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}/k)^2.\end{aligned} \tag{15}$$

schreiben.

Die beibehaltenen Glieder sind dann alle von der Größenordnung η^2, da $k_1^{\mathrm{n}}/k = 1 - 0(\eta^2)$. Weggelas-

[8] M. von Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, 2. Aufl., Leipzig 1948.

sen wurden die Glieder

$$\cdots (1 \cdots k_1^n k)^2 + 2(1 \quad k_1^n k)(h_i^n k) \quad (h_i^n k)^2 \sim \eta^4 .$$

Durch diese Linearisierung der Diagonalglieder (11) wird der Grad der Systemdeterminante von (9) in k_1^n auf N reduziert; damit wird eine wesentliche Einsparung an Rechenaufwand erzielt.

Der im Kristall einsetzende und in der Einleitung beschriebene Beugungsvorgang läßt sich qualitativ schon an der bisher beschriebenen Ausbreitungsfläche nullter Näherung übersehen. Lotet man die vom Ursprung des reziproken Gitters aus abgetragene Tangentialkomponente $\mathfrak{f}^t$ der einfallenden Welle auf die Kugelgesamtheit (13) herunter, so erhält man insgesamt N Schnittpunkte des Lots mit dieser (wenn man von den nach rückwärts austretenden Wellen von vornherein absieht).

Die N ebenen Wellen, deren Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{f}_{ik}$ vom Gitterpunkt $-\mathfrak{h}_i$ ausgehen und auf den Kugeln um $-\mathfrak{h}_k$ $(k = 1 \ldots N)$ im Schnittpunkt des Lots endigen, bilden zusammen den i-ten Strahl, die Vektoren $\mathfrak{f}_{ik}$ unterscheiden sich nur in ihren *Normalkomponenten*.

Die N ebenen Wellen, deren Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{f}_{ik}$ $(i = 1 \ldots N)$ alle auf dem Schnittpunkt des Lots mit der Kugel um $-\mathfrak{h}_k$ endigen und die von den N Gitterpunkten $-\mathfrak{h}_i$ ausgehen, bilden zusammen das k-te Wellenfeld. Diese Vektoren sind untereinander durch die lineare Relation (8) $\mathfrak{f}_{ik} = \mathfrak{f}_{1k} + \mathfrak{h}_i$ mit demselben $\mathfrak{f}_{1k}$ verbunden, sie unterscheiden sich nur um Translationen des reziproken Gitters.

Durch diese Bezeichnungsweise sind Strahl j und Wellenfeld j einander eindeutig zugeordnet, beide enthalten den Vektor $\mathfrak{f}_{jj}$, dessen Betrag in nullter Näherung $= k$ ist. Es zeigt sich, daß diese an Hand der Ausbreitungsfläche nullter Näherung $(s = 0)$ zwanglos eingeführte Zuordnung zwischen Strahl und Wellenfeld auch für $s \neq 0$ zweckmäßig ist. Sie läßt sich durch geeignete Definition der Funktionszweige höherer Näherung immer erreichen (vgl. § 3): Jeder solche Funktionszweig muß für $s \to 0$ stetig in eine Ausbreitungskugel nullter Näherung übergehen. Als Funktionen von $\mathfrak{f}_1^t$ werden diese Funktionszweige dann allerdings unstetig.

Führt man nun zur Abkürzung der Formeln noch folgende Bezeichnungen ein

$$\left.\begin{aligned} w &= 2(1 - k^n k), \\ s_i &= 2h_i^n k - (\mathfrak{f}_1^t k - \mathfrak{h}_i^t k)^2 - (\mathfrak{f}_i^t k)^2 - 2h_i^n k, \\ s_{ik} &= S_{ik} k^2 \quad s_{\mathfrak{h}_i \mathfrak{h}_k} \quad s^*_{kl}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

dann lautet das Grundgleichungssystem (9) in Matrizenschreibweise wie folgt:

$$\boldsymbol{s}(w)\,\vec{\varphi} = (w\boldsymbol{I} - \boldsymbol{s})\,\vec{\varphi} = 0, \tag{17}$$

wobei

$$\boldsymbol{s}(w) \begin{pmatrix} w - s_1 & -s_{12} \cdots & -s_{1N} \\ -s_{21} & w - s_2 \cdots & -s_{2N} \\ \cdot & \cdot \cdots & \cdot \\ -s_{N1} & -s_{N2} \cdots & w - s_N \end{pmatrix}, \quad \vec{\varphi} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{s} \begin{pmatrix} s_1 & s_{12} \cdots & s_{1N} \\ s_{21} & s_2 \cdots & s_{2N} \\ \cdot & \cdot \cdots & \cdot \\ s_{N1} & s_{N2} \cdots & s_N \end{pmatrix} \tag{18}$$

und $\boldsymbol{I}$ die Einheitsmatrix n-ter Ordnung ist. Die Grundgleichungen haben damit die gewohnte Form des Eigenwertproblems der hermiteschen Matrix $\boldsymbol{s}$ angenommen. Die Diagonalglieder dieser Matrix sind Funktionen der zwei Komponenten von $\mathfrak{f}_1^t$, sie können zwar nicht größer, aber sehr wohl kleiner als die durch (14) erklärte Größenordnung werden. (Z. B. kann irgendein $s_i = 0$ werden.) Die Brauchbarkeit des angekündigten Potenzentwicklungsverfahrens nach s wird daher einerseits von $\mathfrak{f}_1^t$ abhängen, andrerseits aber von dem Quotienten s/h_i^2 der Größenordnungen von Nichtdiagonal- und Diagonalgliedern. Wie ersichtlich, hängt dieser Quotient nur von den Eigenschaften des speziellen Kristalls, nicht aber von der Elektronenenergie ab.

Für die Anwendbarkeit der folgenden Theorie ist entscheidend, daß die Potenzentwicklungen schon nach einem oder zwei Gliedern abgebrochen werden können und dann ein genügend genaues Ergebnis liefern. Deshalb soll die Frage nach der Konvergenz dieser Entwicklungen im mathematisch strengen Sinn vollkommen unberücksichtigt bleiben. Die für die Durchführung der Rechnungen notwendigen Annahmen werden wir zunächst ohne weitere Begründung voraussetzen und erst hinterher zeigen, daß diese Voraussetzungen für Glimmeraufnahmen in überzeugender Weise erfüllt sind.

§ 3. Die Ausbreitungsfläche des N-Strahlproblems

Die Lösbarkeitsbedingung des Gleichungssystems (17) lautet nunmehr

$$\mathrm{Det}\,\boldsymbol{s}(w) = |\boldsymbol{s}(w)| = 0. \tag{19}$$

Um diese algebraische Gleichung N-ten Grades in w nach Potenzen von s zu ordnen, denke man sich ss'_{ik} für s_{ik} geschrieben und jede Zeile durch ihr Hauptdiagonalglied dividiert. Die so entstandene Determinante ist auch eine rationale ganze Funktion des Parameters s, der Koeffizient von s^ν berechnet sich zu $\frac{1}{\nu!}\frac{\partial^{(\nu)}|\boldsymbol{s}(w)|}{\partial s^\nu}\Big|_{s=0}$.

Durch Anwendung der Regeln über Differentiation von Determinanten findet man so, wenn man wieder s_{ik} für ss'_{ik} schreibt und die Entwicklung mit den quadratischen Gliedern in s abbricht:

$$|\boldsymbol{s}(w)| \; H\left\{1 - \frac{1}{2}\sum_k{}'\sum_i{}'\frac{s_{ik}s_{ki}}{(w-s_i)(w-s_k)} + \cdots\right\}.^* \qquad (20)$$

wobei H das Produkt der Hauptdiagonalglieder

$$H = (w-s_1)(w-s_2)\ldots(w-s_N) \qquad (21)$$

angibt. Für $H \neq 0$ ist also

$$\frac{1}{2}\sum_k{}'\sum_i{}'\frac{|s_{ik}|^2}{(w-s_i)(w-s_k)} < 1 \qquad (22)$$

in dieser Näherung die Bedingung für die Lösbarkeit des Systems (17). Nach dem Satz von Gerschgorin** gilt nun für jeden Eigenwert w_i der Matrix $\boldsymbol{s}$ eine Abschätzung der Form:

$$|w_i - s_i| \leqq \sum_k{}'|s_{ik}|. \qquad (23)$$

Diese Abschätzung ist dann wertvoll, wenn die Differenzen $|s_i - s_k| \gg s$ sind.

Es liegt nun nahe, die Differenzen $w_i - s_i$ nach Potenzen von s zu entwickeln, d. h. einen Ansatz

$$w_i - s_i = \sum_q\sum_p a_{pq}|s_{pq}|^2 \qquad (24)$$

mit unbestimmten Koeffizienten a_{pq} für w_i in (22) einzusetzen.

[Da (22) keine in s linearen Glieder enthält, kann man den Ansatz (24) gleich mit den quadratischen Gliedern beginnen lassen.] Damit reduziert sich (22) auf

$$\sum_i{}'\frac{|s_{ii}|^2}{(s_i-s_j)\sum_q\sum_p a_{pq}|s_{pq}|^2} < 1, \qquad (25)$$

da die übrigen Glieder um zwei Größenordnungen kleiner sind.

* Diese und alle folgenden Summationen gehen von 1 bis N, weshalb die Summationsgrenzen ohne Beeinträchtigung der Verständlichkeit weggelassen werden können. Das Zeichen Z′ bedeutet, daß die Glieder wegzulassen sind, die einen Faktor der Form s_{ii} enthalten würden. In Zweifelsfällen werden die auszulassenden Glieder gesondert angegeben. — Beispiele:

$$\sum_k{}'\sum_i{}' \quad \sum_{k=1}^{N}\sum_{\substack{i=1\\(k\neq i)}}^{N} \qquad \sum_k{}' s_{ik} = \sum_{\substack{k=1\\(k\neq i)}}^{N}.$$

Ein Koeffizientenvergleich in (25) liefert nun die Eigenwertdarstellung

$$w_i = s_i + \sum_k{}'\frac{|s_{ik}|^2}{s_i - s_k} \qquad (i = 1\ldots N). \qquad (26)$$

Diese Entwicklungen sind natürlich nur dann brauchbar, wenn für alle $k \neq i$ $|s_i - s_k|$ die Größenordnung η^2 nach (14) wirklich annimmt und wenn η^2 groß gegen s ist. (Anschaulich, wenn die Abrundungsgebiete der Ausbreitungsfläche nicht so ausgedehnt sind, daß im betrachteten Bereich von einer Annäherung durch Kugeln gar nicht mehr gesprochen werden kann.) Wenn diese Bedingung für die Tangentialkomponente der einfallenden Welle erfüllt ist, kann nach den allgemeineren Überlegungen am Schluß von § 2 weiterhin nur noch das Größenordnungsverhältnis s/η^2 für die Verwendbarkeit der Entwicklung maßgebend sein. Wir setzen also voraus, daß dieser Quotient so klein sei, daß alle Entwicklungen schon nach der ersten nicht verschwindenden Näherung abgebrochen werden dürfen. Wir fassen diese Voraussetzung mit der über die Tangentialkomponente durch die Schreibweise $|s_i - s_k| \gg s$ zusammen und betrachten weiterhin den in den einzelnen s_{ik} enthaltenen Entwicklungsparameter s als ordnendes Element unsrer Potenzentwicklung. Wenn wir höhere Näherungen ausrechnen, dann nur, um uns zu überzeugen, daß die erste nicht verschwindende Größenordnung auch vollständig durch die erste Näherung angegeben wird.

In diesem Sinne enthält die Entwicklung (26) für $|s_i - s_k| \gg s$ die Größenordnungen s^0, die (verschwindende) Größenordnung s^1 und die Größenordnung s^2 vollständig. Das letztere folgt daraus, daß die Determinante $|\boldsymbol{s}(w)|$, H nach (20) eine lineare Funktion der Elemente $s_{ik}/(w-s_i)$ einer Zeile ist, d. h. die einzelnen Summanden können beim Einsetzen des Ansatzes (24) höchstens um zwei Größenordnungen s aufrücken.

** Gerschgorin, Bull. Acad. Sci. USSR Leningrad, Cl. math. 7, 749 [1931].

Da diese Veröffentlichung den Verff. nicht zugänglich war, sei ein Beweis dieses Satzes kurz angedeutet:

Es sei $\mathfrak{x}^{(i)}$ ein Eigenvektor von $(\lambda^{(i)}\mathbf{1} - \boldsymbol{A})\,\mathfrak{x} = 0$ zum Eigenwert $\lambda^{(i)}$, dessen j-te Komponente $|x_j^{(i)}| \geqq |x_k^{(i)}|$ $(k = 1\ldots n)$ sei. Dann gilt für die j-te Zeile des Systems $(\lambda^{(i)}\mathbf{1} - \boldsymbol{A})\,\mathfrak{x} = 0$

$$|\lambda^{(i)} - a_{jj}|\,|x_j^{(i)}| = \left|\sum_k{}' a_{jk}x_k^{(i)}\right| \leqq \sum_k{}'|a_{jk}|\,|x_k^{(i)}|$$

$$\text{oder} \quad |\lambda^{(i)} - a_{jj}| \leqq \sum_k{}'|a_{jk}|\frac{|x_k^{(i)}|}{|x_j^{(i)}|} \leqq \sum_k{}'|a_{jk}|.$$

Die in (23) benutzte Zuordnung zwischen Zeilen- und Eigenwertnummer entspricht der Zuordnung zwischen Wellenfeldern und Strahlen im vorigen Paragraphen.

$w = s_i$ ist nach den im vorigen Abschnitt eingeführten Bezeichnungen die Gleichung des Näherungsparaboloids an die Kugel um den Gitterpunkt $-\mathfrak{h}_i$, $s_i = s_k$ ist also die Gleichung der Durchdringungskante der beiden Paraboloide i und k. $s_i = s_k$ entspricht einer solchen Tangentialkomponente der einfallenden Welle, daß die beiden Strahlen i und k nach den Vorstellungen der geometrischen Theorie durch Braggsche Reflexion auseinander hervorgehen. Im Sinne der dynamischen Theorie sprechen wir für $|s_i - s_k| \gg s$ von loser und für $s_i \approx s_k$ von starker Kopplung zweier Strahlen i und k. Dieser Fall soll nun angenommen werden. Und zwar sei

$$\left.\begin{aligned} &s_{i'} \approx s_{k'} \text{ (also } |s_{i'} - s_{k'}| \sim s \text{ oder kleiner),}\\ &\text{aber alle } |s_i - s_k| \gg s, \text{ sofern nicht zugleich}\\ &(ik) = (i'k') \text{ oder } (k'i'). \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

(Wir wollen die Indizes stark gekoppelter Strahlenpaare immer durch einen Beistrich kennzeichnen.)

Die Differenz $w_i - s_i$ kann nach (23) höchstens die Größenordnung s annehmen. Gl. (22) spaltet dann in drei verschiedene Größenordnungen auf, von denen wir nur die Glieder mit s^0 anschreiben:

$$\frac{|s_{i'k'}|^2}{(w - s_{i'})(w - s_{k'})} = 1$$

$$\text{oder} \quad w^2 - 2(s_{i'} + s_{k'})w + s_{i'}s_{k'} - |s_{i'k'}|^2 = 0. \quad (28)$$

(22) hat sich also in dieser Näherung auf eine quadratische Gleichung reduziert. Unter Beibehaltung der im vorigen Paragraphen getroffenen Zuordnung zwischen Wellenfeldern und Strahlen können wir die Wurzeln dieser Gleichung folgendermaßen schreiben:

$$w_{i'} = (1/2)\{s_{i'} + s_{k'} \mp \sqrt{(s_{i'} - s_{k'})^2 + 4|s_{i'k'}|^2}\}. \quad (29)$$

Diese Darstellung enthält durch die Möglichkeit einer Indizesvertauschung beide Wurzeln der quadratischen Gl. (28) und geht dann für $s \to 0$ in $w_i = s_i$ und $w_k = s_k$ über (letztere Bedingung wird durch die Zuordnung des vorigen Paragraphen gefordert), wenn wir dem Vorzeichen der Quadratwurzel folgende Bedeutung zulegen:

$$\mp\sqrt{x^2 + a^2} = \begin{cases} +\sqrt{|x^2 + a^2|} & \text{für } x < 0 \\ -\sqrt{|x^2 + a^2|} & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (29\,a)$$

Der Wert der Funktion $-\sqrt{x^2 + a^2}$ an der Unstetigkeitsstelle $x = 0$ soll unbestimmt bleiben, für das Verhalten der Funktion an dieser Stelle ist allein der Grenzwert von links bzw. von rechts maßgebend. Diese Vorzeichenfestlegung werden wir auch im folgenden bei allen Quadratwurzeln anwenden, sofern nicht ausdrücklich eine andere angegeben wird. Man muß sich klar machen, daß die Vorzeichenfestlegung für die Quadratwurzel in (29) nur eine Frage der Numerierung der einzelnen Eigenwerte ist, die völlig willkürlich nach Gesichtspunkten der Zweckmäßigkeit entschieden werden kann. Wir haben einfach zwei stetig zusammenhängende Schalen der Ausbreitungsfläche an der Stelle $s_{i'} = s_{k'}$ „auseinandergeschnitten" und zu Funktionszweigen mit Sprungkanten neu zusammengefaßt, weil die folgenden Rechnungen dadurch übersichtlicher werden. (Ein solches „Zerschneiden" von in sich stetig zusammenhängenden Flächen wird ja auch in der Funktionentheorie bei den Riemannschen Flächen mehrdeutiger Funktionen angewandt, um die Funktionswerte dieser Funktionen übersichtlich anzuordnen.) Wegen des stetigen Zusammenhangs der einzelnen Schalen der Ausbreitungsfläche gilt natürlich in unsrer Bezeichnungsweise streng

$$\left.\begin{aligned} w_{i'}\big|_{s_{i'}\,s_{k'}=0} &= w_{k'}\big|_{s_{i'}\,s_{k'}=0},\\ w_{i'}\big|_{s_{i'}\,s_{k'}\,0} &= w_{k'}\big|_{s_{i'}\,s_{k'}=0}. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Diese Gleichung gilt auch noch für die Eigenwertdarstellung (29) streng; im Sinne unsrer Näherung müßte diese Gleichung jedoch lediglich bis auf Glieder von der Größenordnung s^2 erfüllt sein.

Man sieht sofort ein, daß sich durch Linearkombination von Ausdrücken der Form (29) eine Darstellung für $w_{i'}$ konstruieren läßt, die die Verkopplung des Strahls i' mit jedem der $(N-1)$ übrigen Strahlen berücksichtigt, nämlich

$$w_{i'} = \frac{N-3}{2} s_{i'} + \frac{1}{2}\sum_{p'}\{s_{p'} \mp \sqrt{(s_{i'} - s_{p'})^2 + 4|s_{i'p'}|^2}\}^{*} \quad (31)$$

Wie man durch Entwickeln der Wurzeln sofort erkennt, ist diese Darstellung fern von allen Durchdringungskanten mit (26) bis auf Glieder von der Größenordnung s^2 einschließlich identisch.

An einer beliebigen Durchdringungskante $s_{i'} = s_{p'}$ $(p' = 1 \ldots N)$ führt sie auf die Darstellung (29) und gibt dort die erste nicht verschwindende Größenordnung s^1 noch vollständig an.

Die durch (31) definierte Fläche wollen wir als i-ten Funktionszweig der Ausbreitungsfläche in 1. Näherung des N-Strahlproblems bezeichnen, jedoch werden wir für Zwecke der Rechnung meist von der Dar-

* Aus dieser Darstellung kann man auch entnehmen, wie w_i bei Annäherung an die Durchdringungskante $s_i = s_p$ durch (26) angenähert wird: Die Annäherung einer Quadratwurzel durch ihre Potenzentwicklung im Abstand $|s_{i'} - s_{p'}| = 2|s_{i'p'}|$ von $s_i = s_p$ ist von derselben Genauigkeit wie die Annäherung von $\sqrt{2}$ durch $(1 + 1/2) = 1.5$.

stellung (29) Gebrauch machen, die dann allerdings nur für bestimmte Einfallsrichtungen gültig ist.

Die Eigenwertdarstellung (31) schließt sich für $s \to 0$ stetig an das Paraboloid $w_i = s_i$ an, hat jedoch als Funktion von $\mathfrak{f}_1^t$ die Unstetigkeitsstellen $s_i = s_p$ $(p = 1 \ldots N)$. Sie gilt natürlich nicht für Durchdringungen von mehr als zwei Paraboloiden, d. h. für

$$s_{i'} \approx s_{k'} \approx s_{l'} .$$

§ 4. Die Fourier-Amplituden der Wellenfunktionen

Die N Wurzeln der Säkulargleichung $|\boldsymbol{s}(w)| = 0$ ergeben N Lösungsvektoren der Grundgleichungen $\boldsymbol{s}(w)\,\vec{\psi}_{\cdot k} = 0$, die für den Eigenwert w_k mit $\vec{\psi}_{\cdot k}$ (Komponenten ψ_{ik}) bezeichnet werden sollen. (Der Punkt bei $\vec{\psi}_{\cdot k}$ gibt die Stellung des variablen Index an). Die $\vec{\psi}_{\cdot k}$ sollen normiert angenommen werden:

$$\tilde{\vec{\psi}}^{*}_{\cdot k} \cdot \vec{\psi}_{\cdot k} = 1 . \tag{32}$$

[Der Stern bedeutet den Übergang zur konjugiert komplexen, das Zeichen $\sim$ den zur transponierten Matrix, $\tilde{\vec{\psi}}^{*}_{\cdot k}$ $(\psi^{*}_{1k}, \psi^{*}_{2k}, \ldots \psi^{*}_{Nk})$ ist also ein Zeilenvektor.]

Die Verhältnisse der ψ_{ik} berechnen sich nun in bekannter Weise aus den Adjunkten einer beliebigen Zeile der Determinante $|\boldsymbol{s}(w)|$ oder zweckmäßiger aus $|\boldsymbol{s}(w)|/H$, da in der Diagonale dieser Determinante immer 1 steht. Läßt man zur Berechnung von $\vec{\psi}_{\cdot k}$ im Gleichungssystem (17) für $w = w_k$ gerade die k-te Zeile weg, so läßt sich die Entwicklung der Adjunkten nach Potenzen von s leicht übersehen. Die Entwicklung der Adjunkte von $w_k - s_k$ kann direkt aus (20) entnommen werden, man hat nur in der Doppelsumme die zur k-ten Zeile und Spalte gehörigen Glieder auszulassen:

$$\frac{1}{N_k}\,\psi_{kk} = 1 - \frac{1}{2}\sum_{q}{}'\sum_{p}\frac{|s_{pq}|^2}{(w_k - s_p)(w_k - s_q)} + \ldots \tag{33}$$
$$(p,q \neq k)$$

Hierbei ist N_k ein später auszurechnender Normierungsfaktor zum Lösungsvektor $\vec{\psi}_{\cdot k}$. Die Entwicklung der Adjunkten von s_{ik} liefert

$$\frac{1}{N_k}\,\psi_{ik} = \frac{s_{ik}}{w_k - s_i}\left\{1 - \sum_{(p \neq i,k)}{}'\frac{s_{ip}}{s_{ik}}\frac{s_{pk}}{(w_k - s_p)} + \ldots\right\}, \tag{34}$$

man gewinnt sie in dieser Näherung am einfachsten durch Vertauschung zweier Zeilenindizes nach der Leibnizschen Definition der Determinante. Die Normierungsfaktoren berechnen sich nun nach (32) aus

$$\sum_{p}(1/N_k)\,\psi^{*}_{pk}\,(1/N_k)\,\psi_{pk} = (1/N_k^2)\sum_{p}\psi^{*}_{pk}\psi_{pk} = 1/N_k^2 . \tag{35}$$

Die Gln. (33) und (34) geben für $|w_k - s_p| \approx |s_k - s_p| \gg s$ $(p = 1 \ldots N$, aber $\neq k)$ die Größenordnung s^2 noch vollständig an. In der Umgebung der Durchdringungskante $s_{i'} = s_{k'}$ erfolgt jedoch wieder eine Größenordnungsverschiebung in derselben Weise wie bei den Eigenwertdarstellungen im vorhergehenden Paragraphen, so daß dort (33) und (34) nur noch die Größenordnung s^1 vollständig enthalten. (Alle diese Größenordnungsangaben gelten im selben Sinn wie bei den Eigenwertentwicklungen.)

Wenn wir, wie angekündigt, in den Gln. (33) und (34) jeweils nur die erste nicht verschwindende Größenordnung beibehalten wollen, so können wir fern von allen Durchdringungskanten die Summen ganz weglassen. In der Umgebung einer Durchdringungskante, also für $s_{i'} \approx s_{k'}$, wenn $|s_i - s_k| \gg s$, wird

$$\left.\begin{array}{ll} & |w_{i'} - s_{i'}| = |w_{i'} - s_{k'}| \sim s \\ \text{dagegen} & |w_k - s_i| \approx |s_k - s_i| \gg s \\ \text{für} & |(i\,k) \neq (i'\,k') \quad \text{oder} \quad (k'\,i')\,. \end{array}\right\} \tag{36}$$

(Die Indizes i' und k' sind vollkommen gleichberechtigt und können beliebig vertauscht werden, daher muß von allen durch Vertauschung $i' \rightleftarrows k'$ auseinander hervorgehenden Fällen nur einer untersucht werden.) In der Summe $(1/2)\sum_{q}{}'\sum_{p}\frac{|s_{pq}|^2}{(w_k - s_p)(w_k - s_q)}$ aus Gl. (33) kann $_{(q,p \neq k)}$ für beliebige $k = 1 \ldots N$ kein Glied größer als von der Größenordnung s werden, da gerade die Glieder fehlen, bei denen das unter Berücksichtigung von (36) der Fall wäre. Es ist also in unsrer Näherung stets

$$(1/N_k)\,\psi_{kk} = 1 \quad (k = 1 \ldots N). \tag{37}$$

Die Summe $\sum_{p}{}'\frac{s_{ip}}{s_{ik}}\frac{s_{pk}}{(w_k - s_p)}$ in (34) kann nur dann $_{(p \neq i,k)}$ Glieder von der Größenordnung 1 enthalten, wenn $k = k'$ ist. Sie enthält dann genau ein solches Glied für $p = i'$, da ja $p = k'$ in ihr nicht enthalten ist. In allen andern Fällen kann sie gegenüber 1 vernachlässigt werden, und zwar unabhängig von der Größenordnung des vor der Klammer stehenden Faktors.

Wir erhalten also für $(1/N_k)\,\psi_{ik}$ die folgenden einfacheren Darstellungen, die in der Umgebung von $s_{i'} \approx s_{k'}$ die erste nicht verschwindende Größenordnung vollständig angeben:

$$\frac{1}{N_{k'}}\,\psi_{ik'} = \frac{s_{ik'}}{w_{k'} - s_i}\left\{1 - \frac{s_{ii'}}{s_{ik'}}\frac{s_{i'k'}}{w_{k'} - s_{i'}}\right\} \quad (i \neq i',\ k') \tag{38}$$

$\simeq s$ im ganzen Gültigkeitsbereich

und die durch Vertauschung von k' mit i' daraus entstehende Formel. In allen andern Fällen gilt:

$$\frac{1}{N_k}\psi_{ik} = \begin{cases} \dfrac{s_{ik}}{w_k - s_i} & \text{für alle } i,k = 1 \ldots N, \\ & \text{außer wenn } i \neq i' \text{ oder } k' \\ & \text{und zugleich } k = i' \text{ oder } k' \end{cases} \tag{39}$$

$$\simeq 1 \text{ für } s_{i'} \approx s_{k'}, \text{ wenn } (ik) = (i'k') \text{ oder } (k'i')$$

$$\simeq s \text{ in allen andern Fällen.}$$

Rechnet man nun nach (35) aus (37), (38) und (39) die Normierungsfaktoren aus, wobei nur die Fourier-Amplituden berücksichtigt werden müssen, die ~ 1 werden können, so erhält man die gleicherweise für $s_{i'} \approx s_{k'}$ und fern von allen Durchdringungskanten gültige Darstellung:

$$\frac{1}{N^2_{k'}} = 1 - \frac{|s_{i'k'}|^2}{(w_{k'} - s_{i'})^2}, \tag{40}$$

$$1/N_k^2 = 1, \quad k = 1 \ldots N, \quad \text{aber} \neq i', k'. \tag{41}$$

Die Gln. (37) bis (41) bilden zusammen mit den Eigenwertdarstellungen (26) und (29)

$$\left.\begin{aligned} w_{k'} &= \frac{1}{2}\left\{s_{k'} + s_{i'} + \sqrt{(s_{k'} + s_{i'})^2 + 4|s_{i'k'}|^2}\right\} \\ w_k &= s_k \quad \ldots \quad (k = 1 \ldots N, \quad \text{aber} \neq i', k') \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

das Rüstzeug zur Berechnung einer in der Umgebung von $s_{i'} \approx s_{k'}$ und fern von allen Durchdringungskanten gültigen Lösung des N-Strahlproblems in der angestrebten Näherung. (Die Berücksichtigung der Randbedingungen erfordert keine neue Rechenarbeit.) Mit Hilfe der Eigenwertdarstellung (31) könnte man jedoch eine Lösung des N-Strahlproblems angeben, die nur in den Durchdringungen höherer Ordnung versagt, dagegen alle Durchdringungskanten einschließt. Die formalen Schwierigkeiten einer solchen Rechenweise scheinen allerdings unüberwindlich zu sein: Außer der schon reichlich unübersichtlichen Eigenwertdarstellung wäre statt (38) und (39) die vollständige Formel (34) zu benutzen. (40) und (41) wären durch

$$1/N_k^2 = 1 + \sum_p{}' \frac{|s_{pk}|^2}{w_k - s_p} \tag{43}$$

zu ersetzen; nur die Gl. (37) bleibt in ihrer einfachen Form erhalten.

§ 5. Die Pendellösung

Wir wollen nun die (im Prinzip sehr einfache) Behandlung der Randbedingungen nicht explizit durchführen, sondern sofort den Ausdruck für die Pendellösung des i-ten Strahls anschreiben und zeigen, daß dieser die Randbedingungen erfüllt. Die Pendellösung des i-ten Strahls wird

$$\varphi_i(\mathfrak{r}) = \sum_p \psi^*_{1p}\,\psi_{ip}\,e^{i\mathfrak{k}_{ip}\cdot\mathfrak{r}}. \tag{44}$$

Hierbei ist $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor im Kristall, dessen Ursprung wir in der Eintrittsebene des Kristalls annehmen wollen. ψ_{1p}, ψ_{ip} sind die im vorhergehenden Paragraphen berechneten Fourier-Amplituden der Wellenfunktion, weiter ist

$$\mathfrak{k}_{ip} = \mathfrak{k}_{1p} + \mathfrak{b}_i \tag{45}$$

nach Gl. (8), bei Zerlegung in Normal- und Tangentialkomponenten nach (10)

$$\mathfrak{k}_{1p} = \mathfrak{n}\,k_{1p}{}^{\mathfrak{n}} + \mathfrak{k}_1{}^{\mathfrak{t}}. \tag{46}$$

Setzt man diese Ausdrücke in $\varphi_i(\mathfrak{r})$ ein und drückt man noch $k_{1p}{}^{\mathfrak{n}}$ nach (16) durch w_p aus, so erhält man

$$\varphi_i(\mathfrak{r}) = e^{i\{(\mathfrak{k}_1{}^{\mathfrak{t}} - \mathfrak{b}_i)\cdot\mathfrak{r} - \mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}k\}} \cdot \sum \psi^*_{1p}\,\psi_{ip}\,e^{i\frac{k\mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}}{2}w_p}. \tag{47}$$

Da die Matrix $\boldsymbol{s}$ nach (18) hermitesch ist, so sind nach einem bekannten Satz* ihre Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten hermitesch orthogonal, d. h. es gilt

$$\vec{\psi}_{\cdot i}{}^* \cdot \vec{\psi}_{\cdot k} = \delta_{ik} \begin{cases} = 0 \text{ für } i \neq k \\ = 1 \text{ für } i = k \end{cases}, \tag{48}$$

da die $\vec{\psi}_{\cdot k}$ ja außerdem normiert wurden. Die aus den Spalten $\vec{\psi}_{\cdot k}$ aufgebaute Eigenmatrix Ψ von $\boldsymbol{s}$ ist deshalb unitär, d. h. es ist

$$\tilde{\Psi}^*\,\Psi = \Psi\,\tilde{\Psi}^* = \boldsymbol{1} \tag{49}$$

Aus dieser Gleichung folgt aber, daß auch die Zeilen von Ψ normiert und unter sich orthogonal sind:

$$\vec{\psi}_{i\cdot} \cdot \vec{\psi}^*_{k\cdot} = \delta_{ik}, \tag{50}$$

wobei $\vec{\psi}_{i\cdot}$ der Zeilenvektor $\vec{\psi}_{i\cdot} = (\psi_{i1}, \psi_{i2}, \ldots \psi_{iN})$.

Nun wird in Gl. (47) $(\mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}) = 0$, wenn $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}^{\mathfrak{t}}$ ein Vektor in der Eintrittsebene des Kristalls ist. In dieser reduziert sich also (47) auf

$$\varphi_i(\mathfrak{r}^{\mathfrak{t}}) = e^{i(\mathfrak{k}_1{}^{\mathfrak{t}} - \mathfrak{b}_i)\cdot\mathfrak{r}^{\mathfrak{t}}} \sum_p \psi^*_{1p}\,\psi_{ip} \tag{51}$$

und mit (50)

$$e^{i(\mathfrak{k}_1{}^{\mathfrak{t}} - \mathfrak{b}_i)\cdot\mathfrak{r}^{\mathfrak{t}}} \cdot \delta_{1i}.$$

* S. z. B. W. Schmeidler, Vorträge über Determinanten und Matrizen mit Anwendungen in Physik und Technik, Akademie-Verlag Berlin 1949, insbesondere 4. und 7. Vortrag.

Für den Primärstrahl wird $\mathfrak{h}_i = 0$, also $\varphi_1(\mathfrak{r}^t) = \exp[i\mathfrak{f}_1^t \cdot \mathfrak{r}^t]$, das ist aber genau der Zustand, den eine ankommende ebene Welle $\exp[i\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r}]$ in der Grenzebene des Kristalls erzeugt. Der Primärstrahl schließt sich also in der Grenzebene stetig an die ankommende Welle an, während alle Sekundärstrahlen dort verschwinden. Das ist aber genau die Randbedingung, der die Pendellösung in der Eintrittsebene des Kristalls genügen muß. Die Pendellösung wird jedoch nur dann eindeutig durch diese Randbedingung festgelegt, wenn der Ansatz keine zwei Strahlen enthält, deren Ausbreitungsvektoren dieselbe Tangentialkomponente haben (s. v. Laue[5], Seite 254).

In der Austrittsebene des Kristalls wird nun $(\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}) =$ der Kristalldicke D. Die Fortsetzung des Strahls i im Vakuum erfolgt durch Elektronenwellen, die die Amplitude

$$\varphi_i(\mathfrak{n}D + \mathfrak{r}^t) \quad e^{i\zeta} \sum_p \psi_{1p}^* \psi_{ip} e^{-i\frac{kD}{2}w_p} \quad e^{i\zeta}\varphi_i^Z \quad (52)$$

übernehmen. Die Intensität dieser Elektronenwellen wird proportional $|\varphi_i|^2$, da wir uns nur für diese interessieren, brauchen wir dem in (47) vor φ_i stehenden und mit $\exp(i\zeta)$ abgekürzten Phasenfaktor keine Beachtung zu schenken. $|\varphi_i|^2$ nach (52) hängt nun von den Tangentialkomponenten $\mathfrak{f}^t$ der einfallenden Welle ab. Da sich diese nach den Erörterungen im 1. Paragraphen auch als Filmkoordinaten deuten lassen, so würde $|\varphi_i|^2$ nach (52) die strenge Intensitätsverteilung im Interferenzfleck i des N-Strahlproblems beim Laue-Fall darstellen, wenn die Eigenwerte w_p und die Fourier-Amplituden ψ_{ik} streng bekannt wären. Im Sinne des eingeschlagenen Näherungsverfahrens müssen wir dagegen untersuchen, welche ebenen Wellen der Pendellösung wir vernachlässigen können, wenn wir uns, wie bisher, auf die Angabe einer Größenordnung s beschränken; wir haben also die Größenordnung der Produkte $\psi_{1p}^* \psi_{ip}$ zu untersuchen. Dabei wollen wir uns auf Sekundärstrahlen $i \neq 1$ beschränken. Der Primärstrahl zeigt ja auf den Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen infolge zu starker Überstrahlung meist ohnehin keine Streifenstruktur, so daß man nicht in der Lage wäre, die Ergebnisse für $i = 1$ mit dem Experiment zu vergleichen.

Während in den vorhergehenden Paragraphen alle Strahlen (d. h. alle ersten Indizes) vollkommen gleichberechtigt auftraten, spielt jetzt der Primärstrahl (Index 1) infolge der Randbedingungen eine Sonderrolle. Wir wollen nur das Ergebnis der Größenordnungsabschätzung anschreiben, das durch Einsetzen von w_k in die Ausdrücke für ψ_{ik} leicht verifiziert werden kann.

Man findet, daß sich das ganze N-Strahlproblem in unsrer Näherung in Zwei- und Dreistrahlprobleme zerlegt. Diese berechnen sich genau so, wie wenn man im Ansatz von vornherein nur den Primärstrahl und einen bzw. zwei Sekundärstrahlen berücksichtigt hätte. Man erhält für diejenigen Einfallsrichtungen Zweistrahlprobleme, für die keiner der beiden Strahlen 1 oder i durch starke Kopplung mit einem dritten bevorzugt ist. Dann sind drei Fälle möglich:

1. Lose Kopplung aller N Strahlen (also $|s_i - s_k| \gg s$ für alle i und k).
2. Starke Kopplung der Strahlen 1 und i (die dann mit $1'$ und i' zu bezeichnen sind, das sind die Einfallsrichtungen $s_{1'} \approx s_{i'}$).
3. Starke Kopplung zwischen zwei Strahlen j' und k', wobei $j', k' \neq 1, i$ sein soll. Nach den bisherigen Voraussetzungen darf für solche Einfallsrichtungen die Kopplung zwischen 1 und i nur lose sein.

Für den Zweistrahlfall wird die Amplitude der Elektronenwellen in der Austrittsebene

$$\varphi_i^Z \quad \psi_{11}^* \psi_{i1} e^{-i\frac{kD}{2}w_1} - \psi_{1i}^* \psi_{ii} e^{-i\frac{kD}{2}w_i}. \quad (53)$$

Die Amplituden $\psi_{11}^* \psi_{i1}$ und $\psi_{1i}^* \psi_{ii}$ haben für $s_{1'} \approx s_{i'}$ die Größenordnung 1 und für $|s_1 - s_i| \gg s$ die Größenordnung s.

Einer der beiden Strahlen 1 oder i wird dagegen vor dem andern ausgezeichnet, wenn entweder Strahl 1 (also $1'$) oder Strahl i (also i') mit einem dritten Strahl k' stark gekoppelt ist. Die Kopplung $(1\,i)$ muß für diese Einfallsrichtungen dann lose sein.

Eine starke Kopplung des Strahls i' mit einem dritten Strahl k' bedeutet eine *Umweganregung* des Strahls k' über den Strahl i' und umgekehrt. Bei einer starken Kopplung des Primärstrahls $1'$ mit einem dritten Strahl k' werden die Strahlen i und k' gleichzeitig angeregt, wenn auch mit verschiedener Intensität. Bei loser Kopplung zwischen $1'$ und i ist ja für die betreffenden Einfallsrichtungen die Intensität des Strahls $i \backsimeq s^2$ nach (53), dagegen ist die des Strahls k' infolge seiner starken Kopplung mit dem Primärstrahl $\backsimeq 1$. Diese gleichzeitige Anregung der Strahlen i und k' soll als *Doppelanregung* bezeichnet werden. Ebenso wie die Umweganregung ist sie eine typische Erscheinung des Dreistrahlproblems. Man erkennt, daß Doppelanregung und Umweganregung hinsichtlich der Beteiligung der Strahlen 1 und i bzw. $1'$ und i' komplementäre Fälle darstellen.

Die Amplitude der Elektronenwellen wird für Doppelanregung (also für $s_{1'} \approx s_{k'}$):

$$\psi_i^{\mathrm{D}} = \psi_{1'}^{*}\psi_{i1'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{1'}} + \psi_{1'i}^{*}\psi_{ii}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_i} + \psi_{1'k'}^{*}\psi_{ik'} e^{\,i\frac{kD}{2}w_{k'}} \tag{54}$$

und entsprechend für Umweganregung (also für $s_{i'} \approx s_{k'}$)

$$\psi_{i'}^{\mathrm{U}} = \psi_{11}^{*}\psi_{i'1}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_1} + \psi_{1i'}^{*}\psi_{i'i'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{i'}} + \psi_{1k'}^{*}\psi_{i'k'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{k'}}. \tag{55}$$

In diesen Formeln berechnen sich alle Größen ψ_{ik} und w_k mit irgendwelchen gestrichenen Indizes aus denselben Formeln der vorhergehenden Paragraphen, ebenso alle Größen mit ungestrichenen Indizes, und zwar unabhängig von dem speziellen Zeichen, das den betreffenden Index darstellt. Man kann jedoch die in Teil II folgende Berechnung des Interferenzstreifenverlaufs für Doppel- und Umweganregung gemeinsam durchführen, wenn man beachtet, daß man (54) und (55) durch die folgende Transformation ineinander überführen kann:

Es sei

$$\psi_i^{\mathrm{D}} = \Phi(1', i, k';\ w_{1'}, w_i, w_{k'}) \tag{56}$$

bezeichnet. Dann ist

$$\Phi(i', 1, k';\ -w_{i'}, -w_1, -w_{k'}) = \psi_i^{\mathrm{U}*}.$$

Da wir uns nur für $|\psi_i|^2$ interessieren, brauchen wir auf alle Formeln für Doppelanregung nur die durch (56) erklärte Transformation anzuwenden, um zur entsprechenden Formel für Umweganregung zu gelangen. Die Größen, für die diese Transformation mit Vorzeichenumkehr verbunden ist, werden wir durch ein Kreuz kennzeichnen; die Striche an den Indizes werden der Einfachheit halber in Teil II wieder weggelassen.

Zur Darstellung von Wellenfeldern

Von Werner Braunbek*

(Z. Naturforschg. 6 a, 12—15 [1951]; eingegangen am 28. Oktober 1950)

Der Begriff der Wellenflächen wird näher untersucht. Es zeigt sich, daß eine Darstellung eines Wellenfeldes durch Phasenflächen und die dazu orthogonalen Stromlinien des zeitlich gemittelten Energiestroms im skalaren Wellenfeld (Schallfeld in Flüssigkeiten und Gasen) immer, im elektromagnetischen Wellenfeld dagegen nur bei speziellen Klassen von Problemen möglich ist. Im allgemeinen besitzt dort der mittlere Energiestrom überhaupt keine Orthogonalflächen.

Der Begriff der Wellenfläche, der schon in der geometrischen Optik häufig an Stelle der Strahlensysteme zur anschaulichen Darstellung der Lichtausbreitung verwendet wird, ist, wie schon der Name sagt, eine Anleihe aus der Wellentheorie des Lichts. Von diesem Standpunkt aus ist eine Wellenfläche eine Fläche gleicher Phase, also gleichbedeutend mit Phasenfläche. In der geometrischen Optik sind die Wellenflächen Orthogonalflächen zu den Strahlen — von den komplizierteren Verhältnissen in Kristallen, wo die tensorielle Dielektrizitätskonstante eine Unterscheidung von „Strahlenflächen" und „Normalflächen" verlangt, sehen wir hier grundsätzlich ab und beschränken uns auf die Wellenausbreitung in isotropen Stoffen —, und vom Wellenstandpunkt aus können wir die Strahlen durch die Stromlinien des zeitlich gemittelten Energiestroms ersetzen. Es fragt sich nun, ob — über den Rahmen der geometrischen Optik hinaus und überhaupt über den Rahmen der Lichtausbreitung hinaus — die Darstellung eines Wellenfeldes durch Phasenflächen und dazu orthogonale Energiestromlinien *stets*, d. h. etwa auch in den komplizierten Wellenfeldern, welche durch Interferenz oder bei Beugungsproblemen auftreten, möglich ist. Es fragt sich weiter, ob eine solche Darstellung stets einen anschaulichen Überblick über das Wellenfeld liefert und also von diesem Gesichtspunkt aus als zweckmäßig angesprochen werden kann.

Bei der Untersuchung dieser Frage findet man überraschenderweise, daß die Antwort nicht von der Art des Wellenfeldes unabhängig ist, daß man sie vielmehr für skalare Wellen (etwa Schallwellen in Flüssigkeiten oder Gasen) und für elektromagnetische

* Tübingen, Rotbad 7.

Die Amplitude der Elektronenwellen wird für Doppelanregung (also für $s_{1'} \approx s_{k'}$):

$$\psi_i^{\mathrm{D}} = \psi_{1'}^{*}\psi_{i1'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{1'}} + \psi_{1'i}^{*}\psi_{ii}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_i} + \psi_{1'k'}^{*}\psi_{ik'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{k'}} \tag{54}$$

und entsprechend für Umweganregung (also für $s_{i'} \approx s_{k'}$)

$$\psi_{i'}^{\mathrm{U}} = \psi_{11}^{*}\psi_{i'1}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_1} + \psi_{1i'}^{*}\psi_{i'i'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{i'}} + \psi_{1k'}^{*}\psi_{i'k'}\, e^{\,i\frac{kD}{2}w_{k'}}. \tag{55}$$

In diesen Formeln berechnen sich alle Größen ψ_{ik} und w_k mit irgendwelchen gestrichenen Indizes aus denselben Formeln der vorhergehenden Paragraphen, ebenso alle Größen mit ungestrichenen Indizes, und zwar unabhängig von dem speziellen Zeichen, das den betreffenden Index darstellt. Man kann jedoch die in Teil II folgende Berechnung des Interferenzstreifenverlaufs für Doppel- und Umweganregung gemeinsam durchführen, wenn man beachtet, daß man (54) und (55) durch die folgende Transformation ineinander überführen kann:

Es sei

$$\psi_i^{\mathrm{D}} = \Phi(1', i, k';\ w_{1'}, w_i, w_{k'}) \tag{56}$$

bezeichnet. Dann ist

$$\Phi(i', 1, k';\ -w_{i'}, -w_1, -w_{k'}) = \psi_i^{\mathrm{U}*}.$$

Da wir uns nur für $|\psi_i|^2$ interessieren, brauchen wir auf alle Formeln für Doppelanregung nur die durch (56) erklärte Transformation anzuwenden, um zur entsprechenden Formel für Umweganregung zu gelangen. Die Größen, für die diese Transformation mit Vorzeichenumkehr verbunden ist, werden wir durch ein Kreuz kennzeichnen; die Striche an den Indizes werden der Einfachheit halber in Teil II wieder weggelassen.

Zur Darstellung von Wellenfeldern

Von Werner Braunbek *

(Z. Naturforschg. 6 a, 12—15 [1951]; eingegangen am 28. Oktober 1950)

Der Begriff der Wellenflächen wird näher untersucht. Es zeigt sich, daß eine Darstellung eines Wellenfeldes durch Phasenflächen und die dazu orthogonalen Stromlinien des zeitlich gemittelten Energiestroms im skalaren Wellenfeld (Schallfeld in Flüssigkeiten und Gasen) immer, im elektromagnetischen Wellenfeld dagegen nur bei speziellen Klassen von Problemen möglich ist. Im allgemeinen besitzt dort der mittlere Energiestrom überhaupt keine Orthogonalflächen.

Der Begriff der Wellenfläche, der schon in der geometrischen Optik häufig an Stelle der Strahlensysteme zur anschaulichen Darstellung der Lichtausbreitung verwendet wird, ist, wie schon der Name sagt, eine Anleihe aus der Wellentheorie des Lichts. Von diesem Standpunkt aus ist eine Wellenfläche eine Fläche gleicher Phase, also gleichbedeutend mit Phasenfläche. In der geometrischen Optik sind die Wellenflächen Orthogonalflächen zu den Strahlen — von den komplizierteren Verhältnissen in Kristallen, wo die tensorielle Dielektrizitätskonstante eine Unterscheidung von „Strahlenflächen" und „Normalflächen" verlangt, sehen wir hier grundsätzlich ab und beschränken uns auf die Wellenausbreitung in isotropen Stoffen —, und vom Wellenstandpunkt aus können wir die Strahlen durch die Stromlinien des zeitlich gemittelten Energiestroms ersetzen. Es fragt sich nun, ob — über den Rahmen der geometrischen Optik hinaus und überhaupt über den Rahmen der Lichtausbreitung hinaus — die Darstellung eines Wellenfeldes durch Phasenflächen und dazu orthogonale Energiestromlinien *stets*, d. h. etwa auch in den komplizierten Wellenfeldern, welche durch Interferenz oder bei Beugungsproblemen auftreten, möglich ist. Es fragt sich weiter, ob eine solche Darstellung stets einen anschaulichen Überblick über das Wellenfeld liefert und also von diesem Gesichtspunkt aus als zweckmäßig angesprochen werden kann.

Bei der Untersuchung dieser Frage findet man überraschenderweise, daß die Antwort nicht von der Art des Wellenfeldes unabhängig ist, daß man sie vielmehr für skalare Wellen (etwa Schallwellen in Flüssigkeiten oder Gasen) und für elektromagnetische

* Tübingen, Rotbad 7.

Wellen, welche sich sonst in so vielen Dingen völlig analog behandeln lassen, verschieden formulieren muß.

1. Phasenflächen und Energiestromlinien in skalaren Wellenfeldern

Im Schallfeld in Flüssigkeiten oder Gasen läßt sich ganz einfach zeigen, daß auch in beliebig komplizierten Feldern der zeitlich gemittelte Energiestrom *stets* zu den Phasenflächen senkrecht steht, falls man als letztere diejenigen einer skalaren Größe, also z. B. des Geschwindigkeitspotentials u oder (damit gleichbedeutend) des Drucks p verwendet. Wollte man die Schallschnelle $\mathfrak{v}$ heranziehen, so träfe man schon hier auf die Schwierigkeit, daß deren drei Komponenten unter Umständen verschiedene Phasenflächen besitzen können.

Verstehen wir unter u, p und $\mathfrak{v}$ die komplexen Amplituden von Geschwindigkeitspotential, Druck und Schallschnelle, so wird der zeitlich gemittelte Energiestrom:

$$\overline{\mathfrak{S}} = \mathrm{Re}\,(\tilde{p}\,\tilde{\mathfrak{v}}) \sim \mathrm{Re}\,(\tilde{u}\,\mathrm{grad}\,u) \sim \mathrm{Im}\,(\tilde{u}\,\mathrm{grad}\,u)\,, \qquad (1)$$

$$\text{da}\quad \mathfrak{v} = -\mathrm{grad}\,u\,,\quad p \sim \dot{u}\quad\text{und}\quad \dot{u} \sim i\,u\quad\text{ist}^{*}.$$

Setzt man hierin

$$u = u_0\,e^{i\,\vartheta}\,,$$

wo u_0 (reelle Amplitude) und ϑ (Phase) reelle Ortsfunktionen sind, so folgt mit

$$\mathrm{grad}\,u = (\mathrm{grad}\,u_0 + i\,u_0\,\mathrm{grad}\,\vartheta)\,e^{i\,\vartheta}$$

aus (1) sofort:

$$\overline{\mathfrak{S}} \sim u_0^2\,\mathrm{grad}\,\vartheta\,, \qquad (2)$$

womit gezeigt ist, das $\overline{\mathfrak{S}}$ allgemein auf den Phasenflächen $\vartheta = \text{const.}$ senkrecht steht.

In speziellen Fällen komplizierterer Felder ergeben sich nun allerdings recht verwickelte Phasenflächen- und Energiestromlinienbilder. Insbesondere treten bei Beugungsfeldern im weitesten Sinn häufig singuläre Linien auf, in welchen die Phase unendlich vieldeutig und gleichzeitig die Amplitude Null wird, und um welche die Energie in geschlossenen Stromlinien herumfließt. Ein Beispiel hierfür bildet etwa die Phasenflächen-Darstellung des Wellenfeldes vor einer frei schwingenden Kolbenmembran von Meixner und Fritze[1], welches eine solche singuläre Linie als Kreisring um die z-Achse aufweist (die Energiestromlinien sind nicht eingezeichnet, wären aber leicht zu ergänzen).

Schon in einfacheren Fällen gibt es solch komplizierte Verhältnisse. In Abb. 1 ist ein Schnitt (x-y-Ebene) durch die Phasenflächen (punktiert) mit den dazu orthogonalen Energiestromlinien (ausgezogen) gezeichnet, die ein Wellenfeld darstellen, welches durch die Überlagerung von *drei* ebenen Wellen gleicher Amplitude entsteht, von denen eine in der $(+y)$-Richtung, eine in der $(-y)$-Richtung (diese beiden bilden zusammen also eine rein stehende Welle) und

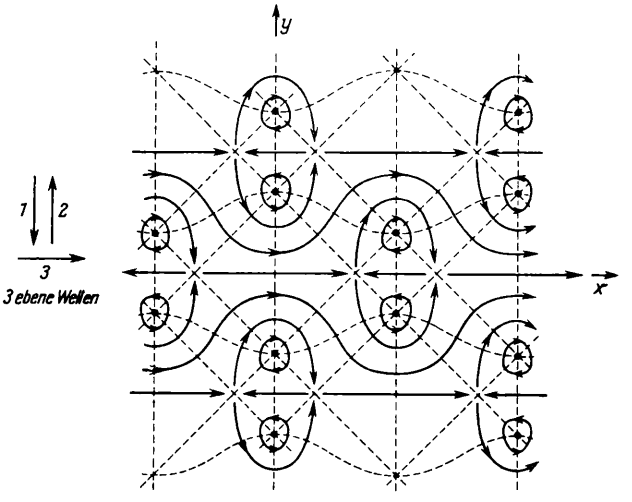


Abb. 1. Phasenflächen (– – –) und Stromlinien des mittleren Energiestromes (→) eines Interferenzwellenfeldes aus drei ebenen Wellen mit den links angegebenen Ausbreitungsrichtungen.

die dritte in der $(+x)$-Richtung fortschreitet. Die Abb. 1 zeigt deutlich die Durchstoßpunkte einer unendlichen Schar singulärer Linien (Geraden parallel der z-Achse) und die um sie sich schließenden Energiestromlinien, während sich andere Energiestromlinien von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$ dazwischen durchschlängeln und den von links nach rechts fließenden Energiestrom der Welle 3 repräsentieren. Trotzdem natürlich auch hier die strenge Orthogonalität zwischen Phasenflächen und Energiestromlinien gewahrt ist, läßt ein solch kompliziertes Bild in keiner Weise mehr die einfachen Bestandteile erkennen, aus denen das Wellenfeld, das es darstellt, aufgebaut ist.

Man steht bei der Darstellung eines Wellenfeldes stets vor folgender Frage: Kann man das Feld in ein-

* Reelle Proportionalitätsfaktoren sind der Einfachheit halber weggelassen.

[1] J. Meixner u. U. Fritze, Z. angew. Physik **1**, 535 [1949].

fachere Bestandteile zerlegen, oder muß man es ungeteilt als Ganzes betrachten? Ist die Zerlegung möglich, so liefert sie zweifellos die einfachere und anschaulichere Darstellung. Dies gilt bedingt auch noch für Beugungsfelder, die man ja häufig *näherungsweise* aus der ungestörten Welle und einer relativ einfach beschreibbaren „Beugungswelle" (bei einer Öffnung im Schirm z. B. einer von der Öffnungskante ausgehenden Zylinderwelle mit allerdings etwas pathologischen Eigenschaften) aufgebaut denken kann. Ganz streng ist aber eine solche Zerlegung niemals. Erzwingt man sie, indem man einfach von der Gesamtwelle die ungestörte Welle abzieht, so erhält man als „Beugungswelle" etwas so Kompliziertes, daß dieses offensichtlich keine physikalische Bedeutung an sich haben kann und nur eine rein formale Abtrennung bedeutet.

Dann bleibt nichts übrig als die, streng genommen, wohl allein vertretbare Betrachtung des Gesamtfeldes als Ganzes, das man dann durch Phasenflächen und Energiestromlinien darstellen mag, wobei deren komplizierter Verlauf in Kauf genommen werden muß.

2. Phasenflächen und Energiestromlinien im elektromagnetischen Wellenfeld

Im elektromagnetischen Wellenfeld liegen die Verhältnisse dadurch ganz wesentlich verwickelter, daß wir dort nicht *eine* skalare Ortsfunktion zur Beschreibung des Feldes benötigen, sondern deren 6 (je 3 Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$) oder zumindest 4 (η und 3 Komponenten von $\mathfrak{N}$), die im allgemeinen jede ihre eigene Schar von Phasenflächen haben und von denen keine als Erzeugende „der" Phasenflächen des Feldes bevorzugt werden kann. Wir dürfen uns hier nicht dadurch täuschen lassen, daß gerade in den meist vorliegenden einfachen Fällen die Phasenflächen aller Ortsfunktionen zusammenfallen können, etwa in der ebenen Welle *alle* parallele Ebenen, in der Kugelwelle (Wellenfeld des Hertzschen Dipols) *alle* konzentrische Kugeln sind; dies liegt nur an dem sehr speziellen Aufbau dieser Wellen.

Streng genommen kann man also im allgemeinen elektromagnetischen Wellenfeld gar nicht mehr von Wellenflächen reden. Wenn man es in der geometrischen Optik trotzdem tut, so liegt dies daran, daß jeder punktförmigen Lichtquelle eine Kugelwelle zugeordnet ist, und daß deren Strahlenbündel im Bereich der Betrachtungsweise der geometrischen Optik nach beliebigen Spiegelungen und Brechungen nach dem Satz von Malus immer ein Normalensystem bleibt.

Der mittlere Energiestromvektor $\overline{\mathfrak{S}}$ läßt sich dagegen auch im allgemeinen elektromagnetischen Wellenfeld als der Poyntingsche Vektor

$$\overline{\mathfrak{S}} \sim \mathrm{Re}\,[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] \tag{3}$$

stets angeben, wobei $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ wieder die komplexen Amplituden bedeuten sollen. Versucht man indessen, von hieher „Wellenflächen" als Orthogonalflächen von $\overline{\mathfrak{S}}$ einzuführen, so findet man, daß es solche Orthogonalflächen im allgemeinen gar nicht gibt, daß das

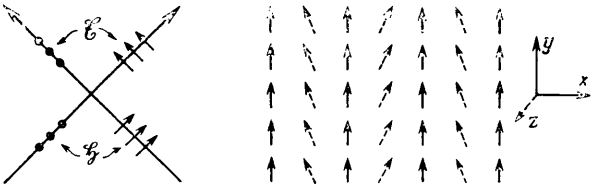


Abb. 2. Energiestromfeld eines Interferenz-Wellenfeldes aus zwei elektromagnetischen, ebenen Wellen (links), das keine Orthogonalflächen besitzt.

Vektorfeld *nicht* komplex laminar zu sein, die hierfür erforderliche Bedingung

$$\overline{\mathfrak{S}}\ \mathrm{rot}\ \overline{\mathfrak{S}} \quad 0 \tag{4}$$

nicht zu erfüllen braucht.

Schon durch die Überlagerung von *zwei* ebenen Wellen läßt sich ein Beispiel hierfür konstruieren, das in Abb. 2 angegeben ist. Die beiden ebenen Wellen pflanzen sich senkrecht zueinander fort und sind außerdem senkrecht zueinander linear polarisiert. Das $\overline{\mathfrak{S}}$-Feld sieht dann so aus, wie es in der rechten Hälfte der Abb. 2 perspektivisch angedeutet ist. Seine Komponenten sind:

$$\overline{S}_x \quad 0\,, \qquad \overline{S}_y = A\,|\,2\,, \qquad \overline{S}_z = A\cos\,(k\,|\,2\,x)\,.$$

Sowohl die räumliche Anschauung nach Abb. 2, wie das Nachrechnen der Bedingung (4) mit den obigen Werten zeigt, daß dieses Energiestromfeld keine Orthogonalflächen besitzt.

Nun gibt es aber, auch abgesehen von den zu Anfang erwähnten ganz einfachen Fällen, gewisse Klassen von elektromagnetischen Wellenfeldern, in welchen Orthogonalflächen des mittleren Energiestroms existieren. Diese erweisen sich dann als Phasenflächen *einer* der verschiedenen Wellenfunktionen, die sich bezeichnenderweise in solchen Fällen vor den übrigen geometrisch auszeichnet.

Die wichtigste Klasse derartiger Wellenfelder ist die der „ebenen Probleme". Darunter sollen Felder verstanden werden, bei denen einer der beiden Feldvektoren, $\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{H}$, überall in einer der Ebenen einer parallelen Ebenenschar liegt, während der andere auf diesen Ebenen senkrecht steht, also im ganzen Raum dieselbe Richtung hat, und in denen alle Differentialquotienten nach der zu den Ebenen senkrechten Richtung verschwinden. Die Abhängigkeit von den beiden anderen Koordinaten darf dabei beliebig kompliziert sein. Als geometrisch ausgezeichnete skalare Wellenfunktion tritt hier der Betrag des zu den Ebenen senkrechten Vektors auf.

Der Beweis, daß hier Orthogonalflächen von $\overline{\mathfrak{S}}$ existieren und daß diese die Phasenflächen der ausgezeichneten Wellenfunktion sind, ist sehr einfach. Die Ebenenschar möge parallel der x-y-Ebene liegen, der Vektor $\mathfrak{H}$ überall die z-Richtung haben. Dann sind nur die 3 skalaren Funktionen E_x, E_y und H_z zu beachten, die alle nur von x und y abhängen. In (3) läßt sich wegen $\mathfrak{E} \sim \operatorname{rot} \mathfrak{H}$ der Vektor $\mathfrak{E}$ (komplexe Amplitude) durch $i \operatorname{rot} \mathfrak{H}$ ersetzen und es folgt:

$$\overline{\mathfrak{S}} \sim \operatorname{Re}\,[i\,\tilde{\mathfrak{H}} \operatorname{rot} \tilde{\mathfrak{H}}] \sim \operatorname{Im} \begin{cases} \tilde{H}_z \dfrac{\partial H_z}{\partial x} \\ \tilde{H}_z \dfrac{\partial H_z}{\partial y} \\ 0 \end{cases}.$$

Der letztere Ausdruck ist aber nicht anderes als

$$\operatorname{Im}\,(\tilde{H}_z \operatorname{grad} H_z),$$

und dies ist genau die Form (1), wobei jetzt als skalare Wellenfunktion statt u der Betrag H_z des ausgezeichneten Vektors $\mathfrak{H}$ auftritt. Nach der von (1) zu (2) führenden Ableitung sind die Phasenflächen von H_z die Orthogonalflächen der Energiestromlinien. Die Phasenflächen von E_x und E_y können dabei ganz andere Flächenscharen bilden.

Beispiele solcher „ebener" elektromagnetischen Wellenfelder sind in der Literatur schon öfters dargestellt worden. Besonders schön ist etwa das von Wolter[2] behandelte Feld der Totalreflexion mit Minimumstrahl-Kennzeichnung, wobei übrigens auch wieder die früher erwähnten singulären Linien und die Zirkulation des Energiestroms auftreten. Auch die Sommerfeldsche strenge Lösung der Beugung einer ebenen, elektromagnetischen Welle an der vollkommen leitenden Halbebene[3] mit entweder $\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{H}$ parallel der beugenden Kante gehört zu dieser Klasse von Problemen.

In ähnlicher Weise läßt sich leicht zeigen, daß eine weitere Klasse von elektromagnetischen Wellenfeldern mit Orthogonalflächen der mittleren Energiestromlinien die „rotationssymmetrischen" Felder sind, d. h. diejenigen, bei denen in einem Zylinder-Koordinatensystem (r, φ, z) nur die Feldkomponenten E_r, E_z und H_φ (oder $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ vertauscht) von Null verschieden sind und außerdem alle Differentialquotienten nach φ verschwinden. Hier ist H_φ die ausgezeichnete Wellenfunktion, deren Phasenflächen die Orthogonalflächen des mittleren Energiestroms bilden.

Zur Frage der Zweckmäßigkeit der Darstellung von elektromagnetischen Wellenfeldern durch Phasenflächen und dazu orthogonale Energiestromlinien in den Fällen, in denen sie überhaupt möglich ist, läßt sich dasselbe sagen wie bei den skalaren Wellenfeldern. Als besonders aufschlußreich für den Charakter des Wellenfeldes, vor allem für seinen eventuellen Aufbau aus einfacheren Bestandteilen, wird man sie nicht ansprechen dürfen. Trotzdem bildet sie häufig die einzige bildliche Darstellung, die man von einem komplizierten Wellenfeld, etwa einem Beugungsproblem, geben kann.

[2] H. Wolter, Z. Naturforschg. **5a**, 276 [1950]; Abb. 3.

[3] A. Sommerfeld, Math. Ann. **47**, 317 [1896]; W. Braunbek, Ann. Physik (6) **6**, 53 [1949].

Spektroskopische Untersuchungen des Verhaltens von Oxydkathoden in Gasentladungen

Von Erich Krautz

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **6 a**, 16—24 [1951]; eingegangen am 14. Dezember 1950)

Es wird das Verhalten von Oxydkathoden gegenüber Elektronen- und Ionenbeschuß in Gasentladungen bei unterschiedlichen Belastungen spektroskopisch im Bereich von 2200—7600 Å untersucht. Die an vollaktivierten reinen Erdalkalioxyden, an deren Mischkristallen und an Verbindungen mit weiteren Metalloxydzusätzen aufgenommenen Spektrogramme ergeben, daß der Materialabbau der Oxydschicht in der Niederdruckentladung zum großen Teil atomar erfolgt. Das als Überschußhalbleiter aufzufassende Dreistoffsystem der vollaktivierten Ba, Sr, Ca-Mischoxydkathode enthält neben eingebautem Bariumüberschuß auch beträchtlichen Strontiumüberschuß. In Übereinstimmung mit Strukturuntersuchungen bestätigt die spektroskopische Untersuchungsmethode Entmischungen der Oberflächenschicht bei Mischoxydkathoden nach erfolgter Aktivierung. Neben einer genauen Kontrolle der Zusammensetzung der Oberflächenschichten und ihrer Änderungen ermöglicht diese Methode eine schnelle zuverlässige Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Oxydkathoden gegenüber Verdampfungs-, Zerstäubungs- und Dissoziationsprozessen.

Die Erforschung der Eigenschaften der Oxydkathode nach ihrer Entdeckung durch Wehnelt[1] erfolgte anfangs vorwiegend mit den Hilfsmitteln der elektrischen Meßtechnik, und zwar zunächst durch Messung des Emissionsstromes der Oxydkathoden im Vakuum sowie später durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Oxydschicht. Auf Grund des Nachweises, daß die elektrische Leitfähigkeit der Oxydschicht und die Sättigungsstromdichte der Glühelektronenemission mit fortschreitender Aktivierung in gleicher Weise zunehmen, und auf Grund chemischer analytischer Arbeiten wurden die einfachen Modellvorstellungen widerlegt, die Bariuminseln oder einen Bariumfilm an der Oxydoberfläche annahmen. Es setzte sich statt dessen schließlich die Auffassung durch, daß die Oxydkathode als homogener Überschußhalbleiter aufzufassen ist, in dem der Erdalkalimetallüberschuß in der gesamten Oxydschicht weitgehend gleichmäßig verteilt ist. Weitere Aufklärungen über den Aufbau und die Wirkungsweise der Oxydkathode brachten dann besonders die elektronenmikroskopischen Abbildungen der emittierenden Oberflächen sowie Strukturuntersuchungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen. Die hiermit erzielten Ergebnisse zwangen erneut zur Abänderung der Vorstellungen über den Aufbau und damit auch die Wirkungsweise der Oxydkathode, z. B. durch Berücksichtigung der Änderungen in der Zusammensetzung von Mischoxydkathoden an den Grenzschichten zum Vakuum und vielfach auch zum Trägermetall. Es erscheint daher zweckmäßig, möglichst verschiedenartige Untersuchungsmethoden zur Aufklärung der komplizierten Emissionsprobleme bei Halbleitern anzuwenden, zumal die Forderungen an ihre Leistungsfähigkeit ständig erhöht werden.

Eine kritische Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse haben Herrmann und Wagener[2] gegeben. Sie konzentrierten sich indessen in ihrer Darstellung mehr auf die Untersuchungen des Verhaltens von Oxydkathoden in Elektronenröhren, wozu sie selbst sehr wertvolle Beiträge geliefert haben.

Auch in einer neueren Arbeit von Herrmann und Krieg[3], in der der Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydkathode für sehr geringe Gasdrucke untersucht wird, ist aus äußeren Gründen von einer Untersuchung des Einflusses dieser Gase bei Entladungsvorgängen abgesehen worden.

Fortschritte hinsichtlich der Untersuchung mit optischen Methoden konnten neuerdings Sproull[4] und

[1] A. Wehnelt, S.-B. physik.-med. Soz. Erlangen **15**, 115 [1903].

[2] G. Herrmann u. S. Wagener, Die Oxydkathode, Verlag J. A. Barth 1944.

[3] G. Herrmann u. O. Krieg, Ann. Physik (6) **4**, 441 [1949].

[4] R. L. Sproull, Vortrag auf der Halbleitertagung in Reading 1950.

Tyler[5] nach mühevollen dreijährigen Versuchsarbeiten erzielen. Es gelang ihnen, reine größere synthetische BaO-Einkristalle herzustellen. Damit lassen sich genauere quantitative Aussagen im Energiebändermodell für diesen Überschußhalbleiter, einschließlich der wirksamen Störstellen, gewinnen. Die synthetische Herstellung von SrO-Einkristallen dürfte jedoch wegen des noch niedrigeren Dampfdruckes dieses Erdalkalioxydes noch schwieriger sein.

Die spektroskopische Untersuchungsmethode stellt gegenüber der optischen keine so schwer erfüllbaren präparativen Vorbedingungen. Trotzdem ist sie für die Untersuchung von Oxydkathoden bisher noch nicht voll ausgenutzt worden. Beiläufig beobachtete 1927 Detels[6] anodenseitig lediglich eine gelbe Bariumlinie und eine violette Strontiumlinie nach Beendigung des Aktivierungsvorganges der Oxydkathode. Er hatte indessen sein Augenmerk auch nur darauf gerichtet, freiwerdenden Sauerstoff nach erfolgter Aktivierung der Oxydkathode spektroskopisch nachzuweisen, was ihm in der Tat sehr gut gelang. Gehrts[7] stellte 1933 bei kurzzeitigen Überlastungen von Ba-Sr-Mischoxydkathoden in Elektronenröhren Leuchterscheinungen zwischen Kathode und Gitter fest. Die bläuliche Lichtemission schrieb er zum größten Teil BaO-Banden, zum geringeren Teil SrO-Banden zu. Für das grünlich-bläuliche Leuchten wurde die letzte Linie des Bariums 5536 und des Strontiums 4607 verantwortlich gemacht. 1948 schließlich beobachteten auch Debiesse und Champeix[8] dicht auf der Kathodenoberfläche bei mehrstündiger Exposition einzelne wenige Ba- und Sr-Linien, von der kontinuierlichen Strahlung sehr stark überdeckt, und zwar nur dann, wenn der Kathode im Vakuum ein sehr hoher Emissionsstrom entnommen wurde. Eine genauere Erklärung für ihre Beobachtungen gaben die Verfasser nicht. Möglicherweise handelt es sich um einen ähnlichen Effekt, wie er von Stark und Wendt[9] bei dem Beschuß fester Bariumverbindungen mit Kanalstrahlen gefunden wurde. Auch in diesem Fall wurde dicht an der Oberfläche eine leuchtende Schicht beobachtet, in der letzte Linien des Bariums nachgewiesen werden konnten. Die Beobachtungen von Debiesse und Champeix wären dann so zu deuten, daß durch die stärkeren Emissionsströme Gase und Dämpfe aus der Anode befreit und ionisiert würden und es auf diese Weise zu einem Ionenbeschuß der Oxydkathode käme. Der anderen Deutung, daß es sich um eine direkte Stoßanregung oder Ionisation des Barium- und Strontiumdampfes über der Kathodenoberfläche durch die emittierten Elektronen handelt, steht die Angabe entgegen, daß die Leuchterscheinung allein auf die Oberfläche beschränkt ist. Quantitativ auswertbare Spektrogramme wurden aber von all diesen Autoren wegen der übermäßig starken kontinuierlichen Strahlung der Oxydkathoden bisher nicht veröffentlicht.

Obwohl Oxydkathoden auch in Gasentladungen zunehmend Verwendung finden und dort ihre Beanspruchung noch wesentlich stärker ist, und man nicht erwarten darf, daß die für Betrieb im Vakuum entwickelten Oxydkathoden in Aufbau und Zusammensetzung zugleich auch die erhöhten Anforderungen in Gasentladungen optimal erfüllen werden, ist die Zahl der Arbeiten über das Verhalten von Oxydkathoden in Gasentladungen, verglichen mit denen an Oxydkathoden im Vakuum, sehr viel geringer. Bei den wenigen wichtigen älteren Arbeiten, so von Koller[10] und Benjamin sowie Rooksby[11] und den neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, vor allem von Knowles und McNall[12], Schaefer und Walcher[13], und Lowry und Mager[14] werden wiederum nur rein elektrische Meßmethoden angewendet, obwohl die spektroskopische ihnen in mancher Hinsicht durchaus überlegen ist. Erlaubt sie doch die Abtastung des Gasentladungsraumes bis dicht an die Oxydkathodenoberfläche heran und ermöglicht damit sehr genaue Aussagen über die Vorgänge an der Oberfläche der Oxydkathode unter Vermeidung der sonst z. B. bei Sondenmessungen unvermeidlich stärkeren Störungen des Gasentladungsraumes vor der Kathode, indem sie als feinste Sonden die strahlenden, angeregten und ionisierten Atome selbst verwendet. Wenn gemäß den neueren Vorstellungen die Zusammensetzung der Oberflächenschicht bei Mischoxydkathoden mit derjenigen im Innern der Oxydschicht nicht völlig übereinstimmt, da die Komponente mit dem höchsten Dampfdruck

[5] W. W. Tyler, Physic. Rev. **76**, 1887 [1949].
[6] F. Detels, Z. Hochfrequenztechnik **30**, 10 [1927].
[7] A. Gehrts, Z. techn. Physik **11**, 246 [1930].
[8] J. Debiesse u. R. Champeix, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **216**, 1517 [1948].
[9] J. Stark u. G. Wendt, Ann. Physik (4) **38**, 690 [1912].
[10] L. R. Koller, Physic. Rev. **25**, 671 [1925].
[11] M. Benjamin u. H. R. Rooksby, Philos. Mag. J. Sci. **15**, 810 [1933].
[12] D. D. Knowles u. J. W. McNall, J. appl. Physics **12**, 149 [1941].
[13] M. Schaefer u. W. Walcher, Z. Physik **121**, 679 [1943].
[14] E. F. Lowry u. E. L. Mager, Illuminating Engr. **43**, 141 [1948].

bei den Aktivierungs- und Formierungsprozessen bevorzugt ausgebaut wird, so muß sich dieser geschichtete Aufbau des Überschußhalbleiters auch mit spektroskopischen Hilfsmitteln sehr genau nachprüfen lassen. Dazu hat man nur die Oberflächenschicht durch Elektronen- oder Ionenbeschuß oder durch Erhitzung durch eine Fremdheizung oder Eigenaufheizung abzutragen und die freigewordenen Atome und Moleküle anzuregen oder zu ionisieren, was in Gasentladungen sehr leicht zu bewerkstelligen ist. Die dabei erzeugte zusätzliche Lichtemission der Komponenten der Oxydkathode überlagert sich dann derjenigen der reinen Gasentladung. Die spektralanalytische Auswertung der spektralen Verteilung der Lichtemission im Raum der Oxydelektroden gestattet dann, das Verhalten der Oxydkathoden in der Entladung bei Variation der Betriebsbedingungen sehr genau zu verfolgen.

Die Meßanordnung

Die spektroskopische Untersuchung des Gasentladungsleuchtens im Elektrodenraum wurde an einer großen Zahl von Oxydkathoden durchgeführt, besonders eingehend für die reinen Erdalkalioxyde BaO, SrO, CaO, deren Mischkristalle sowie Gemische mit anderen Oxydzusätzen, wie z. B. ThO_2 und SiO_2. Die Carbonate der Metalle waren auf gestreckten Wolframdoppelwendeln kathaphoretisch so aufgebracht, daß lediglich die Primärwendel gut ausgefüllt war. Auf diese Weise wurde eine gute vollständige Aktivierung und Formierung sichergestellt. Diese Oxydkathoden wurden dann in 50—100 cm langen Glas- und Quarzrohren eingeschmolzen, so daß die Oxydelektroden in genügend großem Abstand voneinander betrieben und gegenseitig ungestört beobachtet werden konnten. Als Gasentladung wurde eine Quecksilber-Niederdruckentladung benutzt. Als Edelgas war dem Quecksilberdampf Argon von verschiedenem Gasdruck zugegeben. Dieser Zusatz dient einerseits in bekannter Weise zur Verbesserung der Zündung der Entladung, andererseits aber auch als Schutz für die Oxydkathoden vor zu starker Zerstäubung durch die Quecksilberionen bei zu hohen Kathodenfällen sowie bei niedrigen Quecksilberdampfdrucken. Die Untersuchungen von Hull[15], Gehrts[16] sowie Rothe und Kleen[17] haben ja ergeben, daß der kritische Kathodenfall, oberhalb dessen stärkere Zerstäubung der Kathode einsetzt, je nach Gasart bei 20 bis 55 Volt liegt.

Die verwendete Meßanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Zündung der Entladung erfolgt mittels Glimmzünders Gl durch Induktionsstoß über die Drossel D. Die Stromstärke der Entladung konnte mit Hilfe des Regelwiderstandes R in weiten Grenzen beliebig eingestellt werden. Für die Oxydelektrode W_1 bzw. W_2 war außerdem noch eine regelbare Zusatzheizung vorgesehen. Die wahre Temperatur der Oxydelektroden wurde aus der mit Hilfe des Mikropyrometers P ermittelten schwarzen Temperatur und dem bekannten Emissionsvermögen bestimmt.

Bei den hier durchzuführenden Untersuchungen kam es vor allem darauf an, durch geeignete Justierung die störende kontinuierliche Strahlung möglichst vollständig auszuschalten, damit die charakteristischen

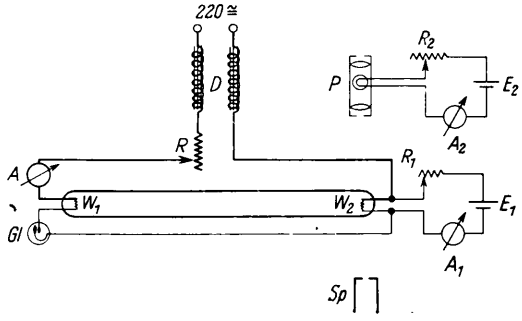
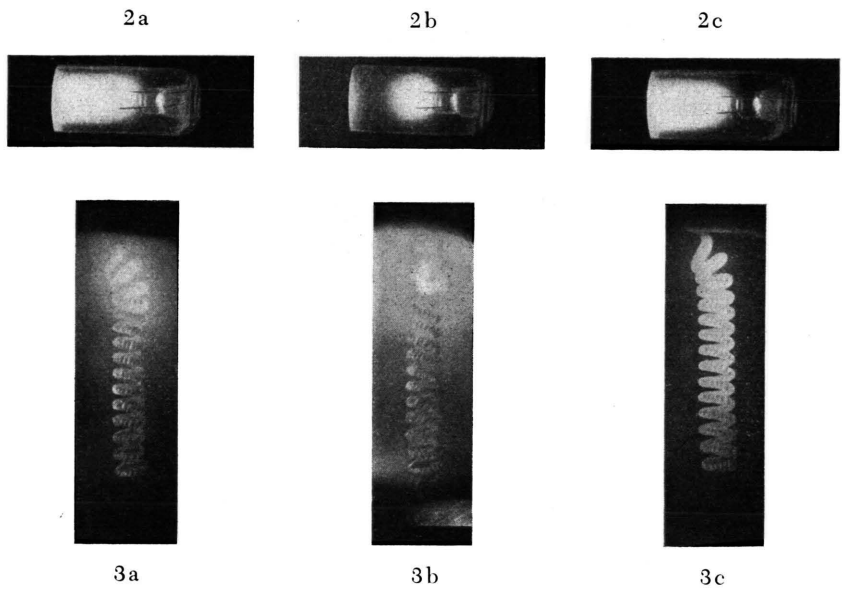


Abb. 1. Meßanordnung.

Linienspektren ungestört aufgenommen und ausgewertet werden konnten. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Achse der Doppelwendel senkrecht zur Spaltebene des Spektrographen angeordnet wurde, und zwar so, daß der kältere Teil der Elektrode und die Stromzuführungsstreben den glühenden Teil der Oxydkathode praktisch völlig verdeckten. Auf diese Weise konnte das Emissionsspektrum bis dicht an die Oxydkathodenoberfläche heran unter Ausschluß der störenden kontinuierlichen Strahlung aufgenommen werden.

Als Spektrographen wurde für das ultraviolette Spektralgebiet ein Quarzspektralapparat mit einem 60°-Quarzprisma und für den sichtbaren Spektralbereich der Universalspektrograph GH von Steinheil mit 3 Glasprismen benutzt, der sich durch besonders große Dispersion auszeichnet. Die Spaltweiten betrugen 0,02 und 0,025 mm, die Belichtungszeiten lagen im allgemeinen zwischen 2—10 Minuten. Als Photoplatten wurden Pankola-Platten der Firma Hauff mit einer Empfindlichkeit von $^{20}/_{10}$ DIN benutzt.

[15] A. W. Hull, Trans. Amer. Inst. Electr. Engr. **47**, 753 [1928].
[16] A. Gehrts, Z. techn. Physik **14**, 145 [1933].
[17] H. Rothe u. W. Kleen, Telefunken-Zeitung **16**, 44 [1935].



Die Oxydkathode in der Hg-Ar-Niederdruckentladung.

Abb. 2. Verteilung der Lichtemission um die Oxydelektrode: a) in der Wechselstromentladung (positive Säule + negatives Glimmlicht), b) in der Gleichstromentladung als Kathode (negatives Glimmlicht), c) in der Gleichstromentladung als Anode (positive Säule).

Abb. 3. Temperaturverteilung längs der Oxydelektrode (W-Doppelwendel mit kataphoretisch aufgebrachter Oxydschicht, 5-fach vergrößert): a) in der Wechselstromentladung, b) in der Gleichstromentladung als Kathode, c) in der Gleichstromentladung als Anode.

Abb. 2 zeigt die räumliche Verteilung der sichtbaren leuchtenden Entladung in der Umgebung der Oxydelektrode bei ihrem Betrieb

2a) in der Wechselstromentladung;
2b) als Kathode in der Gleichstromentladung;
2c) als Anode in der Gleichstromentladung.

Unter diesen Bildern ist zugleich die Temperaturverteilung der vergrößert aufgenommenen Oxydelektroden zu sehen. Die photographischen Aufnahmen erfolgten hierbei durch ein Rotfilter zur Ausschaltung der störenden kurzwelligen Strahlung der Gasentladung. Bei Schaltung der Oxydelektrode als Kathode (3b) gemäß Abb. 1 ist nur ein kleinerer, stärker Elektronen emittierender Bereich hoch erhitzt. Diese Kontraktion der Entladung an der Oxydkathode ist dadurch bedingt, daß sich der Elektronenstrom den Weg kleinsten Vorwiderstandes nahe der Zuleitung und des kleinsten Widerstandes in der Oxydschicht sucht. Dies hat zur Folge, daß die flächenmäßig engbegrenzte Verdampfung überschüssiger Metallatome und zu einem geringen Teil auch der Erdalkalimetalloxyd-Moleküle an diesem Stromansatzpunkt eine lokale Dampfdruckerhöhung hervorruft, die ebenfalls im Sinne einer weiteren Einschnürung der Entladung wirkt. Um diesen hocherhitzten Teil bildet sich innerhalb des negativen Glimmlichtes eine besonders hell leuchtende Entladungszone aus mit höherer Konzentration angeregter und ionisierter Edelgasatome und Metallatome der Oxydschicht. Bei Schaltung der Elektrode als Anode (3c) erstreckt sich der hoch erhitzte Bereich wesentlich weiter über die Doppelwendel. Die Abb. 2a und 3a für Wechselstromentladung ergeben sich einfach als Überlagerung der Abb. 2b, 2c, bzw. 3b, 3c für Gleichstrombetrieb bei Einsatz der Oxydelektrode als Kathode und Anode.

Während die Materialabtragung der Oxydkathode bei Elektronenröhren im Vakuum, vom Aktivierungsprozeß abgesehen, im Verlaufe der Betriebszeit im allgemeinen nur sehr geringfügig ist, verbraucht sich die Oxydkathode in der Gasentladung auf Grund der wesentlich stärkeren Beanspruchung verhältnismäßig viel rascher. In der verwendeten Schaltung nach Abb. 1 findet von der mit der Drossel verbundenen Seite im Verlauf der Brenndauer eine stetige Materialabtragung der Oxydschicht der Elektroden statt. Dieser Abbrand erfolgt um so gleichmäßiger und ruhiger, je

homogener die Oxydkathode im äußeren Aufbau, je kleiner der Wert der Elektronenaustrittsarbeit und je geringer ihre Unterschiede für die verschiedenen Oberflächenbereiche sind und je einheitlicher und besser die elektrische Leitfähigkeit der Oxydschicht ist. Andernfalls wandert der Stromansatzpunkt unruhig auf der Oxydschicht hin und her wie bei strombegrenzten Spratzvorgängen. Zugleich treten dabei Eruptionen auf. Durch zu starke Verdampfung des Erdalkalimetallüberschusses aus solchen Bereichen sinkt dort die elektrische Leitfähigkeit, erhöht sich dort die Eigenaufheizung, die zu weiterer Verdampfung führt, bis schließlich der Widerstand der Strombahn so sehr erhöht ist, daß sich der Strom eine neue Bahn geringeren Widerstandes sucht. In Wechselstromentladungen werden die Oxydelektroden abwechselnd in schneller Folge mit Elektronen und Ionen beschossen und dabei pulsierend Verdampfungs-, Zerstäubungs- und Dissoziationsprozessen unterworfen.

Meßergebnisse

Die Untersuchung der spektralen Verteilung der Lichtemission im gesamten Entladungsraum einer Hg-Ar-Niederdruckentladung ergibt nun sehr charakteristische Unterschiede für die Gebiete um die Oxydelektroden und den Bereich der positiven Säule. Während man in dieser praktisch nur das Quecksilberlinienspektrum wahrnimmt, findet man innerhalb des negativen Glimmlichtes, unmittelbar um den hoch erhitzten Teil des Stromansatzes, ein außerordentlich intensives linienreiches Spektrum, neben dem Hg- und Ar-Linienspektrum viele weitere Spektrallinien, deren Zahl und Intensität wesentlich abhängt von der Zusammensetzung der Oxydschicht, der elektrischen Belastung, der Temperatur der Elektroden und vom Abstand von den Elektroden.

Die Abb. 4 und 5 geben die mit dem Quarzspektrographen aufgenommene spektrale Verteilung der Lichtemission in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine Ba- und eine Ba-Sr-Oxydkathode für den Bereich von 2200 bis 6600 Å wieder, bei Einsatz der Elektroden

a) in der Wechselstromentladung
b) als Kathode in der Gleichstromentladung
c) als Anode in der Gleichstromentladung
} bei normaler Strombelastung

d) als Kathode in der Gleichstromentladung
e) als Anode in der Gleichstromentladung
} bei 70 % Stromüberlastung.

Abb. 4 bezieht sich auf die Ba-Sr-Mischoxydkathode, der Argondruck im Entladungsgefäß betrug hierbei 2 Torr, der Hg-Dampfdruck $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Torr; die Abb. 5 auf eine reine Barium-Oxydelektrode, der Argondruck betrug gleichfalls 2 Torr, der Hg-Dampfdruck war dagegen wesentlich geringer $< 10^{-4}$ Torr. Es handelt sich in beiden Fällen um ein ausgesprochenes Linienspektrum. Während bei gleicher Temperatur für die Oxydkathode im Vakuum die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden BaO-Moleküle, die von Claassen und Veenemans[18] gemessen wurde, die Zahl der verdampfenden überschüssigen Ba-Atome, die von Becker[19] gemessen wurde, um eine Größenordnung übertrifft, erfolgt bei Oxydkathoden in Gasentladungen der Materialabbau zum großen Teil atomar. Außerdem ist klar zu erkennen, daß die Linienemission der angeregten und ionisierten Atome sich nicht nur auf die letzten Linien der Metallkomponenten der Oxydkathode beschränkt, sondern für die Auswertung sehr viele Bogen und Funkenlinien der Elemente der Oxydkathode zur Verfügung stehen. Im Fall der Abb. 5 ist außerdem deutlich zu sehen, daß unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine starke Anreicherung des Quecksilbers an der Kathode und eine Verarmung an der Anode stattfindet, die durch Diffusion nicht schnell genug ausgeglichen werden kann. Bei längerem Betrieb dieser Ar-Hg-Niederdruckentladung an Gleichspannung zeigt sich der Abfall der Dichte des Hg-Dampfes von der Kathode zur Anode ganz offenkundig in der mit der teilweisen Entmischung verknüpften Änderung der Lichtemission in der positiven Säule. Bei normaler Belastung ist daher das Kathodenraumspektrum b wesentlich linienreicher und intensitätsstärker als das Anodenraumspektrum c. Im Anodenraum fallen zufolge des niedrigeren Anodenfalles, verglichen mit dem Kathodenfall, Ar- und Hg-Funkenlinien aus, wie besonders deutlich an den Hg-II-Linien 2260, 2262, 2848, 2916 zu sehen ist. Umgekehrt kann man aus dem Ausfall mehrerer Funkenlinien und auch Bogenlinien mit bekannter Anregungs- und Ionisierungsspannung eine Abschätzung des Anodenfalles vornehmen. Bei der erhöhten Strombelastung der Elektroden sind jedoch auch im Anodenraumleuchten e ebenfalls viele Linien der Erdalkalimetalle nachzuweisen, wobei sich bei Ba-Sr-Mischoxydelektroden die

[18] A. Claassen u. C. F. Veenemans, Z. Physik **80**, 342 [1933].
[19] J. A. Becker, Physic. Rev. **34**, 1323 [1929].

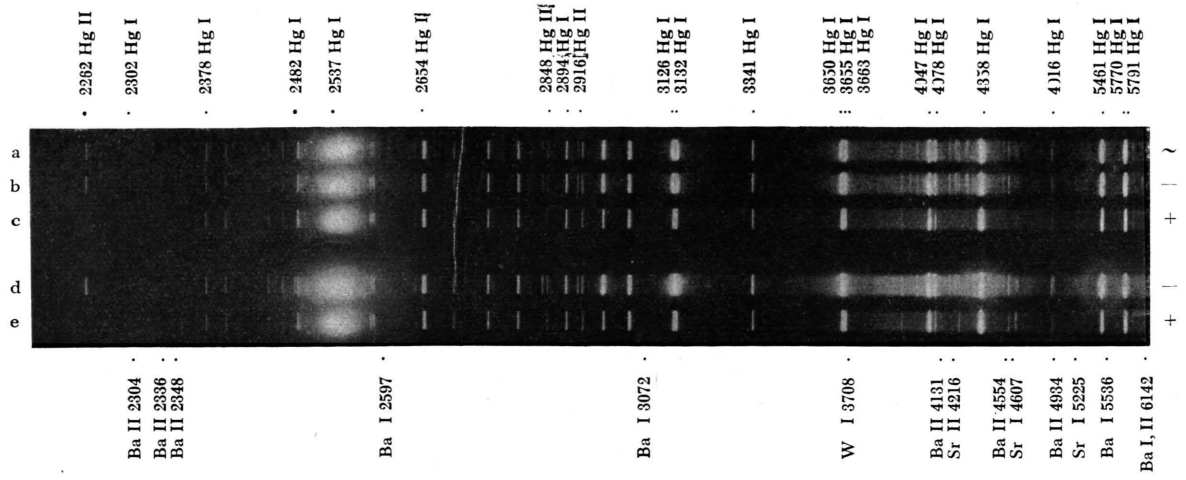


Abb. 4. Die spektrale Verteilung der Lichtemission
in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine (Ba, Sr)-Mischoxydkathode.

a) (Ba, Sr)-Mischoxydelektrode in der Wechselstromentladung
b) (Ba, Sr)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung
c) (Ba, Sr)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung
d) (Ba, Sr)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung } bei 70 % höherer
e) (Ba, Sr)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung } Stromdichte

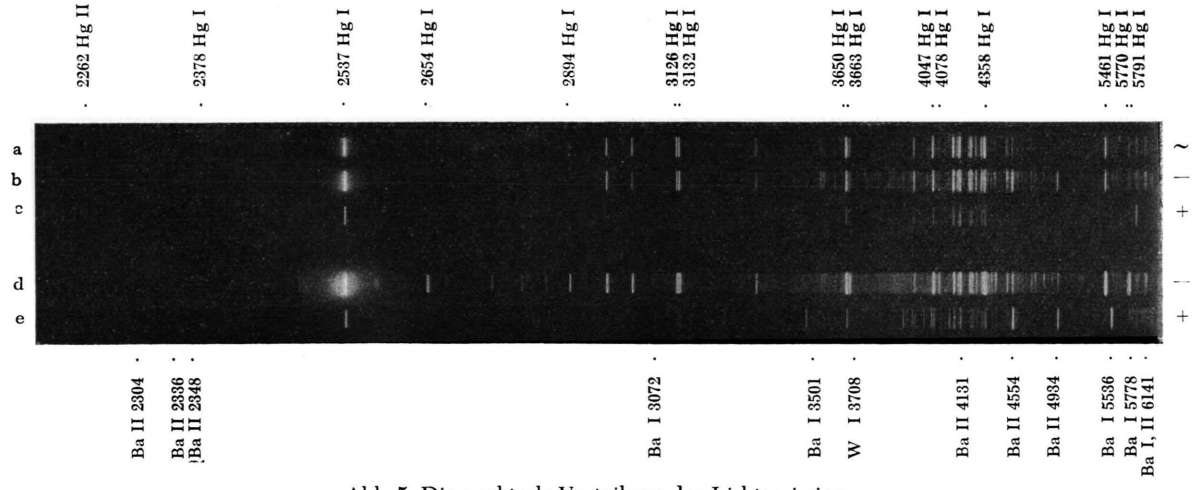


Abb. 5. Die spektrale Verteilung der Lichtemission
in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine Bariumoxydkathode.

a) Bariumoxydelektrode in der Wechselstromentladung
b) Bariumoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung
c) Bariumoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung
d) Bariumoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung } bei 70 % höherer
e) Bariumoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung } Stromdichte

Sr-Linien durch besonders hohe Intensität auszeichnen. Offensichtlich findet außer einer Verdampfung überschüssiger Sr-Atome neben Ba-Atomen aus der Oberflächenschicht auch eine Dissoziation der Oxydschicht durch Elektronenbeschuß statt. Denn nach den Messungen von Dushman und Villards[20] sowie von White[21] kann es sich hier nicht um eine thermische Dissoziation handeln. Vielmehr muß entsprechend den Untersuchungen von Headrick

[20] S. Dushman u. D. S. Villards, Rev. mod. Physics **2**, 433 [1930].
[21] A. H. White, J. appl. Physics **20**, 856 [1949].

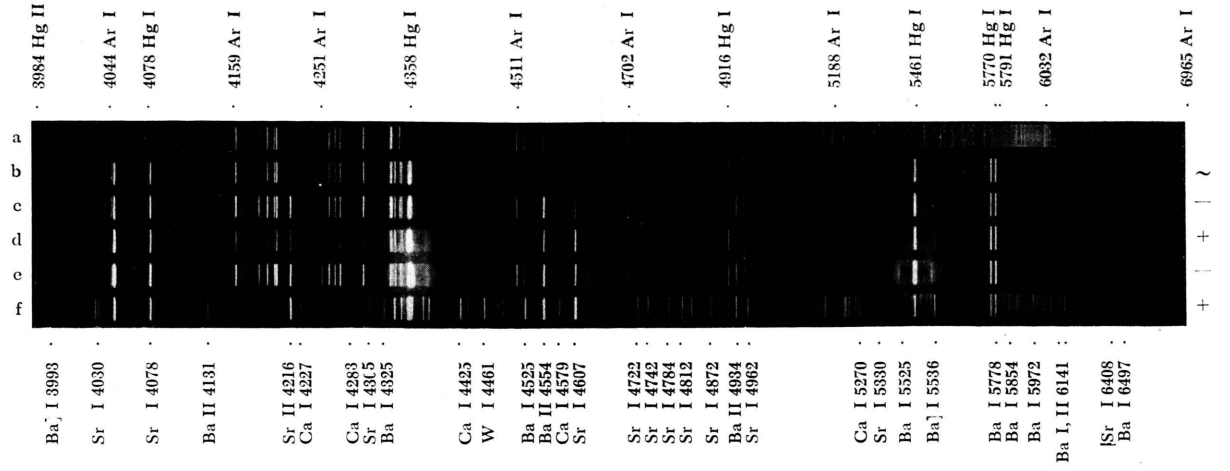


Abb. 6. Die spektrale Verteilung der Lichtemission
in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydkathode.

a) Argon-Normalspektrum
b) (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydelektrode in der Wechselstromentladung
c) (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung
d) (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung
e) (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung } bei 70 % höherer
f) (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung } Stromdichte

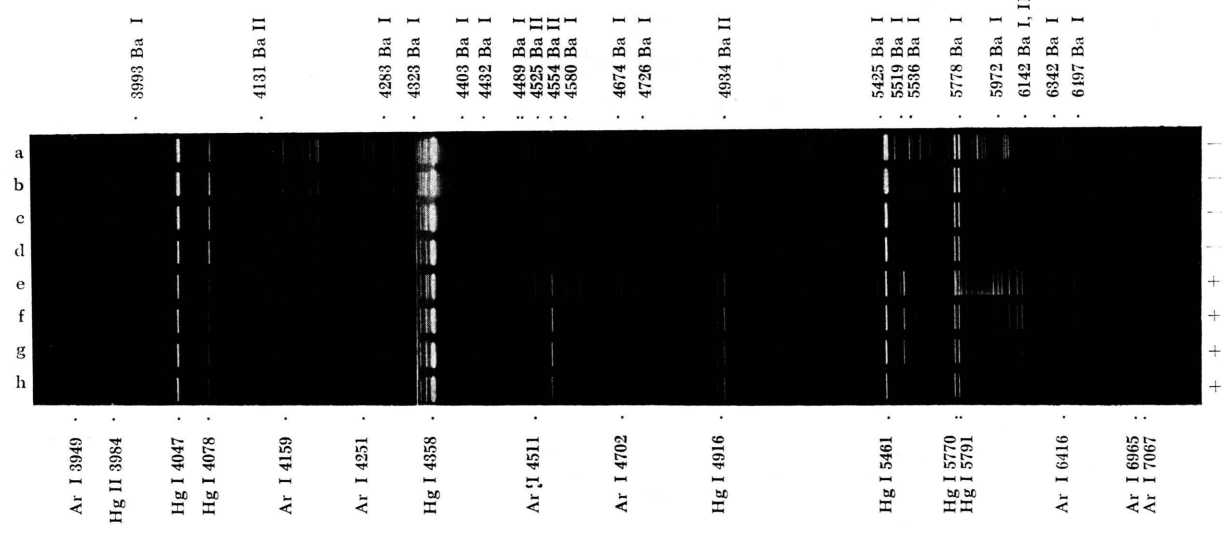


Abb. 7. Die spektrale Verteilung der Lichtemission in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine Bariumoxydelektrode in Abhängigkeit von der Entfernung von der Elektrode.

Bariumoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung. Abstand von der Elektrode:
a) 0 mm, b) 6 mm, c) 12 mm, d) 18 mm
Bariumoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung. Abstand von der Elektrode:
e) 0 mm, f) 6 mm, g) 12 mm, h) 18 mm

und Lederer[22] sowie Wagener[23] und Jacobs[24] über die Dissoziation verschiedener Metalloxyde durch Elektronenbeschuß die Deutung darin gesucht werden, daß die Energie der auffallenden Elektronen merklich größer als die Bildungswärme der Verbin-

[22] L. B. Headrick u. E. A. Lederer, Physic. Rev. **50**, 1094 [1936].

[23] S. Wagener u. W. Heinze, Z. techn. Physik **17**, 645 [1936].

[24] H. Jacobs, J. appl. Physics **17**, 596 [1946].

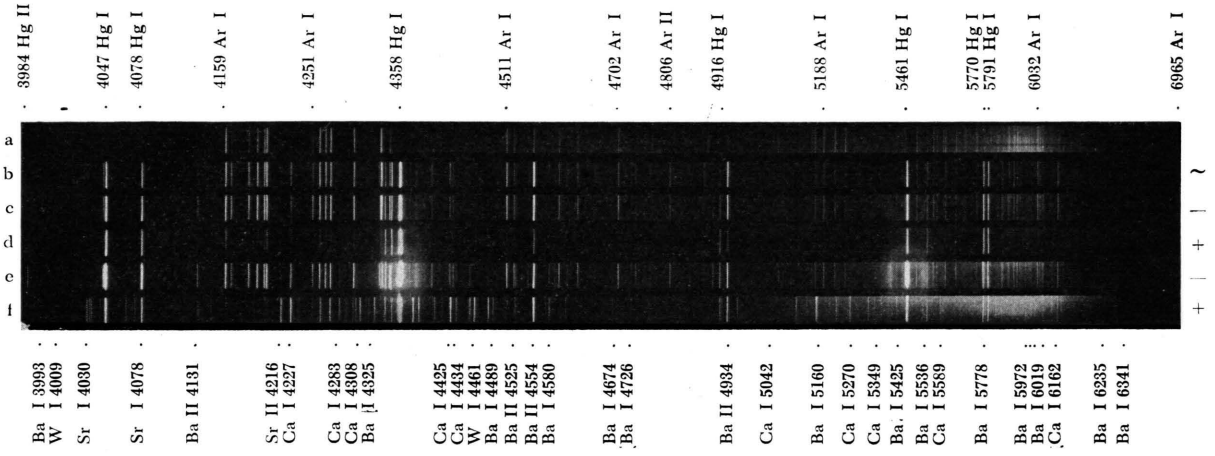


Abb. 8. Die spektrale Verteilung der Lichtemission
in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydkathode.

a) Argon-Normalspektrum
b) (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydelektrode in der Wechselstromentladung
c) (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung
d) (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung
e) (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydelektrode als Kathode in der Gleichstromentladung } bei 70% höherer
f) (Ba, Ca, W, Th)-Mischoxydelektrode als Anode in der Gleichstromentladung } Stromdichte

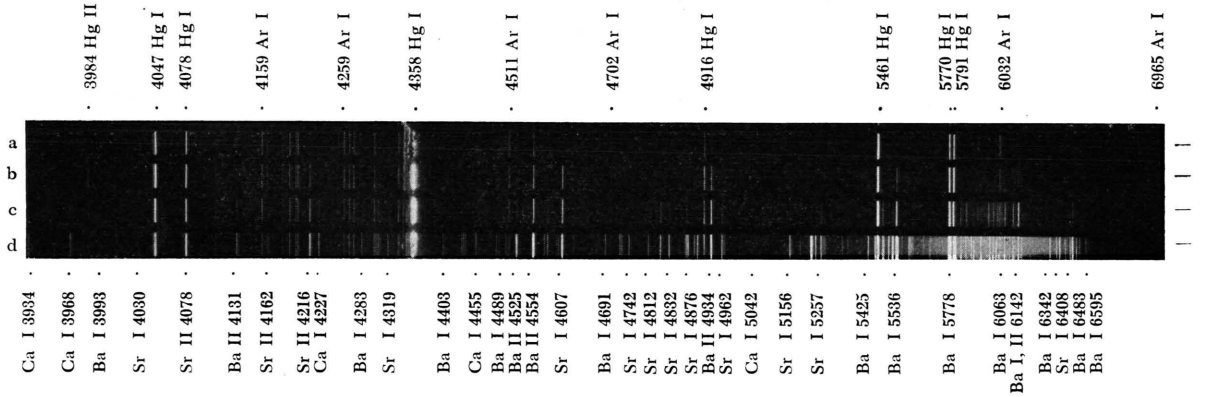


Abb. 9. Die spektrale Verteilung der Lichtemission in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine (Ba, Sr, Ca)-Mischoxydkathode für durch Zusatzheizung gesteigerte Kathodentemperaturen bei konstant gehaltener Entladungsstromdichte. Maximale wahre Temperatur der Kathode: a) 1020° C, b) 1060° C, c) 1080° C, d) 1110° C.

dung ist und daher eine unmittelbare Atomabspaltung erfolgt. Diese Spektren liefern einen weiteren eindeutigen Beweis dafür, daß bei vollaktivierten Ba-Sr-Mischoxydkathoden der Sr-Gehalt in der Oberflächenschicht angereichert ist. Bei nicht zu hoher Belastung der Oxydelektroden erfolgt der Hauptmaterialabbau an derjenigen, die Kathode ist.

Die Anreicherung der Erdalkalioxyde CaO und SrO gegenüber BaO in der Oxydoberflächenschicht zeigt sich besonders eindringlich auch an einer Ba-Sr-Ca-Mischoxydkathode, wie Abb. 6 beweist. Bei überlasteter Anode tritt die Sr-Linie 4031 und die große Sr-Liniengruppe von 4722 bis 4962 besonders stark hervor, desgleichen die Ca-Linien 4227, 4283, 4425, 4579, 5270.

Mit Hilfe der Spektrogramme kann man auch Auskunft über die räumliche Ausbreitung der abgespaltenen geladenen und ungeladenen atomaren Bestandteile der Oxydkathode in der Gasentladung gewinnen.

Bei Abbildung einzelner Entladungsbereiche verschiedenen Abstandes von der Elektrode auf den Spektrographenspalt zeigt sich aus den aufgenom-

menen Spektrogrammen der Abb. 7, daß die Konzentration angeregter und ionisierter Atome, insbesondere der Erdalkalimetalle, an der Kathode mit zunehmender Entfernung von dem hocherhitzten Stromansatzbereich der Oxydkathode außerordentlich stark abnimmt, während der Intensitätsabfall der Funkenlinien an der Anode zufolge Abwanderung der positiven Ionen durch Feldeinwirkung sehr viel langsamer erfolgt. Das sieht man besonders gut z. B. an den Ba-Bogenlinien 5536 und 5519 sowie an den Ba-Funkenlinien 4934 und 4554. Während im Anodenraum die positiven Erdalkaliionen dem Feld folgen, werden sie im Kathodenraum zur Kathode zurückgezogen. Dort können sie durch Elektronenaufnahme in ein neutrales oder angeregtes Atom übergehen und dann zum Teil wieder ionisiert werden und diesen Kreislauf mehrfach durchlaufen, bis sie sich nach Rekombination mit Elektronen als neutrale Atome an den Gefäßwänden niederschlagen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Erdalkaliionen im Kathodenraum ist nach Ausweis der Spektrogramme merklich größer als im Anodenraum, was in der unterschiedlichen Intensität der Bogen- und Funkenlinien in verschiedenem Abstande von den Elektroden überzeugend zum Ausdruck kommt.

Abb. 8 zeigt die spektrale Verteilung der Lichtemission in einer Hg-Ar-Niederdruckentladung im Raum um eine Mischoxydelektrode mit einer Zusammensetzung, wie sie für Hochdruckentladungen verwendet werden. Auch in diesem Fall zeigt sich deutlich, daß bei geringerer Belastung der Oxydelektroden der Hauptmaterialabbau der Oxydschicht bei Schaltung der Elektrode als Kathode erfolgt, und zwar durch Verdampfung des Erdalkalimetallüberschusses durch Fremd- und Eigenaufheizung der Oxydschicht, nur zum geringen Teil durch Kathodenzerstäubung, dieses besonders während des Einschaltvorganges. Die Zahl und Intensität der beobachtbaren Spektrallinien der Erdalkalimetalle im Anodenraum ist dagegen wesentlich geringer, d. h. der Abbau durch Verdampfung oder Dissoziation wesentlich schwächer. Bei stärkerem Elektronenbeschuß und höherer Aufheizung der Elektrode werden jedoch wieder die in der obersten Schicht angereicherten Komponenten verstärkt abgetragen und angeregt, in diesem Fall besonders das Ca.

Einen verstärkten Abbau der Oxydschicht kann man nun außer durch Erhöhung der Stromstärke der Entladung auch durch zusätzliche Fremdheizung der Oxydkathode bei konstant gehaltener Stromstärke der Entladung erreichen. Das zeigt Abb. 9 für die Ba-Sr-Ca-Mischoxydkathode. Erwartungsgemäß findet eine Zunahme der Intensität sämtlicher Spektrallinien der Erdalkalimetalle mit steigender Temperatur statt, und zwar in diesem Fall für Bogen- und Funkenlinien in gleicher Weise.

Aus der stärkeren Zunahme der Intensität der Sr-Linien im Verhältnis zu der der Ba-Linien bei höherer Temperatur (1110° C) ist zu folgern, daß im Gitter der vollaktivierten Mischoxydkathode neben Barium auch noch ein Strontiumüberschuß eingebaut vorhanden ist. Würde nämlich der Abbau der Oxydkathode bei der erhöhten Temperatur überwiegend molekular erfolgen und die Metalloxydmoleküle erst hernach dissoziiert werden, so müßte die Intensität der Sr-Linien wesentlich geringer sein, da ja nach Untersuchungen von Claassen u. Veenemans[18] der Dampfdruck des BaO um eine Größenordnung über dem des SrO liegt. Bei Annahme einer im hohen Maße atomaren Abtragung des Erdalkalimetallüberschusses ist der experimentelle Befund dagegen verständlicher, da der Dampfdruck des Sr den des Ba bedeutend übertrifft. Streng genommen ist das Dreistoffsystem der vollaktivierten Ba-Sr-Ca-Mischoxydkathode also als ein Überschußhalbleiter mit Überschuß aller drei Erdalkalimetalle aufzufassen. Für den Emissions- und Leitungsmechanismus dürfte neben dem vor allem wichtigen Ba-Überschuß nach Ausweis der Spektrogramme aber nur noch ein Sr-Überschuß zu berücksichtigen sein. Denn wegen der wesentlich höheren Bildungswärme und der beträchtlich höheren Elektronenaustrittsarbeit bei dem aktivierten CaO wird ein merklicher Ca-Überschuß kaum bestehen können und daher für die Erklärung der Wirkungsweise von untergeordneter Bedeutung sein, zumal der CaO-Anteil bei Mischoxydkathoden fast stets recht klein gehalten wird.

Der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, insbesondere Hrn. Dir. Dr. W. Meyer, danke ich vielmals für die Erfüllung vielfacher Wünsche hinsichtlich der Herstellung der Versuchskathoden, Hrn. Prof. Dr. Cario und der Physikalisch-Technischen Anstalt in Völkenrode für freundliche Zurverfügungstellung der Spektrographen und Hrn. Dipl.-Phys. K. Ach für seine Mithilfe bei der Aufnahme der Spektrogramme.

Das Verhalten verschiedener Gase und die Trennung von Gasgemischen in einem Wirbelrohr

Von KARL ELSER
Institut für Thermodynamik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

und MICHAEL HOCH
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **6a**, 25—31 [1951]; eingegangen am 8. November 1950)

Die Ursache des in einem sogenannten Wirbelrohr auftretenden Temperatur-Effektes ist noch immer nicht geklärt. Die Vermutung, daß gaskinetische Vorgänge eine ausschlaggebende Rolle spielen, wird gestützt durch Messungen des Temperatur-Effektes an verschiedenen Gasen, durch das Vorhandensein ähnlicher Erscheinungen auch bei Strömungen anderer Art und vor allem durch den Nachweis einer teilweisen Trennung von Gasgemischen im Wirbelrohr.

Die Veröffentlichung der Untersuchungen von Hilsch[1] lenkte das Interesse weiter Kreise auf das von Ranque[2] vorgeschlagene Wirbelrohr. Bei der seitdem ausschließlich verwendeten Gegenstrombauart strömt ein Gas unter Druck durch eine tangential gerichtete Düse in das beidseits offene Wirbelrohr ein. In der Mitte des im Rohr sich einstellenden Wirbels herrscht tiefe, an dessen Rand hohe Temperatur. Durch Anordnung einer Blende neben dem Wirbel und geeignete Drosselung des Gasaustrittes auf der entgegengesetzten Seite wird erreicht, daß am einen Rohrende kaltes Gas aus der Wirbelmitte durch die Blende, am anderen Rohrende warmes Gas vom Wirbelrand ausströmt.

Dieser zunächst verblüffende Temperatur-Effekt, neuerdings[3] Ranque-Effekt benannt, wurde seither mehrfach untersucht und bestätigt. Die ursprünglich gehegten Erwartungen, daß das Wirbelrohr als außergewöhnlich einfaches Mittel zur Kälteerzeugung etwa in der Tieftemperaturtechnik wirtschaftliche Bedeutung erlangen könnte, wurden zwar nicht erfüllt; der Wirkungsgrad erwies sich im Vergleich mit anderen Kälteprozessen als zu schlecht. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß der im folgenden beschriebene Trenn-Effekt dem Wirbelrohr eine größere Bedeutung auf dem Gebiete der Trennung von Gasgemischen verschaffen könnte.

1. Übersicht über bisherige Untersuchungen an Wirbelrohren

Bis heute wurden quantitative Messungen nur an Luft bekannt. Hilsch[1] verwendete verschieden große Rohre und untersuchte den Einfluß des Blendendurchmessers, des Gasdruckes beim Eintritt und des Mengenverhältnisses zwischen Kalt- und Warmluft auf die auftretenden Temperaturdifferenzen.

Blaber[4] und Webster[5] erzielten gute Resultate mit Wirbelrohren aus Kunststoffen von geringer Wärmeleitfähigkeit.

Eine interessante Anwendung zur Temperatur- und Geschwindigkeitsmessung in schnellströmenden Gasen, bzw. zur Messung der Temperatur der Atmosphäre von einem Flugzeug aus, hat Vonnegut[6] beschrieben.

Milton[7] fand, daß der Ranque-Effekt auch bei reinem Stickstoff und bei Wasserstoff im gleichen Sinne auftritt. Die letztere Feststellung schließt den Joule-Thomson-Effekt, der für Wasserstoff bei Umgebungstemperatur negativ ist, als Ursache aus.

Die von Hilsch und in ähnlicher Form auch von Roebuck u. Taylor[8] und Webster[5] vertre-

[1] R. Hilsch, Z. Naturforschg. **1**, 208 [1946].
[2] G. J. Ranque, J. Physique Radium (7) **4**, 112 [1933].
[3] C. D. Fulton, Ranque's tube. J. Amer. Soc. Refrig. Engrs. **59**, 473 [1950].
[4] M. P. Blaber, J. sci. Instruments **27**, 168 [1950].
[5] D. S. Webster, J. Amer. Soc. Refrig. Engrs. **59**, 163 [1950]. Diskussionsbeiträge von N. P. Bailey, A. Goetz, C. D. Fulton, N. Hall, M. M. Bolstad u. C. M. Ashley.
[6] B. Vonnegut, Rev. sci. Instruments **21**, 136 [1950].
[7] R. M. Milton, Ind. Engng. Chem. **38**, May, adv. sect. 5 [1946].
[8] A. W. Rudkin, J. R. Roebuck, A. Foá, W. J. Taylor, Ind. Engng. Chem. **38**, December, adv. sect. 5 [1946].

tene Theorie der Wirkungsweise des Wirbelrohres kann wie folgt zusammengefaßt werden: Die Gasteilchen bewegen sich nach dem Austritt aus der Düse im Wirbel auf spiraligen Bahnen nach innen. Wegen der hohen Umfangsgeschwindigkeiten ist ein starkes Zentrifugalfeld wirksam und es besteht ein erhebliches Druckgefälle in radialer Richtung, so daß die Gasteilchen auf ihren Bahnen im Wirbel noch weiter expandieren und dadurch beschleunigt werden. Der außerdem durch den Drallsatz geforderten Zunahme der Umfangsgeschwindigkeit mit abnehmendem Radius wirkt die Zähigkeit entgegen, die (ausgenommen in der Grenzschicht an der stillstehenden Rohrwand) konstante Winkelgeschwindigkeit herzustellen bestrebt ist. Durch Reibung bzw. durch die entsprechenden Schubspannungen werden somit die im Innern des Wirbels befindlichen Gasteilchen verzögert, die außen strömenden beschleunigt. Dabei soll Energie von innen nach außen übertragen werden, wodurch der beobachtete Temperaturunterschied zustandekommen soll.

Daß diese Schlußfolgerung unzutreffend ist, haben schon Ashley und Bailey[5] sowie Fulton[3] aufgezeigt. Eine Arbeitsabgabe oder -aufnahme und damit eine Senkung bzw. Erhöhung der Gesamtenergie strömender Gasteilchen wäre nur möglich durch Druckkräfte. Solche kann aber das Gas selbst im Wirbel nirgends in der Bewegungsrichtung ausüben, da Schaufeln wie in Turbomaschinen fehlen. Bei der durch Schubkräfte bewirkten Beschleunigung oder Verzögerung ändern sich die kinetische Energie und die Enthalpie der Gasteilchen so, daß die Gesamtenergie und damit die Ruhetemperatur konstant bleiben.

Rudkin[8] und Goetz[5] äußerten bereits die Ansicht, daß die Trennung von kalten und warmen Molekülen im Wirbelrohr wohl nur auf gaskinetischer Grundlage möglich sei. Danach könnten die schnellen, energiereichen Moleküle die durch das Zentrifugalfeld hervorgerufene Zone hohen Druckes am Wirbelrand durchstoßen, eine gestrecktere Bahn fliegen und dadurch nach außen gelangen; die langsamen, energiearmen Moleküle würden dementsprechend gegen die Wirbelmitte in die Zone geringeren Druckes abgedrängt. In dieser etwas primitiven Form versagt jedoch die Erklärung für den Temperatur-Effekt, der bei anderen Strömungsformen (ohne Wirbel) beobachtet werden kann.

[9] A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik. Bd. II 1, 3. Aufl., Leipzig 1948.

2. Hypothetische Erklärung der Ursache des Temperatur-Effektes

Nach der starken Beschleunigung beim Austritt der Gasteilchen aus der Düse weicht die Verteilung ihrer Molekulargeschwindigkeiten sicher von der Maxwell-Boltzmannschen Gleichgewichtsverteilung ab. Mit der Anzahl von Zusammenstößen zwischen den Molekülen während des Durchlaufens der spiraligen Bahn nähert sich die Verteilungsfunktion wieder der Maxwellschen. Zwischen benachbarten Stromröhren besteht dann eine verschieden große, im Wirbel radial nach innen abnehmende Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung von der Gleichgewichtsverteilung.

Nun ist von der Thermodiffusion her bekannt, daß beim Bestehen eines Temperaturgradienten in einem Gas die Geschwindigkeitsverteilung nicht die Maxwellsche sein kann, und daß letzteres einen Diffusionsstrom zur Folge hat, der in einem Gasgemisch eine teilweise Trennung bewirkt. Schwerere Moleküle wandern dabei im allgemeinen nach der kälteren Seite. Dieser Zusammenhang muß sich auch so formulieren lassen: Eine örtlich verschieden große Abweichung des Verteilungsgesetzes der Molekulargeschwindigkeiten von der Maxwell-Boltzmannschen Gleichgewichtsverteilung in einem Gas wird einen Temperaturgradienten sowie einen Diffusionsstrom zur Folge haben.

Verhältnismäßig große Temperaturgradienten sind (s. z. B. Eucken[9]) mit außerordentlich geringen Abweichungen des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes verknüpft, so daß jedenfalls das im Wirbelrohr beobachtete Temperaturgefälle größenordnungsmäßig ohne weiteres auf diese Weise zustandekommen kann. Das Vorhandensein ähnlicher Temperaturgefälle auch in Strömungen anderer Art und vor allem der gelungene Nachweis eines Diffusionsstromes, d. h. einer teilweisen Trennung von Gasgemischen im Wirbelrohr, stützen die oben ausgesprochene Hypothese vorzüglich.

3. Eigene Messungen des Temperatur-Effektes im Wirbelrohr

Für die Versuche wurden zwei Wirbelrohre verschiedener Größe verwendet. Ihre Bauart entspricht völlig der von Hilsch angegebenen, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann. Die wesentlichen Dimensionen sind (in mm):

	Rohr I	Rohr II
Rohrdurchmesser	14,5	4,0
Blendendurchmesser . . .	5,7	2,0
Düsendurchmesser	3,5	1,0.

Die Temperaturabhängigkeit des Ranque-Effektes wurde am größeren Rohr I untersucht; alle übrigen Messungen erfolgten am kleineren Rohr II.

Gemessen wurde die Temperatur des gegen die Umgebung wärmeisolierten Rohres mittels eingelöteten Thermoelementen in der Zuleitung zur Düse und je in der Mitte des kalten und des warmen Rohrteiles. Zufolge Wärmeleitung in der Längsrichtung des Rohres und bei ungenügender Wärmeisolation gegen außen werden auf diese Weise eher zu kleine Temperaturdifferenzen ermittelt.

Es wurden keine Mengenmessungen durchgeführt. Das Verhältnis der an jedem der beiden Rohrenden ausströmenden Gasmengen zur gesamten zugeführten Menge kann, sofern die Temperaturmeßfehler vernachlässigbar sind, aus den beobachteten Temperaturdifferenzen berechnet werden. Zuvor muß noch der Joule-Thomson-Effekt, der sich ebenfalls durch Messung ergibt, berücksichtigt werden. Bedeuten

x den Kaltgasanteil,
t_0 die Eintrittstemperatur nach Abzug des Joule-Thomson-Effektes,
t_k die Austrittstemperatur des Kaltgasanteiles und
t_w die Austrittstemperatur des Warmgasanteiles,

so ist, wenn in dem in Frage kommenden Temperaturbereich die spezifische Wärme des Gases als konstant angenommen werden darf, nach dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre

$$t_0 = x t_k + (1 - x) t_w .$$

Mit den Abkürzungen

$$\Delta t_k = t_0 - t_k ,$$
$$\Delta t_w = t_w - t_0 ,$$
$$\Delta t_{tot} = \Delta t_k + \Delta t_w = t_w - t_k$$

ergibt sich für den Kaltgasanteil

$$x = \Delta t_w / \Delta t_{tot} .$$

Die Temperaturabhängigkeit des Ranque-Effektes konnte nur an Luft untersucht werden. Bei konstantem Druck vor der Düse von $p_0 = 3$ atü wurden je eine Meßreihe bei $t_0 = 25°$ C und bei 90° C Eintrittstemperatur durchgeführt. Wie die Abb. 1 zeigt, ist der Verlauf der beobachteten Temperaturdifferenzen mit dem Kaltluftanteil x in beiden Fällen grundsätzlich ähnlich. Die bei den zu $t_0 = 90°$ C gehörigen Kurven auftretenden Abweichungen sind offenbar auf ungenügende Wärmeisolation des Rohres zurückzuführen, die sich besonders auf der Rohrseite, die von wenig Gas durchströmt wird, störend auswirkt.

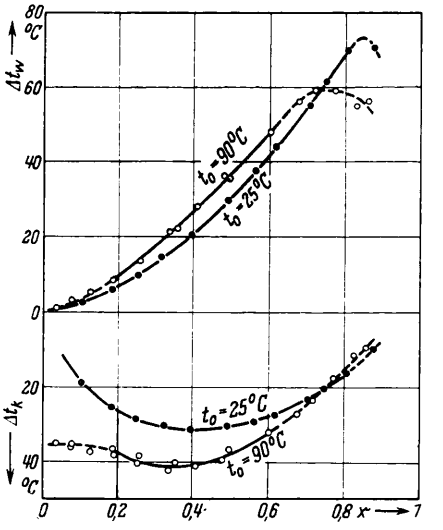


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Temperatur-Effektes im Wirbelrohr von der Eintrittstemperatur t_0. Versuche mit Luft von $p_0 = 3$ atü; x = Kaltgasanteil.

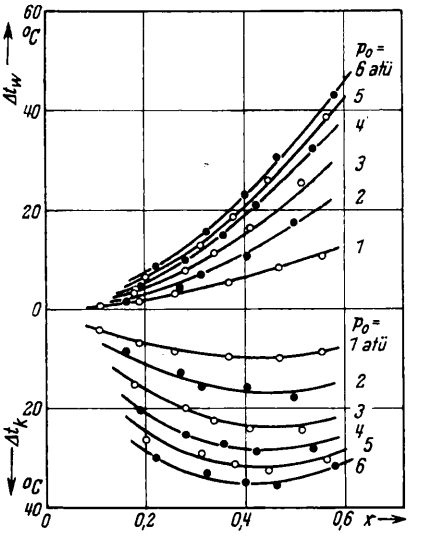


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Temperatur-Effektes im Wirbelrohr vom Druck p_0 vor der Düse. Versuche mit Luft von $t_0 = 20°$ C; x = Kaltgasanteil.

Bei höherer Eintrittstemperatur ist der Ranque-Effekt entschieden größer. Das Verhältnis der in den beiden Fällen gemessenen Temperaturdifferenzen ist, soweit die angeführte Meßungenauigkeit überhaupt einen quantitativen Schluß zuläßt, nicht unabhängig vom Mengenverhältnis; es beträgt im Mittel etwa 1,3, während die absoluten Eintrittstemperaturen im Verhältnis 1,22 stehen. Der Ranque-Effekt steigt somit im untersuchten Temperaturbereich zumindest im

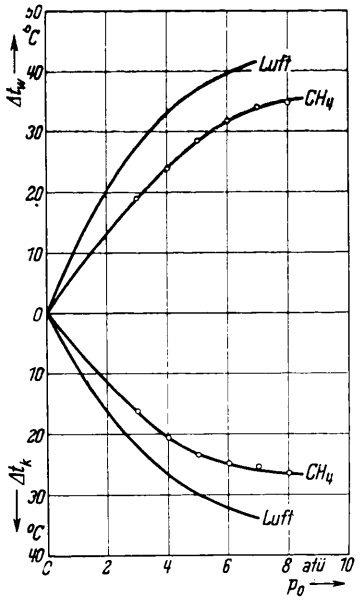


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Temperatur-Effektes im Wirbelrohr vom Druck p_0 vor der Düse. Versuche mit Luft von $t_0 = 20°$ C und Methan von $t_0 = 7°$ C. Kaltgasanteil $x = 0{,}55$.

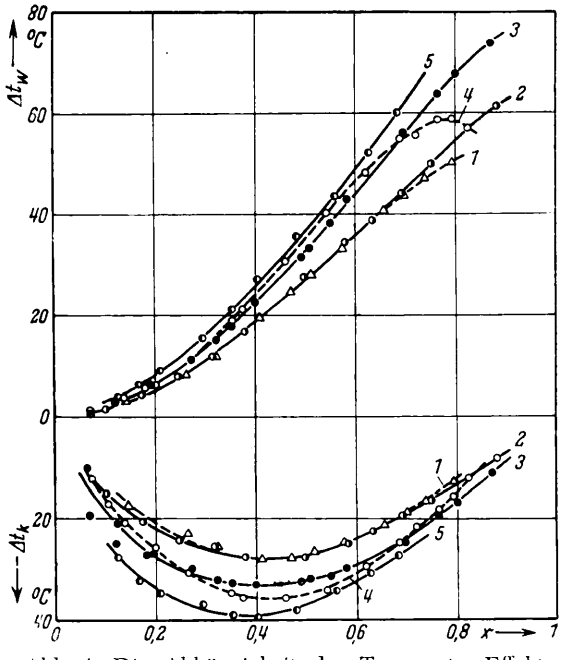


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Temperatur-Effektes im Wirbelrohr von der Gasart. Druck vor der Düse $p_0 = 6$ atü; x = Kaltgasanteil.

Kurve	Gas	Eintrittstemperatur t_0 ° C
1	CO_2	3
2	CH_4	9
3	Luft	20
4	Ar	26
5	H_2	12

Verhältnis der absoluten Eintrittstemperaturen an.

Die Druckabhängigkeit des Temperatur-Effektes wurde an Luft in einem größeren Bereich des Mengenverhältnisses und an Methan bei einem Kaltgasanteil von $x = 0{,}55$ untersucht.

Die Abb. 2 zeigt, daß die Abhängigkeit des Ranque-Effektes vom Mengenverhältnis für alle untersuchten Drucke grundsätzlich dieselbe ist.

Gemäß Abb. 3, in die zum Vergleich auch der aus der Abb. 2 durch Interpolation entnommene Verlauf der Temperaturdifferenzen für Luft bei $x = 0{,}55$ eingezeichnet wurde, steigt der Temperatur-Effekt zunächst rasch mit dem Überdruck vor der Düse an. Später wird der Verlauf flacher und die Temperaturdifferenzen nähern sich wohl asymptotisch Grenzwerten, die bei $p_0 = 10$ atü schon nahezu erreicht sein dürften.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Ranque-Effektes von der Gasart wurden Messungen mit Wasserstoff, Argon (95% rein, Rest N_2), Luft, Methan (93% rein, Rest CO_2) und Kohlendioxyd durchgeführt. Der Druck vor der Düse wurde stets auf $p_0 = 6$ atü konstant gehalten; die Eintrittstemperatur dagegen war nicht bei jeder Gasart dieselbe. Da die Temperaturabhängigkeit des Ranque-Effektes nicht mit genügender Sicherheit bekannt ist (jedenfalls nicht für alle verwendeten Gasarten), mußte darauf verzichtet werden, die Meßwerte auf gleiche Eintrittstemperatur t_0 zu reduzieren. Die gemessenen Temperaturdifferenzen sind in der Abb. 4 über dem Kaltgasanteil x aufgetragen, wobei die betreffenden Joule-Thomson-Effekte bereits berücksichtigt sind.

Qualitativ verlaufen die Kurven für alle Gasarten ähnlich; einzig bei Argon scheint das Temperaturminimum des Kaltgasanteiles bei einem etwas größeren Wert von x aufzutreten. Die quantitativen Unterschiede sind zwar nicht groß, doch zeigt sich eine deutliche Abstufung der verschiedenen Gase. Die Reihenfolge nach der Größe des gemessenen Temperatur-Effektes, die durch Umrechnung auf gleiche Eintrittstemperatur wohl kaum verändert würde, stimmt aber, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, weder mit der Reihenfolge nach der Atomzahl noch mit derjenigen nach dem Molekulargewicht überein (vgl. Tab. 1).

Da die Strömungsform im Wirbel sicher turbulent ist, dürften physikalische Eigenschaften der Gase, wie Zähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, eine nur geringe Rolle spielen.

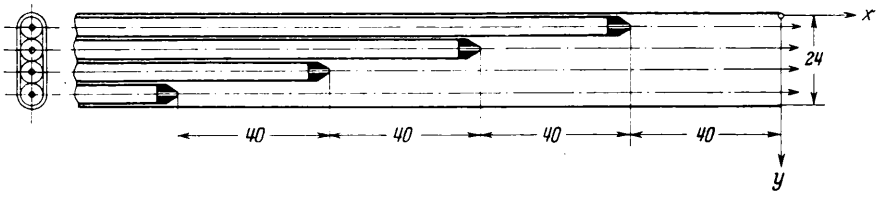


Abb. 5. Anordnung von Rohren zur Erzeugung von parallelen Luftstrahlen verschiedener Länge.

Gas	H_2	Ar	Luft	CH_4	CO_2
Gemessene totale Temperaturdifferenz bei $x = 0{,}5$ in °C	74	70	65	54,5	54
Atomzahl	2	1	2	5	3
Molekulargewicht	2	40	29	16	44
Adiabatenexponent	1,41	1,67	1,40	1,31	1,30
Schallgeschwindigkeit in m/sec	1187	279	312	407	243
Zugehörige adiabatische Temperaturdifferenz in °C	123	162	126	102	100

Tab. 1.

Bei dem für die Versuche gewählten Druck vor der Düse von $p_0 = 6$ atü ist das Druckverhältnis beim Austritt aus der Düse überkritisch und die Gase strömen mit Schallgeschwindigkeit aus. Es ist aber kein Zusammenhang zwischen den an verschiedenen Gasen gemessenen Temperatur-Effekten und den entsprechenden Schallgeschwindigkeiten, bzw. mit den zugehörigen adiabatischen Temperaturdifferenzen, zu erkennen.

Danach dürften primitive aerodynamische und thermodynamische Erklärungen für das Zustandekommen des Ranque-Effektes ausscheiden.

4. Ähnliche Temperatur-Effekte bei Strömungen anderer Art

Eckert und Weise[10] untersuchten die Temperaturverteilung auf der Oberfläche eines unbeheizten, von Luft mit großer Geschwindigkeit quer angeströmten Zylinders aus schlecht wärmeleitendem Material. Dabei beobachteten sie auf der hinteren Zylinderhälfte, die an das Totwasser grenzt, überraschend niedrige Temperaturen, deren Zustandekommen sie nicht erklären konnten.

[10] E. Eckert u. W. Weise, Z. Forschung **13**, 246 [1942].

[11] A. Franz, Jb. dtsch. Luftfahrtforschg. **1938**/II, 215.

Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich aber um eine ganz ähnliche Erscheinung wie im Wirbelrohr. Es ist anzunehmen, daß durch die Beschleunigung, die die wandnahen Luftschichten bei der Umströmung des Zylinders erfahren, eine Abweichung der Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten von der Gleichgewichtsverteilung hervorgerufen wird; im Totwasser dagegen dürfte die Gleichgewichtsverteilung nahezu erreicht sein. Dadurch wird sich an der Grenze zwischen der vom Zylinder abgelösten Strömung mit hoher Geschwindigkeit und dem Totwassergebiet ein Temperaturgradient in dem von Eckert und Weise beobachteten Sinne ausbilden.

Zur Klärung der Frage, ob das Zentrifugalfeld des Wirbels für das Zustandekommen des Ranque-Effektes im Wirbelrohr wesentlich sei, wurde die Temperaturverteilung in einer Strömung untersucht, die in einem gewissen Sinne als Abwicklung der Wirbelströmung bezeichnet werden kann. Der im Wirbelrohr aus der Düse austretende Gasstrahl beschreibt im wesentlichen eine spiralige Bahn nach innen. Jede Schicht der Spirale ist außen benachbart von einer Schicht, die einen Umlauf weniger, innen von einer solchen, die einen Umlauf mehr ausgeführt hat. Analoge Verhältnisse bestehen in der durch eine Anordnung gemäß Abb. 5 erzeugten Strömung.

Verdichtete Luft wird vier nebeneinander angeordneten Rohren zugeführt, deren Längen um je 40 mm abgestuft sind, und strömt durch Düsen von 1 mm Durchmesser in eine flache Hülse aus. Von den vier parallel gerichteten Luftstrahlen sind die beiden inneren von je einem solchen benachbart, der seit dem Austritt aus der Düse einen um 40 mm kürzeren bzw. längeren Weg zurückgelegt hat. Wenn infolgedessen in den einzelnen Strahlen verschieden große Abweichungen der Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten von der Gleichgewichtsverteilung bestehen, müssen an den Strahlgrenzen Temperaturgradienten auftreten. Solche konnten, wie die Abb. 6 und 7 zeigen, mittels eines Durchfluß-Thermoelementes nach Franz[11] tatsächlich nachgewiesen werden. In völliger Analogie zum Wirbelrohr wurde im Strahl, der

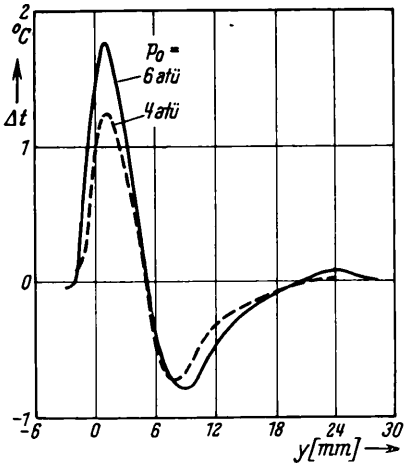


Abb. 6. In parallelen Luftstrahlen verschiedener Länge gemessene Temperatur-Effekte bei verschiedenen Drukken p_0 vor den Düsen. Abstand der Meßstelle vom Ende der Hülse $x = 1$ mm. Eintrittstemperatur $t_0 = 20°$ C.

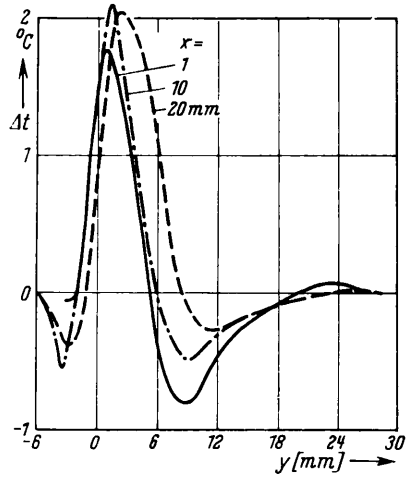


Abb. 7. In parallelen Luftstrahlen verschiedener Länge gemessene Temperatur-Effekte in verschiedenen Abständen x vom Ende der Hülse. Druck vor den Düsen $p_0 = 6$ atü. Eintrittstemperatur $t_0 = 20°$ C.

seit dem Verlassen der Düse erst eine kurze Strecke zurückgelegt hat, eine hohe Temperatur beobachtet; dementsprechend wurden tiefe Temperaturen in den benachbarten längeren Strahlen sowie an der Grenze des ersten Strahls mit der Umgebung gefunden. Die gemessenen Temperatur-Effekte waren allerdings verhältnismäßig gering. Sie stiegen gemäß Abb. 6 mit dem Druck p_0 vor den Düsen an und variierten, wie aus der Abb. 7 ersichtlich ist, mit der Entfernung.

[12] E. Schumacher, H. Mollet u. K. Clusius. Helv. chim. Acta **33**, 2117 [1950].

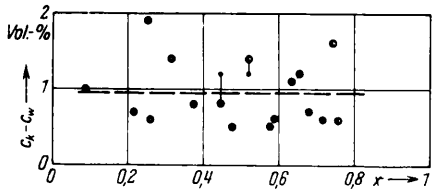


Abb. 8. Gemessene Differenz der CO_2-Gehalte des Kalt- und des Warmanteils beim Betrieb des Wirbelrohres mit Rauchgas. Mittlerer Zustand beim Eintritt ins Wirbelrohr: CO_2-Gehalt $c_0 = 13{,}1$ Vol.-%, Temperatur $t_0 = 30°$ C, Druck $p_0 = 4{,}65$ atü; x = Kaltgasanteil.

Danach scheint die Strömungsform des Wirbels zwar den bisher größten beobachteten Ranque-Effekt zu ergeben, für dessen Zustandekommen aber nicht grundsätzlich notwendig zu sein.

5. Trennung von Gasgemischen im Wirbelrohr

Von der Vermutung ausgehend, daß beim Betrieb des Wirbelrohres mit einem Gemisch verschiedener Gase eine teilweise Trennung eintrete, wurden zunächst entsprechende Untersuchungen mit Luft durchgeführt. Analysen der Kalt- und Warmgasanteile mittels einer empfindlichen Schwebewaage[12] ergaben zwar stets ein größeres mittleres Molekulargewicht des Kaltgasanteiles, doch waren die Ergebnisse quantitativ schlecht reproduzierbar. Einige typische Wertepaare sind in Tab. 2 angegeben.

Der Druck vor der Düse betrug hierbei $p_0 = 5$ atü, der Kaltgasanteil $x = 0{,}4$; die analysierten Gasproben waren trocken und frei von CO_2.

Ein durchaus eindeutiger Trenn-Effekt wurde auch beim Betrieb des Wirbelrohres mit den abgekühlten und gereinigten Rauchgasen einer Dampfkesselfeuerung, die das Ausgangsprodukt für die technische Gewinnung von CO_2 bilden, erzielt. Wegen der mit der Zeit schwankenden Zusammensetzung wurden die zu analysierenden Gasproben an beiden Enden des Wirbelrohres gleichzeitig entnommen. Die Absorption des Kohlendioxyds in konzentrierter Kalilauge in einer Bunte-Bürette[13] ergab einen mittleren CO_2-Gehalt der Rauchgase vor dem Eintritt in das Wirbelrohr von $c_0 = 13{,}1$ Vol.-%. Wie die Abb. 8 zeigt, war der CO_2-Gehalt c_k des aus dem Wirbelrohr austretenden Kaltgasanteiles durchschnittlich um etwa 1 Vol.-% größer als der CO_2-Gehalt c_w des Warmgasanteiles.

[13] F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, 11. Aufl., Leipzig und Wien 1937.

Versuch	Gas	Schwebedruck mm Hg	Mittleres Molekulargewicht	Sauerstoffgehalt Vol.-%
1	Gewöhnliche Luft	236,10	28,961	20,95
	Kaltgasanteil	235,89	28,987	21,5
	Warmgasanteil	236,51	28,911	19,6
2	Gewöhnliche Luft	235,66	28,961	20,95
	Kaltgasanteil	235,46	28,986	21,5
	Warmgasanteil	235,79	28,946	20,5

Tab. 2.

Die Abhängigkeit der Größe des Trenn-Effektes vom Eintrittszustand des Gasgemisches konnte vorläufig nicht untersucht werden. Da eine solche ebenso wie beim Ranque-Effekt zu erwarten ist, darf man rechnen, daß durch geeignete Wahl von Druck und Temperatur vor dem Wirbelrohr noch größere Trenn-Effekte zu erzielen sind.

reichert ist, der aus der Wirbelmitte kommt. Dies schließt die Zentrifugalwirkung des Wirbels als Ursache aus und weist, da auch bei der Thermodiffusion im allgemeinen der schwerere Bestandteil nach der kälteren Seite wandert, auf gaskinetische Ursachen hin. Welche physikalischen Größen der zu trennenden Gase indessen für den erreichbaren Trenn-Effekt maß-

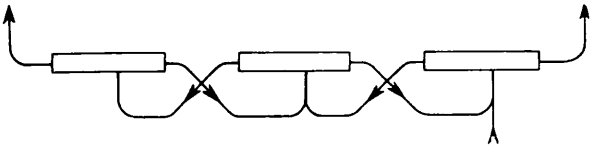


Abb. 9. Zur Verstärkung des Trenn-Effektes geeignete Hintereinanderschaltung mehrerer Wirbelrohre.

Eine noch weitergehende Trennung eines Gasgemisches könnte insbesondere durch Hintereinanderschalten mehrerer Wirbelrohre in zweckmäßiger Reihenfolge, etwa gemäß Abb. 9, erreicht werden. Dabei würde das an einem Bestandteil angereicherte Gemisch dem nächstfolgenden, das am gleichen Bestandteil verarmte Gemisch dem vorangehenden Wirbelrohr zugeführt, nachdem es wieder auf den entsprechenden Druck verdichtet wurde.

Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß der schwerere Gemischanteil im Kaltgasstrom angegebend sind, kann nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht beurteilt werden.

Immerhin ist nicht ausgeschlossen, daß sich das Wirbelrohr anderen, bekannten Trennverfahren gegenüber bezüglich Trennwirkung und Durchsatzmenge als überlegen oder doch gleichwertig erweisen wird.

Die Verff. danken Hrn. Prof. Dr. K. Clusius, Vorsteher des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Zürich, für die Ausführung der Gasanalysen mit der Schwebewaage, sowie Hrn. Dir. W. Hallauer, der die Durchführung von Trennversuchen im Werk Zürich der Carba A.-G. ermöglichte.

Die Dissoziation des Schwefeldampfes

Von H. BRAUNE, S. PETER und V. NEVELING

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. e.. 32—37 [1951]; eingegangen am 4. Dezember 1950)

Die Dissoziationsverhältnisse im Schwefeldampf wurden durch sorgfältige Messungen nachgeprüft. Dabei ergab sich, daß die Deutung der Versuchsergebnisse im Gegensatz zu der bisherigen Annahme nur unter Berücksichtigung der Molekülart S_4 möglich ist. Aus den Ergebnissen wurden die Wärmetönungen der verschiedenen Dissoziationsreaktionen sowie der thermodynamisch wichtigen Reaktion $S_{rhomb} \rightleftarrows S_{2\,Dampf}$ berechnet.

Die Frage der stufenweisen Dissoziation des Schwefeldampfes schien durch die bekannte Arbeit von Preuner und Schupp[1] in dem Sinne gelöst zu sein, daß die Versuchsergebnisse sich unter der Annahme der Existenz von S_8, S_6 und S_2-Molekülen (wozu bei sehr hohen Temperaturen noch S kommt) befriedigend darstellen ließen. Nun haben vor längerer Zeit Klemm und Kilian[2] neue Messungen veröffentlicht, die zum Teil mit den Resultaten von Preuner und Schupp nur recht schlecht übereinstimmen; die mittlere Atomzahl im Molekül liegt namentlich bei höheren Temperaturen wesentlich höher als bei Preuner und Schupp, z. B. bei 650° um mehr als 10%. Da durch diese Unstimmigkeiten die von Preuner und Schupp aus ihren Messungen gezogenen Folgerungen zweifelhaft geworden sind, schien es uns zweckmäßig, die Versuche nochmals zu wiederholen.

Unsere Methode war die gleiche wie die der anderen Autoren. Bei Temperaturen von 350 bis etwas über 1000° C wurden die Drucke von bekannten Schwefelmengen, die sich in einer in einem elektrischen Ofen liegenden Quarzbirne befanden, mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers gemessen. Auf Einzelheiten der von uns verwendeten Apparatur braucht nicht eingegangen zu werden, da sie genau der früher bei der Messung der Dissoziation von $HgCl_2$-Dampf benutzten[3] entsprach.

Die Quarzbirne besaß ein Volumen von 333,9 cm³. Die Temperaturverleitung in dem horizontal liegenden Ofen ließ sich durch Hilfsheizungen an beiden Enden so einregulieren, daß keine größeren Differenzen von einem Ende der Birne bis zum andern als 1 bis 2 Grad bestanden. Da die Dissoziationsgleichgewichte im S-Dampf sich sehr schnell einstellen, genügte die Temperaturkonstanz völlig, die durch Einregulieren von Hand zu erreichen war. Die Punkte der Druck-Temperaturkurve, die bei absteigenden Temperaturen (nach etwa halbstündigem Konstanthalten der Meßtemperatur) aufgenommen wurden, lagen stets innerhalb der normalen Versuchsfehler auf der durch die Messungen bei aufsteigender Temperatur gegebenen Kurve.

Das Spiralmanometer wurde bei allen Versuchen auf einer Temperatur von 500° C gehalten. Bei der Apparatur von Preuner und Schupp befand sich das Manometer stets auf der Temperatur der Birne, erhielt also Temperaturen bis 1000°; Klemm und Kilian hielten ihr Manometer auf der Temperatur von 750°. Schon Bodenstein[4] hat beobachtet, daß gegen 800° die Nullage des Manometers undefiniert wird infolge der bereits merklichen Erweichung des Quarzglases. Wir stellten in Vorversuchen fest, daß bei dem von uns verwendeten Exemplar sogar schon bei 600° kleine Schwankungen der Nullage auftraten, deren Betrag von Größe und Dauer der zwischen zwei Beobachtungen eingestellten Druckdifferenz abhing. Bei 500° dagegen waren keine über den Betrag der Ablesungsgenauigkeit des Hg-Manometers (0,2 mm) hinausgehende Schwankungen der Nullage zu beobachten. Überdies wurde jeweils am Ende einer Versuchsreihe geprüft, ob die Nullage des Manometers unverändert geblieben war, indem durch Abkühlen der Birne bis auf Zimmertemperatur der ganze Schwefel kondensiert wurde. Gleichzeitig lag hierin eine Kontrolle dafür, daß im Verlauf der Reihe kein Fremdgas in die Birne gelangt war. Versuchsreihen, bei denen die Nullage sich um mehr als 0,5 mm verschoben hatte, wurden verworfen.

Die Temperatur der Birne wurde mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement, dessen kalte Lötstelle auf 0° C gehalten wurde, unter Verwendung eines Wolffschen Kompensationsapparates gemessen. Die Eichung erfolgte mit Hilfe der Schmelzpunkte von Cd, Zn, Sb und Au; sie wurde durch gasthermometrische Messungen, wobei Stickstoff und Hg als Füllgas der Birne verwendet wurden, kontrolliert. Die Übereinstimmung zwischen den gasthermo-

[1] G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. **68**, 129 [1909].

[2] W. Klemm u. H. Kilian, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 279 [1941].

[3] H. Braune u. S. Knoke, Z. physik. Chem. Abt. A **152**, 409 [1931].

[4] M. Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23**, 105 [1917].

350° C		400° C		450° C		500° C		550° C		600° C	
p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
25,0	6,64	29,5	6,09	36,1	5,30	47,9	4,20	67,9	3,18	92,5	2,47
46,7	6,99	53,7	6,55	65,2	5,85	84,9	4,74	115,6	3,70	158,6	2,83
61,7	7,05	70,5	6,66	84,9	5,92	100,9	4,96	136,8	3,87	189,7	2,97
76,7	7,11	87,5	6,73	103,8	6,09	108,0	4,98	144,2	3,93	198,6	3,04
95,5	7,16	108,2	6,83	126,2	6,28	130,6	5,18	173,0	4,13	229,1	3,16
107,0	7,17	121,6	6,83	142,5	6,26	158,0	5,36	207,5	4,35	281,2	3,38
140,0	7,23	157,8	6,93	183,2	6,39	177,0	5,47	229,1	4,42	309,0	3,46
		315,0	7,11	359,8	6,68	222,0	5,65	286,4	4,65	382,0	3,69
		420,0	7,18	476,4	6,78	422,0	6,08	517,6	5,27	668	4,31
						550	6,25	665	5,50	740	4,59
650° C		700° C		750° C		800° C		850° C		1000° C	
p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
119,7	2,20	120,8	2,10	128,8	2,07	136,5	2,05	143,5	2,04	164,1	2,01
202,8	2,35	232,8	2,15	252,3	2,08	269,2	2,05	282,5	2,04	325,8	1,99
241,0	2,46	281,2	2,21	309,7	2,11	329,6	2,07	348,3	2,05	402,7	2,00
257,0	2,47	303,4	2,20	332,8	2,11	357,3	2,05	376,7	2,04	432,5	2,00
306,2	2,61	367,3	2,28	413,0	2,13	440,6	2,09	466,8	2,06	539,5	2,01
366,4	2,73	446,7	2,35	507,0	2,17	550,8	2,09	584	2,06	672	2,02
407,4	2,78	500	2,37	565	2,19	617	2,10	653	2,07	757	2,01
501,2	2,98	628	2,48	725	2,25	797	2,13	853	2,07		
846	3,59										

Tab. 1. Mittlere Atomzahl ν in Abhängigkeit vonTemperatur und Druck; experimentelle Werte.

metrisch und thermoelektrisch bestimmten Temperaturen war ausgezeichnet; die Prüfung, die bis 1000° durchgeführt wurde, ergab in keinem Falle größere Differenzen als 1°, so daß der von der Temperaturmessung herrührende Fehler mit maximal 1—2‰ anzusetzen ist. Die Eichung des Thermoelementes wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

Der verwendete Schwefel war durch mehrfache Sublimation im Vakuum gereinigt. Zur Vorbereitung einer Versuchsreihe wurde eine Schwefelmenge gewünschter Größe in das Substanzröhrchen eingewogen, das Röhrchen unter Kühlung seines unteren Teiles mit Kältemischung an die Apparatur angeschmolzen und diese anschließend evakuiert; hierbei wurde die Birne mehrere Stunden auf 1100° und die Verbindungskapillare durch Hilfsheizungen auf etwa 700° erhitzt, um letzte Luftreste von den Wandungen zu entfernen. Während der Versuche wurden Kapillaren und Substanzröhrchen auf 700° gehalten.

Es wurden Versuchsreihen mit 10 verschiedenen Einwaagen von 45,7 bis 769 mg durchgeführt; jede Reihe wurde ein-, teilweise zweimal mit gleicher Einwaage wiederholt. In allen Reihen wurden Punkte bei aufsteigender und absteigender Temperatur gemessen. Die durchschnittliche Abweichung der Meßpunkte von den ausgeglichenen Temperatur-Druckkurven betrug weniger als 0,5%. Größere Abweichungen als 0,5% traten nur verhältnismäßig selten auf. Von insgesamt 235 Meßpunkten zeigten eine Abweichung von 1% oder darüber nur 23 Punkte. Verständlicherweise war die prozentuale Genauigkeit der Messungen bei den kleinsten Drucken merklich geringer als bei Drucken von einigen hundert Millimetern; im übrigen wurden größere Abweichungen vorzugsweise dann beobachtet, wenn es wegen der Schwankungen der Netzspannung besonders schlecht gelungen war, die Temperaturkonstanz für die nötige Zeit aufrechtzuerhalten.

Zur Auswertung des Versuchsmaterials wurden die $\lg p/T$-Kurven in großem Maßstab aufgezeichnet und daraus die p-Werte für die Temperaturen 350°, 400° 450° usw. 800°, 900° und 1000° C interpoliert. Sodann wurden für jede dieser Temperaturen aus diesen Drucken die den verschiedenen Einwaagen entsprechenden mittleren Atomzahlen im Molekül unter Zugrundelegung der idealen Gasgleichung berechnet. Hierbei wurde natürlich jeweils von der Einwaage die in den schädlichen Räumen (Spirale, Kapillare und Substanzröhrchen) befindliche Schwefelmenge abgezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 1, die somit eine Zusammenfassung der gesamten Versuchsresultate darstellt.

In Abb. 1 sind die ν-Werte als Funktion von P für die einzelnen Temperaturen dargestellt, und zwar bedeuten die Punkte die eigenen Messungen, die Kreise die von Klemm und Kilian. Der Vergleich mit den Messungen von Preuner und Schupp zeigt, daß offensichtlich deren Ergebnisse Fehler von der von Klemm und Kilian gefundenen Größenordnung aufweisen. Aber auch zwischen den Resultaten dieser Forscher und den unsrigen ist die Übereinstimmung nicht vollständig. Abgesehen davon, daß die Streuung der Werte von Klemm und Kilian wesentlich größer ist als bei uns (die Autoren sagen selbst, daß es sich nicht um Messungen höchster Präzision handeln sollte), sind auch bei höheren Temperaturen erhebliche systematische Unterschiede zu erkennen. — Auf die ausgezogenen Kurven in Abb. 1 wird später eingegangen.

An unserem Zahlenmaterial wurde die Frage nach dem Dissoziationszustand des Schwefeldampfes erneut geprüft. Wenn im Gleichgewicht miteinander mehrere Molekülarten im Dampf vorhanden sind, die als S_i bezeichnet werden mögen (i = Zahl der Atome in den betreffenden Molekülen), so gilt zunächst

$$\sum_i p_i = P, \qquad (1)$$

wenn P der Gesamtdruck und p_i die Partialdrucke der Molekülarten S_i sind. Ferner ist

$$p_i = \left(\frac{G_i}{iA}\right) \cdot \frac{RT}{V}$$

(G = Gewicht der Molekülart S_i, A = Atomgewicht des Schwefels, V = Volumen).

Die Addition ergibt

$$\sum_i i p_i = \frac{G}{AV} RT$$

(G = Gesamtgewicht des Schwefels).

Da außerdem

$$P = \frac{G}{\nu AV} RT,$$

so folgt

$$\sum_i i p_i = \nu P, \qquad (2)$$

worin ν die mittlere Atomzahl beim Druck P bedeutet.

Da bei tiefen Temperaturen zweifellos S_8 vorliegt, S_1 sicher erst bei sehr hohen Temperaturen in merklichen Mengen auftritt, andere Moleküle mit ungerader Atomzahl aber aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlich sind, so bleiben als mögliche Formen S_8, S_6, S_4 und S_2 übrig. Preuner und Schupp kamen zu dem Schluß, daß die Annahme von S_8, S_6 und S_2 zur Deutung ihrer Versuchsergebnisse ausreichte. Wir haben daher zunächst ebenfalls versucht, mit dieser Annahme auszukommen. Gl. (1) und (2) lauten dann

$$p_2 + p_6 + p_8 = P,$$
$$2p_2 + 6p_6 + 8p_8 = \nu P.$$

Im folgenden mögen einzelne Punkte einer Isotherme ins Auge gefaßt werden. Ein einziger Punkt, der das zu einem Druck P gehörige ν liefert, genügt nicht, um die Zusammensetzung des Dampfes (unter der gemachten Voraussetzung) zu berechnen. Denn wir haben 2 Gleichungen und 3 Unbekannte. Zweckmäßig eliminieren wir 2 der Partialdrucke mit Hilfe der für die Reaktionen

$$3\,S_2 \rightleftarrows S_6 \quad \text{und} \quad 4\,S_2 \rightleftarrows S_8$$

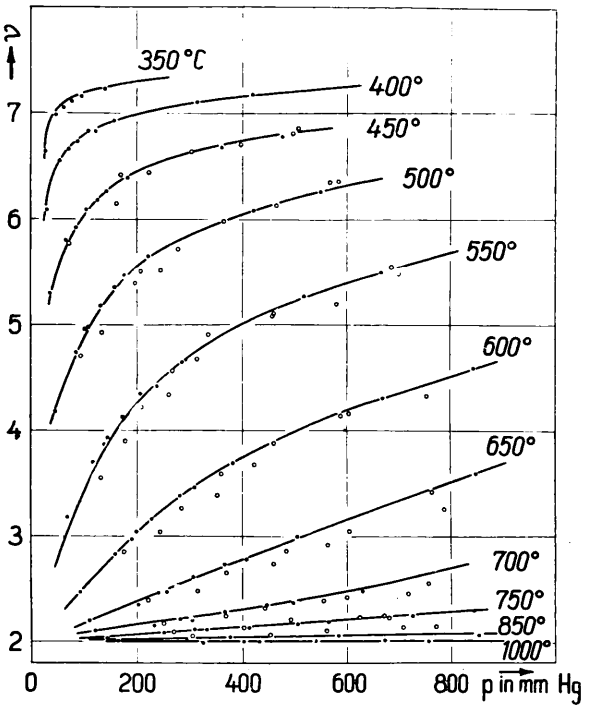


Abb. 1. Mittlere Atomzahl ν des Schwefeldampfes. • diese Arbeit, ○ Klemm und Kilian[2].

folgenden Gleichgewichtsbedingungen

$$K_6 = \frac{p_2^3}{p_6} \quad \text{und} \quad K_8 = \frac{p_2^4}{p_8}$$

oder

$$p_6 = \frac{p_2^3}{K_6}, \qquad p_8 = \frac{p_2^4}{K_8}.$$

Die Unbekannten sind dann p_2, K_6 und K_8. Bei 2 Beobachtungspunkten haben wir 2×2 Gleichungen und 4 Unbekannte, nämlich die beiden p_2-Werte, K_6 und K_8. Grundsätzlich würden also aus 2 Punkten einer Isotherme die Größen K_6 und K_8 berechenbar sein, womit der Verlauf der Isotherme gegeben wäre, da dann aus einem angenommenen Wert für p_2 die Werte p_6 und p_8 und damit aus (1) P, aus (2) ν folgen. Da jedoch die Durchführung der Rechnung auf große mathematische Schwierigkeiten stößt, haben wir vorgezogen, die Lösung auf die Weise zu finden, daß wir die Konstanten so lange systematisch variierten, bis der Isothermenverlauf genügend genau dargestellt wurde. Das Ergebnis dieser Rechnungen war folgendes: Bei den tieferen Temperaturen (bis etwa 600° C) ließen sich jeweils Wertepaare K_6 und K_8 finden, die den Isothermenverlauf einigermaßen wiedergeben, bei Temperaturen über 650° C dagegen

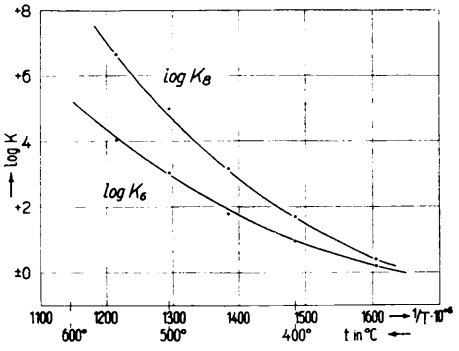


Abb. 2. Gleichgewichtskonstanten, berechnet unter der Annahme, daß nur S_8, S_6 und S_2 anwesend sind.

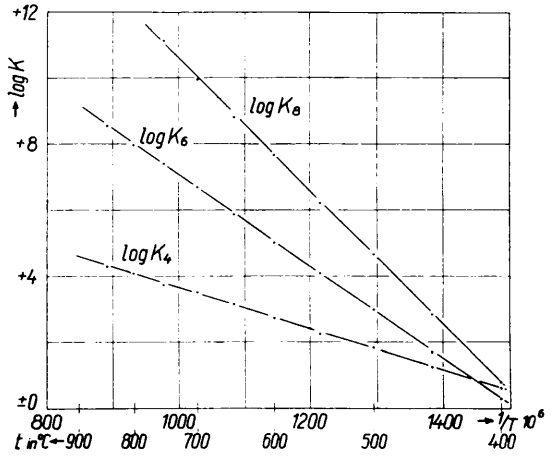


Abb. 3. Gleichgewichtskonstanten, berechnet unter der Annahme, daß außer S_8, S_6 und S_2 auch S_4 vorhanden ist.

war es unmöglich, den gesamten Isothermenverlauf durch ein Wertepaar darzustellen. Überdies genügten die bei den tieferen Temperaturen zur Wiedergabe der einzelnen Isothermen geeignet befundenen K_6- und K_8-Werte nicht entfernt der van 't Hoffschen Gleichung (s. Abb. 2). Damit ist bewiesen, daß die Annahme S_8, S_6, S_2 den Tatsachen nicht gerecht wird.

Es zeigte sich daher als notwendig, auch die Existenz der Molekülart S_4 in Betracht zu ziehen. Die Gln. (1) und (2) lauten dann

$$p_2 + p_4 + p_6 + p_8 = P, \tag{3}$$

$$2\,p_2 + 4\,p_4 + 6\,p_6 + 8\,p_8 = P. \tag{4}$$

Wie man leicht sieht, würden jetzt zur eindeutigen Festlegung einer Isotherme 3 Beobachtungspunkte nötig sein, da dann 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten (z. B. 3 Werten für p_2, $K_4 = p_2^2/p_4$, K_6 und K_8) gegeben sind. Die Bestimmung der Konstanten K_8, K_6, K_4 durch Auflösung der Gleichungen ist jedoch praktisch noch viel weniger durchführbar als bei der früheren Annahme. Deswegen wurden durch systematisches Probieren, das allerdings mühsame und zeitraubende Rechenarbeit erforderte, die Werte der Konstanten ermittelt, mit deren Hilfe eine Isotherme sich am besten darstellen läßt. Es muß dazu bemerkt werden, daß sich in den meisten Fällen der Verlauf einer Isotherme durch mehrere Wertetripel wiedergeben läßt. Die Rechnung zeigt jedoch, daß fast immer der Wert einer Konstante festliegt, während die beiden anderen in gegenläufigem Sinn zu einander etwa um den Faktor 2 bis 3 maximal variierbar sind. So ist z. B. bei der 750°- und 800°-Isothermen K_6 kaum variierbar, während bei 400°, 450° und 500° C für K_8, bei 500° bis 800° C für K_4 das gleiche gilt. Es gelingt nun, für jede der drei Konstanten unter Benutzung der für mehrere Temperaturen festliegenden Werte und der damit gegebenen Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der van 't Hoffschen Gleichung die Auswahl unter den möglichen Werten bei anderen Temperaturen zu treffen. In dieser Weise kann man Wertetripel für alle Isothermen bestimmen, die die Dissoziationsisothermen befriedigend darzustellen vermögen und gleichzeitig der van 't Hoffschen Gleichung genügen (s. Abb. 3)*. Die aus der Darstellung abzulesenden Gleichungen sind (Drucke in mm Hg):

$$\lg K_4 = \lg \frac{p_2^2}{p_4} = -\frac{28400}{4{,}57\,T} + 9{,}85\,,$$

$$\lg K_6 = \lg \frac{p_2^3}{p_6} = -\frac{63710}{4{,}57\,T} + 20{,}97\,,$$

$$\lg K_8 = \lg \frac{p_2^4}{p_8} = -\frac{92180}{4{,}57\,T} + 30{,}76\,.$$

Die verschiedenen Isothermen wurden mit den aus diesen Gleichungen entnommenen Werten für die Konstanten zurückberechnet. Das Ergebnis ist durch die ausgezogenen Kurven in Abb. 1 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Isothermen ist im ganzen Temperaturbereich so gut, wie nur erwartet werden kann. Damit ist also gezeigt, daß mit der Annahme der Existenz von S_8, S_6, S_4 und S_2 die Beobachtungen quantitativ gedeutet werden können.

In Tab. 2 ist noch die Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen

* Die Geradlinigkeit der $\lg p - 1/T$-Kurven zeigt, daß man mit der Annahme konstanter Wärmetönungen W_p auskommt.

	P ges.	P_8	P_6	P_4	P_2		P ges.	P_8	P_6	P_4	P_2
350°	30	16,0	12,4	0,8	0,8	450°	50	14,1	20,2	5,5	10,2
	50	28,9	19,1	1,1	0,9		100	36,8	41,4	9,0	12,8
	75	45,5	27,1	1,4	1,0		200	89,6	80,3	14,1	16,0
	100	62,6	34,7	1,6	1,1		300	147,0	116,6	18,0	18,0
	125	81,0	40,9	1,9	1,2		400	207,4	151,4	21,6	19,6
	150	98,2	48,4	2,1	1,3		500	269,5	184,9	24,5	21,1
	175	116,7	54,7	2,3	1,3						
550°	100	6,6	17,8	17,1	58,5	650°	100	0,1	0,9	8,8	91,0
	200	28,0	52,7	35,3	84,0		200	1,0	6,4	22,1	170,5
	300	57,6	90,9	50,8	100,7		300	3,8	17,1	42,5	236,6
	400	92,6	129,7	64,3	113,4		400	9,0	32,6	65,3	293,1
	500	131,3	168,4	76,6	123,7		500	16,5	52,0	89,1	342,4
	600	172,8	206,9	87,9	132,4		600	26,5	74,2	113,1	386,2
	700	217,5	244,0	98,0	140,5		700	39,2	98,9	137,0	424,9
							800	53,9	125,5	160,5	460,1
750°	100	—	—	1,6	98,4	850°	100	—	—	0,1	99,9
	200	—	0,3	6,4	193,3		200	—	—	1,9	198,1
	300	0,1	1,0	13,8	285,1		300	—	0,1	4,3	295,6
	400	0,2	2,3	24,0	373,5		400	—	0,2	7,8	392,0
	500	0,4	4,2	35,9	459,5		500	—	0,3	11,7	488,0
	600	0,7	6,8	49,9	542,6		600	—	0,4	16,6	583,0
	700	1,3	10,3	65,9	621,5		700	—	0,8	22,4	676,8
	800	2,1	14,6	83,1	700,2		800	—	1,1	29,0	770,0

Tab. 2. Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen.

und Drucken angegeben. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, sind danach die S_4-Gehalte des Dampfes bei mittleren Temperaturen sehr erheblich; bei 650° C und 800 mm Hg beträgt z. B. der Partialdruck des S_4 ~ 20% des Gesamtdruckes. Übrigens wird durch Beobachtungen von Aten[5], der die Molekülart S_4 als in der Schmelze vorhanden feststellte, wahrscheinlich gemacht, daß im Dampf diese Molekülart anwesend sein dürfte; er fand, daß auf 160° erhitzter und dann rasch abgekühlter Schwefel eine abnorm große Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln aufwies. Die Lösung enthielt also offenbar neben S_8 eine neue lösliche Molekülart. Molekulargewichtsbestimmungen in CS_2-Lösung nach der Siedemethode ergaben unter Berücksichtigung des Anteils der Lösung an S_8 für die neue Molekülart, die Aten als S_7 bezeichnete, die Formel S_4.

In Tab. 3 sind die aus den Versuchen von Preuner und Schupp abgeleiteten Wärmetönungen (die dort angegebenen W_v wurden für eine mittlere Temperatur von 500 C auf W_p umgerechnet) mit den aus unseren Messungen für die entsprechenden Reaktionen folgenden verglichen.

In Tab. 4 sind für einige Temperaturen die Partialdrucke der verschiedenen Molekülarten im gesättigten Dampf angegeben; dabei wurden die Dampfdruck-

Reaktion	W_p in cal	
	diese Arbeit	Preuner u. Schupp
$4\,S_2 \rightleftarrows S_8$	92180	99600
$3\,S_2 \rightleftarrows S_6$	63710	67100
$2\,S_2 \rightleftarrows S_4$	28400	—
$4\,S_6 \rightleftarrows 3\,S_8$	21700	30500

Tab. 3. Dissoziationswärmen des Schwefels.

werte P der von West und Menzies[6] nach ihren Messungen berechneten Interpolationsformel entnommen. In Tab. 5 sind mittels der Clausius-Clapeyronschen Formel aus je 2 benachbarten Temperaturen die Verdampfungswärmen berechnet. Die für thermochemische Rechnungen wichtige Wärmetönung (W_p) für die Reaktion $2\,S_{rhomb} \rightleftarrows S_{2\,Dampf}$ kann man nun auf zweierlei Weise erhalten. Entweder aus der Verdampfungswärme des rhombischen Schwefels zu S_8 und der Dissoziationswärme der S_8 zu S_2 oder direkt aus der Verdampfungswärme des S_{rhomb} zu S_2. Beide Wege müssen natürlich zu identischen Ergebnissen führen. Die auf den Schmelzpunkt extrapolierten Verdampfungswärmen pro Mol S_8 bzw. S_2 sind $\lambda_8 = 20\,100$, $\lambda_2 = 28\,100$ cal. Zur Umrechnung auf die Verdamp-

[5] A. H. W. Aten, Z. physik. Chem. **88**, 321 [1914].
[6] W. A. West u. A. W. Menzies, J. physic. Chem. **33**, 1880 [1929].

t° C	P gesamt	P_2	P_4	P_6	P_8
120	0,0324	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}44 \cdot 10^{-2}$
140	0,109	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$
160	0,332	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}46 \cdot 10^{-1}$
180	0,888	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,225	0,662
200	2,12	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,55	1,57
220	4,60	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$	1,23	3,36
240	9,19	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,53	6,62
260	17,2	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	4,89	12,22
280	30,2	$8{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,16	8,90	21,06
300	50,4	0,19	0,35	15,3	34,6
320	80,7	0,42	0,75	25,2	54,3
350	152,1	1,26	2,08	48,8	100,0
380	268,5	3,40	5,40	87,3	172,4
420	524,4	11,0	16,0	175,9	321,5
460	946,5	31,8	42,6	328,3	543,8
500	1605	79,4	97,5	560,6	867,5
540	2583	183,8	210,8	908	1280

Tab. 4. Die Partialdrucke der verschiedenen Molekülarten des Schwefels im gesättigten Dampf. (Dampfdrucke nach West und Menzies[6]).

t° C Mittel	λ_2	λ_4	λ_6	λ_8
130	28310	27700	19360	20040
150	27530	27340	19530	19930
170	27700	27380	19330	19440
190	27480	26540	18770	18750
210	27270	26460	18660	17570
230	26800	25980	18290	17060
250	26840	25830	17850	16670
270	26960	25690	17480	15590
290	26740	25470	17060	15600
310	26500	25180	16830	15250
335	26510	25120	16200	14930
365	26600	25080	15830	14610
400	26510	24470	15790	14060
440	26310	24340	15490	13440
480	26340	23880	15430	13040
520	26200	23920	14930	13000

Tab. 5. Die molaren Verdampfungswärmen der verschiedenen Molekülarten des Schwefels als Funktion der Temperatur.

fungswärmen von S_{rhomb} ist für S_8 die Schmelzwärme von 2670 cal[7] und die Umwandlungswärme von 800 cal = 3470 cal hinzuzuzählen, für S_2 ein Viertel dieses Betrages. Man erhält so in guter Übereinstimmung 28940 und 28970, im Mittel also

$$S_{rhomb} \rightarrow S_{2\,Dampf} - 28950 \text{ cal},$$

als Wärmetönung ohne äußere Arbeit also — 28200 cal. Die Zahl bezieht sich auf die Umwandlungstemperatur. Die Umrechnung auf 20° C ergibt — 28700 cal. Die von Preuner und Schupp[1] angegebene Zahl 28800 stimmt zufälligerweise hiermit sehr gut überein.

Der Betrag der Verdampfungswärme $S_{rhomb} \rightarrow S_{2\,Dampf}$ ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, deren Betrag sich schwer abschätzen läßt, aber kaum einige hundert cal übersteigen dürfte. Der mögliche Fehler rührt vor allem davon her, daß die Wärmetönungen der Dissoziationsreaktion als temperaturunabhängig angesetzt sind; dies wird in Wirklichkeit streng genommen nicht der Fall sein, wenn auch unsere Isothermen sich mit dieser einfachen Annahme genügend genau darstellen ließen. Die Wärmetönungen beziehen sich also eigentlich auf die mittlere Temperatur der Beobachtungen, etwa 550° C. Gegenüber dem hierdurch gegebenen Fehler dürfte der zweite, die Nichtberücksichtigung der Änderung der Verdampfungswärmen vom Schmelzpunkt bis zum Umwandlungspunkt, kaum ins Gewicht fallen.

[7] K. Stratton u. J. R. Partington, Philos. Mag. J. Sci. (6) **43**, 436 [1922]; J. Jitaka, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I **8**, 99 [1919]; A. Wigand, Z. physik. Chem. **63**, 273 [1908].

Das amorphe Germanium

Von H. RICHTER und O. FÜRST

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 38–46 [1951]; eingegangen am 22. Dezember 1950)

Für die Untersuchung dünnster Aufdampfschichten wird ein neuartiges Aufnahmeverfahren angegeben. Der von Debye und Menke abgeleitete Korrektionsfaktor für die Absorption in praktisch unendlich dicken Plattenpräparaten ist für Präparate von endlicher Dicke auf der Reflexions- bzw. Durchstrahlungsseite durch die Korrektionsfaktoren Q_R bzw. Q_D zu ersetzen.

Die Verschiedenheit der Interferenzlagen im amorphen und kristallinen Ge, vor allem aber die Ergebnisse der Fourier-Analyse der korrigierten Streukurve beweisen die nichtkristalline Zustandsform der aufgedampften Ge-Schichten. Die Atomverteilung im amorphen Ge ist gänzlich verschieden von der des flüssigen Zustandes, doch hinsichtlich der ersten und zweiten Koordination identisch mit der des Ge-Gitters. Es wird ein Struktur-Modell angegeben, das die Atomverteilung im amorphen Ge und den engen Zusammenhang zwischen dem amorphen und kristallinen Ge verständlich macht.

I. Aufnahmeverfahren und technische Einzelheiten

Im Rahmen einer Versuchsreihe zur Bestimmung der Atomanordnung fester amorpher Elemente wurde auch Ge untersucht. Es ist insofern von besonderem Interesse, als die Atomverteilung im flüssigen Zustand bereits bekannt ist[1]. Verdampft man Ge im Hochvakuum, so schlägt es sich, wie viele andere Elemente[2] in dünner Schicht ($D < 1 \cdot 10^{-4}$ cm) amorph, in dicker dagegen kristallin nieder. Aufdampfschichten von so geringer Dicke sind für die röntgenographische Untersuchung wegen der zu langen Belichtungszeiten ungeeignet. Zur Herstellung dicker amorpher Schichten wurde Ge in dünner Schicht auf die Spaltfläche eines NaCl-Kristalls aufgedampft, über Wasser abgelöst und auf einem kleinen, mit einem dünnen Kollodiumhäutchen bespannten und einseitig offenen Rahmen aufgefangen. Bei Übereinanderpackung von etwa 15 bis 20 solcher dünner Schichten wurden Ge-Folien mit einer Dicke der Größenordnung 10^{-3} cm erhalten. Auf die so hergestellten nichtkristallinen Schichten traf die Primärstrahlung unter flachem Winkel auf. Die hierbei erhaltenen Beugungsdiagramme waren frei von jeder störenden Strahlung der Trägersubstanz. Dieses Aufnahmeverfahren besitzt eine Reihe von Vorteilen; es gestattet:

1. die gleichzeitige Beobachtung einer Interferenz in Durchstrahlung und Reflexion,
2. die Beobachtung von Interferenzen in nächster Umgebung des Primärstrahles, evtl. auch eine Aussage über das Vorliegen von Kleinwinkelstreuung, d. h. von Streuung in unmittelbarer Nachbarschaft des Nullpunktes,
3. eine Aussage über die Homogenität im Aufbau der durchstrahlten Schicht,
4. die Ermittlung des Einstrahlwinkels α aus dem Einschnitt in der Filmschwärzung (Schattenbild des angestrahlten Präparates),
5. die Bestimmung der Dicke D bzw. der Größe μD der untersuchten Schicht aus der Streuintensität einer in Reflexion und Durchstrahlung beobachteten Interferenz.

Dasselbe Verfahren wurde mit Vorteil und gewissen Abänderungen auch beim amorphen As[3] (sublimiert und gefällt), aufgedampften amorphen Sb[4], amorphen Se[5] (sublimiert und gefällt) und beim aufgedampften amorphen Si[6] angewandt.

Als Aufnahmekammer diente eine Debye-Kammer von 81,4 mm Durchmesser. Die Cu-Strahlung wurde an einem Pentaerythrit-Kristall monochromatisiert. Nach Durchgang durch zwei Schlitzblenden mit einer Öffnung von 0,2×2 mm

[1] H. Hendus, Z. Naturforschg. **2a**, 505 [1947].
[2] H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].
[3] G. Breitling u. H. Richter, „Das amorphe Arsen." Die unter 3—6 genannten Arbeiten erscheinen demnächst.
[4] H. Berckhemer u. H. Richter, „Das amorphe Antimon".
[5] W. Kulke u. H. Richter, „Das amorphe Selen".
[6] G. Breitling u. H. Richter, „Das amorphe Silicium".

und einem Abstand von 50 mm traf bei den ersten Messungen die einfallende Strahlung unter dem festen Winkel $\alpha = 10°$ auf das zu untersuchende Ge-Präparat auf. Bei den endgültigen Messungen, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden, wurde wegen der günstigeren Absorptionsverhältnisse[3] der Einstrahlwinkel $\alpha = 20°$ bis 30° gewählt. Vor dem Film lag eine 0,04 mm starke Al-Folie, um die L-Eigenstrahlung von Ge wegzufiltern. Die Luftstreuung wurde durch Evakuieren der Kammer ausgeschaltet. Zur genauen Bestimmung der Lage der amorphen Interferenzen wurden Eichaufnahmen hergestellt. Als Vergleichssubstanz diente Au, das in dünner Schicht auf das amorphe Ge aufgebracht wurde. Die Belichtungszeit betrug bei 40 kV und 20 mA etwa 60 Stdn. Zur quantitativen Auswertung wurden die Aufnahmen mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer von Zeiß photometriert und unter Benutzung einer Schwärzungstreppe auf relative Intensitäten umgezeichnet.

II. Absorptionskorrektion der Streukurve

Zur Durchführung der Fourier-Analyse sind an der experimentellen Intensitätskurve in bekannter[7] Weise die verschiedenen Korrektionen anzubringen; nur die Absorptionskorrektion hat hier wegen der Durchlässsigkeit der Präparate in etwas anderer Form zu erfolgen. Für plattenförmige Präparate von praktisch unendlicher Dicke geben Debye und Menke[7] den Korrektionsfaktor zu:

$$Q = \frac{f}{\mu} \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\vartheta - \alpha)}$$

an, wobei f den Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels und 2ϑ den Winkel zwischen Primär- und Streustrahl bedeutet. Im vorliegenden Fall der gleichzeitigen Beobachtung der Interferenzen in Reflexion

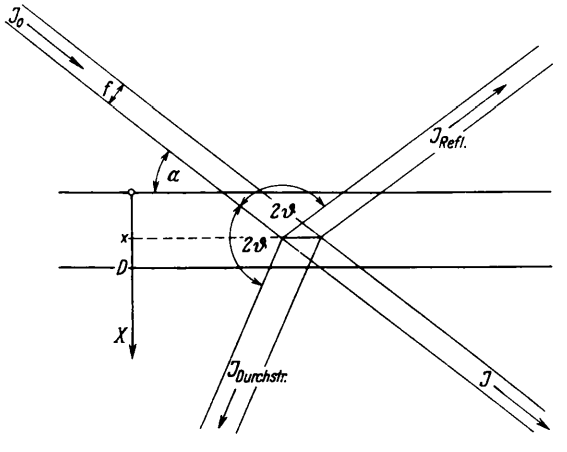


Abb. 1. Weg des Primär- und Streustrahles im Präparat.

und Durchstrahlung ist der Korrektionsfaktor Q eine Funktion der Schichtdicke D. Für diese Abhängigkeit gilt die folgende Ableitung[8].

Ein streuendes Volumenelement dV der Präparatsubstanz wird nach Abb. 1 in der Tiefe x von der Intensität

$$J_x = J_0 e^{-\mu \frac{x}{\sin\alpha}}$$

getroffen, wenn $x/\sin\alpha$ den Weg des unter α einfallenden Strahles innerhalb der Schicht bedeutet. Die vom bestrahlten Raumelement dV gestreute Intensität ist:

$$dJ = J_0 \psi e^{-\mu \frac{x}{\sin\alpha}} dV = J_0 \psi \frac{f}{\sin\alpha} e^{-\mu \frac{x}{\sin\alpha}} dx .$$

Hierin bedeutet ψ das spezifische Streuvermögen der untersuchten Substanz und $f/\sin\alpha \cdot dx$ das vom einfallenden Strahl in der Tiefe zwischen x und $(x + dx)$ bestrahlte Volumen. Die gesamte Streuintensität in Richtung 2ϑ gegen den Primärstrahl beträgt somit auf der Einfallsseite (Reflexion):

$$dJ_R = J_0 \psi \frac{f}{\sin\alpha} \int_0^D e^{-\mu \left\{ \frac{x}{\sin\alpha} + \frac{x}{\sin(2\vartheta - \alpha)} \right\}} dx$$

und auf der Austrittsseite (Durchstrahlung)

$$dJ_D = J_0 \psi \frac{f}{\sin\alpha} \int_0^D e^{-\mu \left\{ \frac{x}{\sin\alpha} + \frac{D - x}{\sin(2\vartheta + \alpha)} \right\}} dx .$$

Bei Integration folgt

$$J_R = J_0 \psi \frac{f}{\mu} \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\vartheta - \alpha)} \cdot \left\{ 1 - e^{-\mu D \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\vartheta - \alpha)} \right)} \right\} = J_0 \psi \frac{f}{\sin\alpha} D Q_R$$

und

$$J_D = J_0 \psi \frac{f}{\mu} \frac{\sin(2\vartheta + \alpha)}{\sin(2\vartheta + \alpha) - \sin\alpha} \cdot \left\{ e^{-\frac{\mu D}{\sin(2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin\alpha}} \right\} = J_0 \psi \frac{f}{\sin\alpha} D Q_D .$$

[7] P. Debye u. H. Menke, Ergebn. techn. Röntgenkunde **2**, 16 [1931]; H. Menke, Physik. Z. **33**, 593 [1932]; B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. **46**, 368 [1934]; H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942]; R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 3. Aufl., S. 404.

[8] G. Menzer, Z. Naturforschg. **2a**, 335 [1947].

Dabei bedeutet

$$J = J_0 \, q \, \frac{f}{\sin \alpha} D$$

die Streuintensität ohne jede Schwächung durch Absorption. Das Verhältnis $J_R/J = Q_R$ bzw. $J_D/J = Q_D$ ergibt unmittelbar die gesuchten Korrektionsfaktoren. Mit diesen Faktoren Q_R und Q_D sind die beobachteten Intensitäten J_R und J_D zu dividieren, um die ungeschwächte Interferenzstreuung zu erhalten. Das Korrektionsglied lautet also für die Reflexionsseite

$$Q_R = \frac{\sin \alpha}{\mu D} \frac{\sin (2\vartheta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin (2\vartheta - \alpha)} \cdot \left\{ 1 - e^{-\mu D \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin (2\vartheta - \alpha)} \right)} \right\}$$

und für die Durchstrahlungsseite

$$Q_D = \frac{\sin \alpha}{\mu D} \frac{\sin (2\vartheta + \alpha)}{\sin (2\vartheta + \alpha) - \sin \alpha} \cdot \left\{ e^{-\frac{\mu D}{\sin (2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin \alpha}} \right\}.$$

Für $D = \infty$ geht Q_R bis auf einen konstanten Faktor in den obigen Debye-Menkeschen Ausdruck über.

Der Einstrahlwinkel α wurde bei den ersten Messungen unmittelbar der Versuchsanordnung entnommen, so daß in den Gleichungen für Q_R und Q_D die Präparatdicke D als einzige Unbekannte enthalten ist. Zur Bestimmung von D gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder man ermittelt die Unbekannte D rechnerisch aus der Aufnahme selbst, oder aber experimentell durch eine besondere Absorptionsmessung an der untersuchten Schicht. Im ersten Falle vergleicht man die Streuintensitäten ein und derselben Interferenz oder zweier beliebiger, aber einander entsprechender Punkte der Streukurve auf der Reflexions- und Durchstrahlungsseite miteinander. Man schreibt also

$$\frac{J_R}{J_D} = \frac{Q_R}{Q_D} = \frac{\sin (2\vartheta - \alpha) \left[\sin (2\vartheta + \alpha) - \sin \alpha \right]}{\sin (2\vartheta + \alpha) \left[\sin (2\vartheta - \alpha) + \sin \alpha \right]} \cdot \frac{1 - e^{-\mu D \left\{ \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin (2\vartheta - \alpha)} \right\}}}{e^{-\frac{\mu D}{\sin (2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin \alpha}}}$$

Diese Beziehung nimmt für $\mu D = 0$ den Wert 1 an, und zwar unabhängig vom gewählten Einstrahlwinkel α. Nach Durchlaufen eines Minimums (allg. Fall) steigt J_R/J_D mit wachsendem μD stetig an, um für $\mu D = \infty$ selbst unendlich groß zu werden. Physikalisch heißt das: für $\mu D = 0$ ist die reflektierte Intensität J_R gleich der durchgelassenen Strahlungsintensität J_D, für sehr kleine μD (extrem dünne Schichten) ist $J_D > J_R$ und für große μD wird $J_R > J_D$, bis schließlich für die unendlich dicke Schicht die hindurchgehende Interferenzstrahlung $J_D = 0$ wird, also J_R allein übrigbleibt. Führt man in der letzten Gleichung für den ersten Faktor die Größe A ein und entwickelt die vorkommenden e-Funktionen in eine Reihe, wobei die quadratischen Glieder noch berücksichtigt werden, so erhält man näherungsweise für die Dicke D der bestrahlten Schicht:

$$D = \frac{1}{\mu} \frac{J_R \left[\frac{1}{\sin (2\vartheta + \alpha)} - \frac{1}{\sin \alpha} \right] + A J_D \left[\frac{1}{\sin (2\vartheta - \alpha)} + \frac{1}{\sin \alpha} \right]}{J_R \left[\frac{1}{2 \sin^2 (2\vartheta + \alpha)} - \frac{1}{2 \sin^2 \alpha} \right] + A J_D \left[\frac{1}{2 \sin^2 \alpha} + \frac{1}{\sin \alpha \sin (2\vartheta - \alpha)} + \frac{1}{2 \sin^2 (2\vartheta - \alpha)} \right]}$$

Dieser Ausdruck gilt indessen nur für kleine Werte der Exponenten, um eine hinreichende Konvergenz der Reihenentwicklung zu erreichen.

Bei den übereinandergepackten amorphen Ge-Schichten mit $\mu_{Ge} = 3{,}71\ \text{cm}^{-1}$, $D \approx 1 \cdot 10^{-3}$ cm und $\alpha = 10°$ ist $\mu D / \sin \alpha \approx 2$, so daß wegen mangelnder Konvergenz der Reihenentwicklung die obige Schichtdickenformel hier nicht anwendbar ist. In diesem Falle wurde die Dicke D experimentell, d. h. durch eine besondere Absorptionsmessung bei senkrecht auftreffender Primärstrahlung nach

$$D = \frac{1}{\mu} \ln \frac{J_0}{J} = \frac{1}{3{,}71} \ln \frac{3{,}72}{3{,}35} = 9{,}93 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}$$

photographisch bestimmt. Im allgemeinen wurden an die 15 bis 20 Ge-Schichten übereinandergepackt, so daß die Dicke der einzelnen amorphen Schicht im Durchschnitt $D \approx 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm betrug.

Bei den endgültigen Streuversuchen* an Ge wurde nach Breitling ein erster Näherungswert für den Einstrahlwinkel α mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_2{}°$ unmittelbar der Aufnahme selbst entnommen. Dieser Winkel zeichnet sich auf der Reflexionsseite der Aufnahme jeweils als strichförmige Aufhellung

* Für die Herstellung der Beugungsdiagramme der letzten Messungen und ihre Auswertung sei den Herren G. Breitling und W. Kulke herzlich gedankt.

ab. In Abb. 2 ist leider hiervon nichts zu erkennen. Weiter erfolgte hier keine spezielle Bestimmung der Schichtdicke D, sondern es wurde durch sukzessive Näherung α und D so lange variiert, bis das berechnete Intensitätsverhältnis

$$\frac{J_R}{J_D} = \frac{Q_R}{Q_D} \cdot \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)\,[\sin(2\vartheta + \alpha) - \sin\alpha]}{\sin(2\vartheta + \alpha)\,[\sin(2\vartheta - \alpha) + \sin\alpha]}$$

$$\cdot \frac{1 - e^{-\mu D\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\vartheta - \alpha)}\right)}}{e^{\frac{\mu D}{\sin(2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin\alpha}}}$$

bei bestimmtem α und μD dasselbe war, wie man es für die entsprechenden Punktlagen unmittelbar der experimentellen Streukurve entnimmt. Das Verfahren ist recht zeitraubend, da man sich schrittweise an den richtigen Wert von α und μD herantastet; es hat aber den großen Vorteil hoher Genauigkeit, weil hier das für die Aufnahme tatsächlich wirksame α und μD ermittelt wird.

III. Interferenzlagen bei kristallinem, amorphem und flüssigem Germanium

In den Abb. 2 und 3 sind die Streubilder von amorphem Ge wiedergegeben. Sie wurden bei Beugungsversuchen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen[9] erhalten. Abb. 4 zeigt das elektronenmikroskopische Bild solcher Aufdampfschichten. Es scheint eine weitgehend zusammenhängende Schicht vorzuliegen. Eine Aussage über die Größe eventuell vorhandener einzelner Teilchen läßt sich nicht machen. Die Beugungsdiagramme der Abb. 2 und 3 zeigen wenige verbreiterte Interferenzen, wie sie für nichtkristalline Stoffe charakteristisch sind. Die beiden ersten Maxima sind besonders scharf ausgeprägt und nahezu von gleicher Intensität, was deutlich die korrigierte Intensitätskurve in Abb. 5 erkennen läßt. Das dritte Maximum ist dagegen nur schwach ausgebildet, und ein viertes ist gerade noch zu erkennen. Die in Abb. 5 eingezeichneten vertikalen Striche geben die Interferenzlagen von kristallinem Ge an. Die Höhe dieser Striche ist ein relatives Maß für die gemessenen Intensitäten. In Tab. 1 sind die d-Werte von kristallinem und amorphem Ge zusammengestellt. Die Interferenzlagen sind in beiden Streubildern z. Tl. verschieden voneinander. So weicht die erste amorphe Interferenz, nach größeren d-Werten verschoben, von der Ringlage der intensivsten Interferenz des Ge-Gitters ab; auch kann der zweite amorphe Ring wegen seiner verschiedenen Lage nicht einer der beiden nächsten, ebenfalls sehr starken kristallinen Interferenzen zugeordnet werden. Diese Verschiedenheit der Ringlage im kristallinen und amorphen Ge gestattet nicht, die Lage und auch die Breite der beobachteten amorphen Interferenzen durch eine bloße Verbreiterung kristalliner Interferenzen, also durch einen Teilchengrößeneffekt, zu erklären. Daneben macht die in Abb. 2 vorhandene starke Aufhellung um den Durchstoßpunkt des Primärstrahles das Vorhandensein einer von der kristallinen Struktur verschiedenen Zustandsform sehr wahrscheinlich (vgl.

Intensität (gemessen)	Indizes	d-Werte in Å	
		kristallin	amorph (Rtg.-Werte)
s. st.	(111)	3,254	3,30
st.	(220)	1,989	1,83
st.	(311)	1,695	—
s. s.	(400)	1,407	—
s.	(331)	1,291	—
m.	(422)	1,148	1,18
s.	(333) (511)	1,082	—
s. s.	(440)	0,995	0,97
s.	(531)	0,954	—
s.	(620)	0,890	—
s. s.	(533)	0,860	—
s. s.	(444)	0,813	—
s.	(711)	0,789	—

Tab. 1. Interferenzlagen von kristallinem und amorphem Ge.

Beobachter	Strahlung (Aggregatzustand)	d_1	d_2	d_3	d_4
Richter und Fürst	Röntgen-Strahlen (fest amorph)	3,30	1,83	1,18	0,97
Richter	Elektronen-Strahlen (fest amorph)	3,33	1,84	1,18	0,96
König		3,10	1,79	1,20	0,95
Hendus	Röntgen-Strahlen (flüssig)	2,52	1,92*	1,28	—

* Dieser d-Wert entspricht der Lage des beobachteten Nebenmaximums.

Tab. 2. Interferenzlagen von amorphem und flüssigem Ge.

[9] Diese Elektronenbeugungsdiagramme wurden bereits im Jahre 1943 hergestellt. In der Zwischenzeit ist auch von H. König[10] die amorphe Struktur dünner Aufdampfschichten von Ge mittels Elektronenstrahlen nachgewiesen worden. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen an amorphem Ge wurden ebenfalls bereits im Jahre 1944 gemacht, mußten aber dann bis zum Frühjahr 1948 unterbrochen werden.

[10] H. König, Optik 3, 201 [1948].

Abb. 2. Ge, amorph. Cu-K_α-Strahlung, $\alpha = 22° 35'$. (Links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion.)

Abb. 6. Ge, kristallin. Cu-K_α-Strahlung, $\alpha = 17° 22'$. (Links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion).

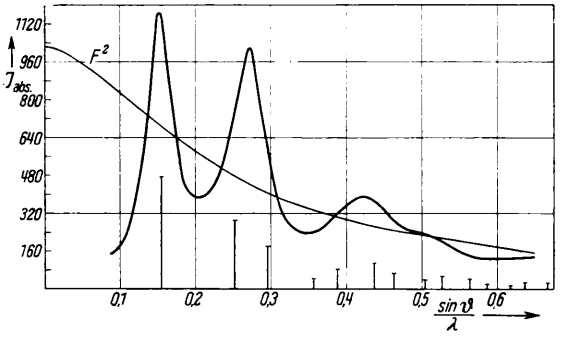


Abb. 5. Korrigierte Intensitätskurve von amorphem Ge mit angeglichener Atomformfaktorkurve. (Vertik. Striche = Interferenzlagen im krist. Ge.)

auch Abb. 5). Beim Erhitzen im Vakuum oder beim Beschießen mit Elektronenstrahlen im Übermikroskop geht die nichtkristalline Modifikation von Ge in die zugehörige Gitterstruktur[11] vom Diamanttypus über, wie sie die Abb. 6 und 7 zeigen. Das elektronenmikroskopische Bild (Abb. 8) läßt deutlich die kristalline (kubische) Struktur der umgewandelten Aufdampfschicht erkennen. Das amorphe Ge besitzt keinen exakt definierten Umwandlungspunkt, wie beispielsweise das nichtkristalline As ($T = 285°$ C); es ähnelt diesbezüglich dem amorphen S, Se und Sb. So lieferten Glühversuche an amorphen Aufdampfschichten mitunter schon bei 230° C das kristalline Ge von Diamantstruktur, wohingegen andere Schichten noch bei 500° C das bekannte amorphe Streubild zeigten.

Die Periodenwerte bei der Streuung von Röntgen- und Elektronenstrahlen an festem amorphem und flüssigem Ge sind in Tab. 2 zusammengestellt. Man sieht, daß die d-Werte für beide Untersuchungsmethoden recht gut miteinander übereinstimmen bis auf die Werte von König[12]. In der letzten Zeile sind die d-Werte von geschmolzenem Ge wiedergegeben, wie sie von Hendus[1] röntgenographisch erhalten wurden. Während das feste amorphe Ge hinsichtlich der Lage der Interferenzen eine gewisse Verwandtschaft zum zugehörigen Gitter erkennen läßt, ist dies beim flüssigen Ge keineswegs der Fall. So zeigt die erste Flüssigkeitsinterferenz nach Tab. 2 bzw. Abb. 9 keine Übereinstimmung mit der Ringlage irgendeiner Kristallinterferenz. Stark abweichend vom Ge-Gitter ist dem ersten bzw. dem zweiten Flüssigkeitsring der Wert $d_1 = 2{,}52$ Å bzw. $d = 1{,}28$ Å zuzuordnen. Dieser Befund läßt vermuten, daß die Atomanordnung der festen amorphen Phase noch eher mit der des Ge-Gitters vergleichbar ist, als mit der des flüssigen Zustandes (aufgeschmolzen).

IV. Koordinationszahlen und Atomabstände in kristallinem, amorphem und flüssigem Germanium

Das Ergebnis der Fourier-Analyse der korrigierten Intensitätskurve von amorphem Ge ist in Abb. 10 wiedergegeben. Danach weicht die experimentelle radiale Verteilungskurve der Atomdichte $4\pi r^2 \varrho(r)$ erheblich von der Kurve der mittleren makroskopischen Dichte $4\pi r^2 \varrho_0(r)$ mit gleichmäßiger Massenverteilung ab. Sie zeigt besonders für kleine Abstandswerte ausgeprägte Maxima und Minima mit tiefen Einschnitten, die für die erste Koordination bis unter die Abszissenachse reichen. Die Atomgruppierung dieser Koordination mit 4,7 Atomen ist daher als besonders stabil anzusprechen. Das zweite Maximum, das die Zahl der Atome in der zweiten Sphäre liefert,

[11] Bei diesem Übergang treten einige fremde Interferenzringe auf, ihre Herkunft wurde nicht untersucht.

[12] Die Periodenwerte wurden der Abb. 12 der Arbeit von H. König[10] entnommen.

Abb. 3. Ge, amorph (Elektronen-Beugungs-Diagramm).

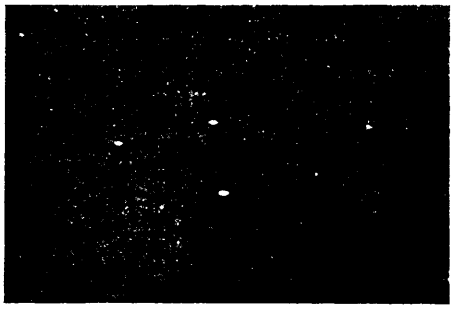


Abb. 4. Ge, amorph (Vergr. 25000).

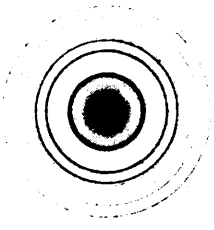


Abb. 7. Ge, kristallin (Elektronen-Beugungs-Diagramm).

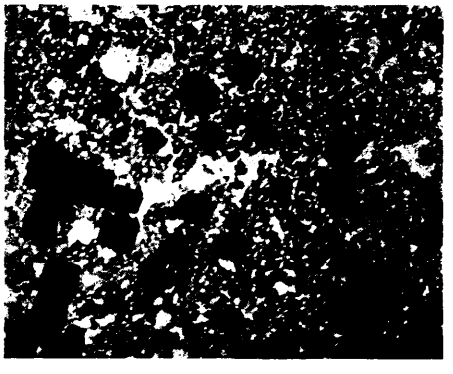


Abb. 8. Ge, kristallin (Vergr. 25000).

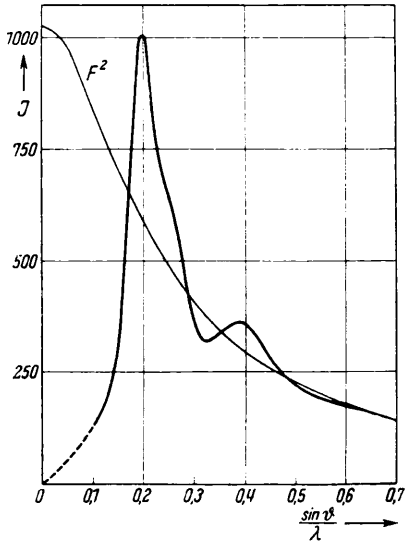


Abb. 9. Korrigierte Intensitätskurve von flüssigem Ge nach Hendus[1].

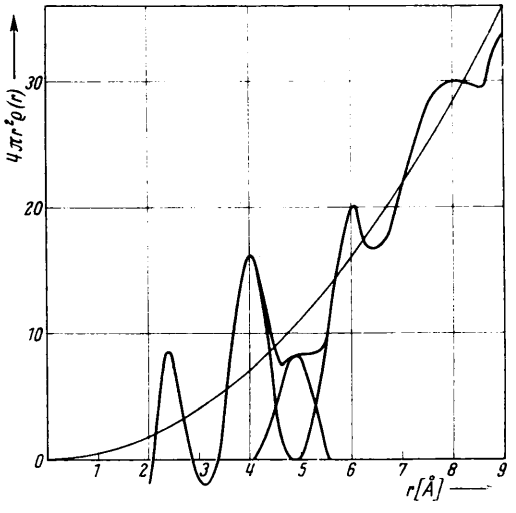


Abb. 10. Radiale Dichteverteilung in amorphem Ge.

ist ebenfalls noch recht deutlich ausgebildet, doch findet hier bereits eine Überlagerung mit der nächsten Koordination statt. Die Trennung dieser beiden Atomgruppen ist in Abb. 10 durchgeführt. Danach umfaßt die zweite Koordination 13,8 Atome. Die höheren Koordinationen zeichnen sich im Kurvenverlaufe der radialen Dichteverteilung bei immer stärkerer Überlagerung der einzelnen Atomgruppen weniger deutlich ab, d. h. es herrscht nur in allernächster Nachbarschaft eines Atoms eine ausgeprägte Ordnung (Nah-

Element	Dichte		Dichte-Änderung in %
	kristallin	amorph	
As	5,72	4,71 grau, Sublimation	17,6
		3,68 schwarzbraun, chem. Fällung	35,6
Sb	6,69	5,78 grau, Elektrolyse	13,6
		5,30 schwarz, Red. von SbH_3	20,8
S	2,06	1,92 braungelb, Unterkühlung	6,8
Se	4,82	4,28 glasig, Unterkühlung	11,2
		4,28 rot, chem. Fällung	

Tab. 3. Dichten einiger Elemente.

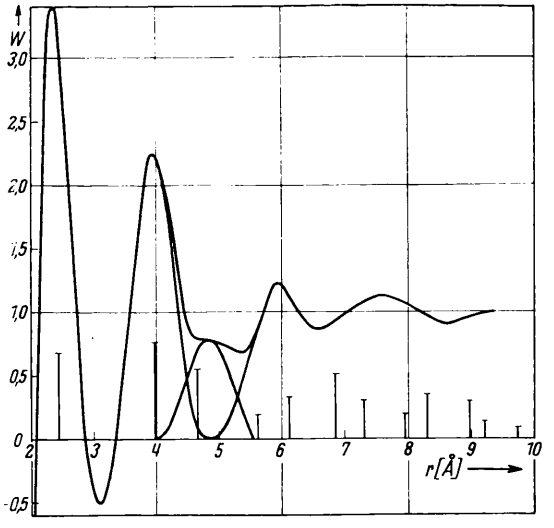


Abb. 11. Atomverteilung in amorphem Ge. (Vertik. Striche = rel. Lagenwahrscheinlichkeit der Atome in krist. Ge.)

ordnung) vor, in die Ferne gesehen, verliert sich diese sehr rasch. Es ist also in den dünnen Aufdampfschichten von Ge eine ausgesprochene Nahordnung vorhanden, durch welche die nichtkristallinen Stoffe ganz allgemein gekennzeichnet sind.

Den Rechnungen wurde bisher die Dichte $\sigma_{Ge} = 5{,}35$ g/cm³ des kristallinen Ge zugrundegelegt. Die Kenntnis der Dichte des untersuchten Stoffes ist für die exakte Bestimmung der Koordinationszahlen von allergrößter Bedeutung. Allerdings braucht selbst bei genauester Dichtemessung die erhaltene Dichte wegen des Einschlusses von Fremdatomen (Gasen) nicht unbedingt mit der des streuenden Masseteilchens übereinzustimmen. In solchem Falle wird makroskopisch eine zu kleine Dichte gemessen. An den übereinandergepackten amorphen Ge-Schichten wurde keine Dichtebestimmung durchgeführt. Um sich über die Größe der Dichten eines Stoffes im kristallinen und amorphen Zustand zu orientieren, sind in Tab. 3 die entsprechenden Werte einiger Elemente zusammengestellt. Man sieht, daß die Dichten amorpher Stoffe z. Tl. ganz erheblich von den entsprechenden Werten des zugehörigen kristallinen Zustandes abweichen. Verringert man die Dichte des kristallinen Ge um 20%, so ergibt eine erneute Auswertung für die erste und zweite Koordination als Atomzahlen die Werte 3,9 und 12,2, also rund 4 und 12 Atome. Für diese stark verringerte Dichte sind die Kurven der Abb. 10 und 11 gezeichnet. Man findet also für die ersten beiden Koordinationen die gleichen Atomzahlen wie im Ge-Gitter; ähnlich liegen diesbezüglich die Verhältnisse auch im amorphen Si[6], As[3,13], Sb[4] und Se[5].

Weit anschaulicher als Abb. 10 zeigt die Kurve der Atomverteilung in Abb. 11 die beim amorphen Ge beobachtete Nahordnung. Hier ist die Häufigkeit $W(r)$ der Atomlagen für die verschiedenen Abstandswerte r vom beliebig herausgegriffenen Zentralatom aufgetragen. Die vertikalen Striche über der Abszisse markieren die bevorzugten Abstände der Atome im kristallinen Ge; ihre Höhe ist ein relatives Maß für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome im Gitter. Auch in der $W(r)$-Kurve treten die ersten beiden Maxima besonders deutlich hervor. Das erste Maximum liegt bei $r = 2{,}36$ Å und das zweite bei $r = 3{,}93$ Å. Die weiteren Maxima sind weniger scharf ausgeprägt. Mit Abständen $r \approx 7{,}0$ Å beginnt sich die $W(r)$-Kurve in einigen leichten Wellungen dem Werte $W(r) = 1$ zu nähern, d. h. für Atomabstände $r > 7{,}0$ Å liegt praktisch eine völlig regellose Verteilung der Atome vor. Diese $W(r)$-Kurve mit ihren ausgeprägten Maxima und Minima spricht für einen hohen Ordnungsgrad der Atome in kleinsten Bereichen des amorphen Ge. In Tab. 4 sind die Atomabstände und Koordinationszahlen für das kristalline, feste amorphe und flüssige Ge aufgeführt. Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Atomabstände und Atomzahlen für die erste und zweite Koordination des amorphen Zustandes praktisch die gleichen wie im zugehörigen Gitter sind. Die

[13] S. Geiling u. H. Richter, Acta Cryst. 2, 305 [1949].

Aggregat-Zustand	I. Koordination		II. Koordination		III. Koordination		Atomabstände für die höheren Koordinationen					
	Atom-abstand	Zahl der Atome	Atom-abstand	Zahl der Atome	Atom-abstand	Zahl der Atome						
kristallin	2,43	4	3,97	12	4,66	12	5,62*	6,11	6,86	7,30	7,95	8,30
amorph	2,36	4	3,93	12	4,84	6,6	5,96			7,54		
flüssig	2,70	8	4,14	—	—	—	5,75				8,00	

* Dieser Abstandswert entspricht der Kantenlänge der Elementarzelle von kristallinem Ge ($a_W = 5{,}62$ Å).

Tab. 4. Atomabstände und Koordinationszahlen bei Ge.

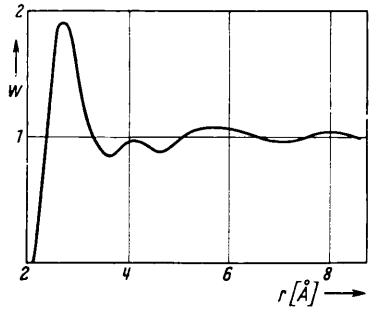


Abb. 12. Atomverteilung in flüssigem Ge nach Hendus[1].

dritte Koordination weicht dagegen in den Abstands- und Atomzahlenwerten erheblich von den entsprechenden Größen des Gitters ab. Die kleinere Atomzahl dieser Koordination bei vergrößertem Atomabstand macht die geringere Dichte im amorphen Ge verständlich. Die für die erste und zweite Koordination beobachtete geringe Abstandsverkleinerung steht im Einklang mit dem entsprechenden Befund beim amorphen Si[6], As[3,13], Sb[4] und Se[5]. Die weiteren in Tab. 4 aufgeführten r-Werte von amorphem Ge lassen dagegen keine Übereinstimmung mit den entsprechenden Abstandswerten des Ge-Gitters erkennen; selbst die Kantenlänge der Elementarzelle $a_W = 5{,}62$ Å, die charakteristische Größe des Raumgitters, zeichnet sich in Abb. 11 nicht als bevorzugter Abstandswert ab; dasselbe beobachtet man auch beim amorphen Si[6], As[3,13], Sb[4] und Se[5]. Wir können somit die Ergebnisse der Fourier-Analyse dahin zusammenfassen: „Im amorphen Ge finden wir besonders die Abstandswerte hervorgehoben wieder, die im zugehörigen Raumgitter das reguläre Tetraeder festlegen. Dieses Gitterbauelement ist im amorphen Ge praktisch erhalten geblieben. Die Kantenlänge der Elementarzelle tritt dagegen in keiner Weise in Erscheinung, d. h. im amorphen Ge liegt nicht mehr das Ge-Gitter vom Diamanttypus vor. Die normale Kristallstruktur des Ge ist verlorengegangen."

Zeichnet man mit Hendus[1], wie in Abb. 12 geschehen, die Kurve für die Lagewahrscheinlichkeit der Atome im flüssigen Ge, so zeigt sich, daß in der Flüssigkeit der Bereich der Nahordnung auf die erste Koordination, also auf Abstände $r < 3{,}0$ Å, beschränkt bleibt. Darüber hinaus ist nach Tab. 4 für diese Atomgruppierung ein vom kristallinen Zustand stark abweichender Abstands- und Atomzahlenwert vorhanden. Der Ordnungsgrad in der amorphen Phase ist also wesentlich größer als im geschmolzenen Ge; auch hinsichtlich der Abstands- und Atomzahlenwerte steht das feste amorphe Ge dem zugehörigen Raumgitter äußerst nahe.

V. Strukturmodell für das amorphe Germanium

Die Fourier-Analyse der Streukurve liefert zwei Bestimmungsstücke: Koordinationszahl und Atomabstand. Sie sagt dabei nichts aus, wie die Atome um das Zentralatom angeordnet sind. Auf Grund der praktischen Gleichheit von Atomabstand und Atomzahl für die erste und zweite Koordination im kristallinen und amorphen Ge liegt die Annahme nahe, daß die tetraedrische Atomgruppierung des Gitters in der amorphen Phase erhalten geblieben ist. Das Tetraeder dient somit auch für das amorphe Ge als Baustein. König[10] nimmt nun an, daß die einzelnen Tetraeder mit dem Zentralatom in ihrem Schwerpunkt wie die Moleküle eines kondensierten Dampfes völlig regellos durcheinanderliegen, so daß bei Röntgenbestrahlung die an den einzelnen Elementar-Tetraedern gebeugten Wellen keinerlei merkliche Phasenbeziehungen zueinander besitzen. Gegen diese Vorstellung spricht der bei Annäherung an den Streuwinkel $\vartheta = 0$ beobachtete steile Abfall der Intensitätskurve, ein charakteristisches Merkmal fester amorpher (glasartiger) und flüssiger Stoffe. Außerdem vermag die Vorstellung des regellos gelagerten „Tetraeder-Pulvers" das Auftreten der wohldefinier-

ten zweiten Koordination mit 12 Atomen[14] und die Atomabstände und Atomzahlen der höheren Koordinationen nicht zu erklären. Im amorphen Ge sind eben die Bereiche geordneter Atomverteilung größer, als sie das einzelne Tetraeder zu liefern vermag.

Hält man an dem Gedanken des Tetraeders als Baueinheit für das amorphe Ge fest, so hat man ihm zur Erklärung der verlangten kontinuierlichen Raumerfüllung noch die Forderung einer gegenseitigen Verkettung der Einzeltetraeder hinzuzufügen. Als Vorbild für eine solche Verkettung sei die von Zachariasen[15] geforderte und von Warren und Mitarb.[16] bestätigte Tetraederanordnung für das glasige

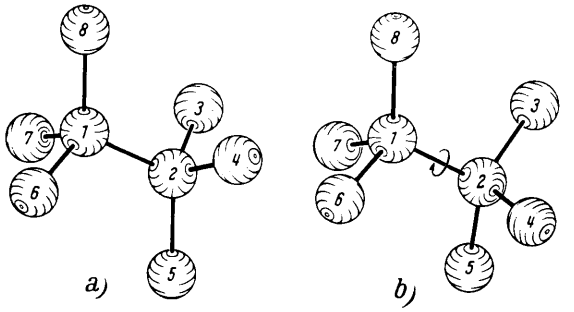


Abb. 13. Tetraederverkettung. a) in kristallinem Ge; b) in amorphem Ge.

SiO_2 genannt. Die Art der Verknüpfung der Elementar-Tetraeder muß allerdings beim Ge wegen der Gleichheit der beteiligten Atome eine andere sein. Es liegt nun nahe, für das amorphe Ge eine Tetraederverkettung[17] wie im zugehörigen Gitter anzunehmen; d. h. an jedes Eckatom des Zentral-Tetraeders ist ein neues Tetraeder angeschlossen mit dem Eckatom jeweils als seinem Schwerpunkt. Dreht man die beiden Tetraeder der Abb. 13a, wie in Abb. 13b geschehen, um die Verbindungslinie 1—2 als Achse gegeneinander, so werden die Atomabstände und Koordinationszahlen für die erste und zweite Sphäre nicht geändert. Darüber hinaus läßt sich leicht übersehen, daß bei Fortsetzung dieser Verkettung sehr rasch eine ungeordnete Atomverteilung eintritt. Eine solche gitterähnliche Verknüpfung der Tetraeder genügt den Ergebnissen der Fourier-Analyse, d. h. sie erklärt die Konstanz der Atomabstände und Atomzahlen für die erste und zweite Koordination, den Zustand der Nahordnung, das Fehlen der Kantenlänge der Elementarzelle und schließlich auch die geringere Dichte im amorphen Ge.

Beim Erhitzen der nichtkristallinen Ge-Schichten auf höhere Temperaturen erfolgt früher oder später eine gesetzmäßige Orientierung der Tetraeder, d. h. sie stellen sich in die nach den Symmetriegesetzen des Gitters allein möglichen Lagen ein. Hierbei geht das feste amorphe Ge in den zugehörigen kristallinen Zustand über. Gleichzeitig werden, wie die Strukturumwandlung amorph → kristallin im Geißler-Rohr zeigt, eingeschlossene Gase frei. Diese eingebauten Gase ermöglichen offenbar erst die Ausbildung und Existenz der amorphen Phase, indem sie sich in die freien Räume zwischen den einzelnen Bauelementen einlagern. Dadurch verhindern sie deren Orientierung und damit den Aufbau des normalen Gitters. So hat die amorphe Phase mit dem zugehörigen Gitter das Bauelement gemeinsam, und damit bleibt die im Gitter vorhandene Atomanordnung als Nahordnung auch im amorphen Zustand erhalten; beim Aufschmelzen dagegen geht auch dieser letzte Rest der Kristallstruktur verloren. Es stehen also die festen amorphen Stoffe hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaues nicht, wie man bisher annahm, ihren Schmelzen, sondern ihren Gittern nahe. Sie sind als die letzte Stufe auf dem Wege zum Gitter (Kristall) anzusehen.

Hrn. Prof. Dr. R. Glocker danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und deren stete Förderung; auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ihre apparative Unterstützung Dank gesagt.

[14] Bei Ausdehnung des Begriffes der Koordinationszahl auf das Tetraederpulver (Einzeltetraeder) hätte man die Atomzahlen:

I. Koordination:
$a_1 = 2{,}43$ Å, Zentralatom mit $Z_1 = 4$, Eckatom mit $Z_1 = 1$ } $\overline{Z}_1 = 1{,}6$

II. Koordination:
$a_2 = 3{,}97$ Å, Zentralatom mit $Z_2 = 0$, Eckatom mit $Z_2 = 3$ } $\overline{Z}_2 = 2{,}4$

zu erwarten. Danach wäre $\overline{Z_2}/\overline{Z_1} = 1{,}5$, man findet aber $\overline{Z_2}/\overline{Z_1} = 3$.

[15] W. H. Zachariasen, J. Amer. ceram. Soc. **54**, 3481 [1932].

[16] B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. Soc. **19**, 202 [1936]; B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **24**, 256 [1941].

[17] O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforschg. **4a**, 540 [1949].

Neutrale Ultrastrahlung von der Sonne

Von L. BIERMANN, O. HAXEL und A. SCHLÜTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 47—48 [1951]; eingegangen am 16. Dezember 1950)

Es wird gezeigt, daß bei der Beschleunigung geladener Teilchen in den äußeren Teilen der Sonnenatmosphäre durch Kerntreffer von auf die Sonne zurückfliegenden Partikeln Neutronen erzeugt werden können. Obwohl die Ausbeute (Zahl der die Sonne verlassenden Neutronen / Zahl der beschleunigten geladenen Teilchen) von der Ordnung 10^{-2} sein mag, kann der Effekt merklich sein, da auch geladene Teilchen einer Energie unterhalb der Abschneideenergie des Erdmagnetfeldes zur Neutronenproduktion beitragen.

Am 19. November 1949, 11 h WZ, wurde zum erstenmal ein solar bedingter Anstieg der Ultrastrahlung auch mit einem Neutronenzählrohr beobachtet, das kurz zuvor in Betrieb genommen war[1]. Hierbei ergab sich, daß die Neutronenintensität auf das $6^1/_2$-fache des Normalwertes anstieg, während die normale geladene Ultrastrahlung in Seehöhe nur bis zu 40% (je nach dem Beobachtungsort) anstieg. In Manchester, wo das Neutronenzählrohr stand, wurden mit einer normalen Koinzidenzanlage 12% Anstieg der geladenen Ultrastrahlung gemessen. Weitere Messungen in Seehöhe liegen von einer großen Anzahl von Stationen vor, die z. Tl. mit Zählrohrkoinzidenzanlagen, z. Tl. mit Ionisationskammern arbeiten. Am magnetischen Äquator in Huancayo (Peru) wurde an einer Ionisationskammer kein Effekt beobachtet (wie auch bei den entsprechenden früheren Ereignissen, 28. Februar 1942; 7. März 1942; 25. Juli 1946). Auf dem Climax Observatory (48° geomagnet. Breite) in 3500 m Seehöhe wurde mit einer Ionisationskammer (12 cm Pb + 16 cm Fe) eine Verdreifachung der Intensität beobachtet[2]. Aus dem Vergleich der relativen Intensitätsanstiege in Seehöhe und in 3500 m Höhe läßt sich schließen, daß der in den normalen Zählrohren und den Ionisationskammern gemessene Anstieg sehr wahrscheinlich durch die Mesonenkomponente verursacht war. Aus der beschriebenen Abhängigkeit von der geomagnetischen Breite folgt nach der Störmerschen Theorie, daß die Primärstrahlung pro Proton zwischen etwa $2 \cdot 10^9$ und $10 \cdot 10^9$ eV Energie gehabt haben muß.

Zur Deutung des sehr starken Anstiegs der Neutronenintensität in Seehöhe ist bisher nur die Vorstellung diskutiert worden, daß die ziemlich langsamen Primärteilchen von einigen 10^9 Volt Energie zur Neutronenkomponente in höherem Maße als zur Mesonenkomponente beitragen, so daß schließlich auf Seehöhe ein stärkerer relativer Anstieg der Neutronenkomponente im Vergleich zur Mesonenkomponente resultiert. Eine Stütze erfährt diese Auffassung durch die Beobachtung, daß die Intensität der Neutronenkomponente noch bei Sonnenuntergang mehr als das Doppelte des Normalwertes betrug und daß sie erst in einigen weiteren Stunden auf diesen zurückging.

Eine Schwierigkeit erwächst dieser Auffassung allerdings dadurch, daß man nach der Störmerschen Theorie am späteren Nachmittag keine geladenen Teilchen unter 10^{10} eV pro Proton von der Sonne erwarten würde, da diese alle auf die Vormittagsseite der Erde abgelenkt werden.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß nach dem heute am plausibelsten erscheinenden Bild von der Entstehung der solaren Ultrastrahlung die gleichzeitige Entstehung einer neutralen Komponente zu erwarten wäre, deren Intensität bei solaren Effekten u. U. zur direkten Beobachtbarkeit ausreichen sollte. Es wäre dann möglich, wenigstens einen Teil des am 19. November 1949 beobachteten Anstiegs der neutralen Ultrastrahlung auf eine neutrale Emission von der Sonne zurückzuführen.

Nach dem erwähnten Bild entstehen über aktiven Fleckengruppen im Zusammenhang mit chromosphärischen Eruptionen induzierte elektrische Felder, die, wenn bestimmte, hier nicht zur Diskussion stehende Bedingungen erfüllt sind, zur Beschleunigung aller geladenen Teilchen in bestimmten Bereichen auf Ultrastrahlungsenergie führen. Es ist aber sehr wahr-

[1] N. Adams, Philos. Mag. **41**, 503 [1950]; N. Adams u. H. Braddick, Philos. Mag. **41**, 505 [1950].

[2] S. E. Forbush, T. B. Stinchcomb u. M. Schein, Physic. Rev. **79**, 501 [1950].

scheinlich, daß ein großer Teil dieser Partikel die Sonne nicht verlassen kann, da die Magnetfelder dies verhindern. Diese Partikel fallen ungefähr entlang den magnetischen Feldlinien auf die Sonne zurück, und es besteht eine merkliche Wahrscheinlichkeit, daß sie durch Kerntreffer Neutronen erzeugen, die dann z. Tl. die Sonne verlassen und hinreichend schnell sind, um vor ihrem radioaktiven Zerfall die Erde zu erreichen. Auf diese Art kommt ein viel größerer Energiebereich der auf der Sonne beschleunigten Teilchen zur Geltung. Protonen einer Energie von $\gtrapprox 10^8$ eV können Neutronen der Energie $\approx 10^7$ eV erzeugen (wie gleich näher betrachtet werden wird), deren Geschwindigkeit noch groß genug ist, um vor dem Zerfall zu einem erheblichen Bruchteil zur Erde zu gelangen. Während also zur Mesonenkomponente auf der Erde nur die relativ seltenen geladenen Teilchen mit mehr als $2 \cdot 10^9$ eV Energie beitragen, wird die Neutronenkomponente bereits von auf der Sonne nur auf $\gtrapprox 10^8$ eV beschleunigten Teilchen affiziert.

Wir betrachten nun die Prozesse im einzelnen. Ein Proton oder α-Teilchen von größenordnungsmäßig 10^8 bis 10^9 eV Energie hat eine freie Weglänge gegen Kernzusammenstöße, die etwa 100 g/cm² entspricht[3]. Über der mittleren Photosphäre der Sonne liegen knapp 10^1 g/cm², in welche die Teilchen oft ziemlich flach eindringen. Man wird daher annehmen dürfen, daß diese Teilchen innerhalb oder dicht unter der Photosphäre einen Kern treffen. Hierbei entsteht mit Wahrscheinlichkeit ein schnelles Teilchen (Proton oder Neutron) etwa derselben Richtung, das, wenn es ein Neutron ist, nur durch Streuung nach außen gelangen kann, während der restliche Kern im allgemeinen einen Teil seiner Nukleonen abdampfen wird. Diese letzteren haben Energien von der Ordnung 10^7 eV und einigermaßen isotrope Richtungsverteilung, und die Neutronen unter ihnen können nun zu einem merklichen Teil (von der Ordnung 10^{-1}) die Sonne verlassen. Insgesamt wird man schätzen dürfen, daß größenordnungsmäßig 10^{-2} der primären geladenen Teilchen mit Energien oberhalb von 10^8 eV zur Entstehung eines Neutrons von $\gtrapprox 10^7$ eV führen, welches die Sonne verläßt. Die geladenen Teilchen, die ursprünglich unter 10^8 eV Energie bekommen haben, werden im allgemeinen nur durch Ionisationsverluste zur Ruhe kommen.

Berücksichtigt man, daß die Zahl der bei dem Primärprozeß entstehenden geladenen schnellen Teilchen mit Energien $\geq 10^8$ eV um mehrere Zehnerpotenzen größer sein wird als diejenige der Teilchen mit Energien $\geq 2 \cdot 10^9$ eV, so ergibt sich, daß bei einem Effekt von der Art des am 19. November 1949 beobachteten größenordnungsmäßig ebensoviele oder gar mehr Neutronen mit $\geq 10^7$ eV als geladene Teilchen mit $> 2 \cdot 10^9$ eV die Sonne verlassen und im Gegensatz zu den geladenen Teilchen gleicher Energie die Erdatmosphäre erreichen sollten.

Ferner wäre es denkbar, daß oft primäre Neutronen von der Sonne zur Erde kommen, wenn die begleitende geladene Primärstrahlung zu geringe Energie besitzt, um auf der Erdoberfläche überhaupt bemerkbar zu sein.

Im Falle künftiger solarer Effekte würden Beobachtungen mit Neutronenzählrohren am Äquator die Frage entscheiden. Jeder dort beobachtete Anstieg der Neutronenintensität, der nicht von einem Anstieg der Allgemein-Intensität begleitet ist, kann nur von direkt von der Sonne gekommenen Neutronen herrühren.

[3] Da wir uns in dieser Note nur für die Größenordnung des Effekts interessieren, braucht die Tatsache, daß die Materie zu etwa 50% aus Wasserstoff bestehen dürfte, nicht berücksichtigt zu werden. Aus dem gleichen Grunde ist hier die Diffusionstheorie der Protonen und der Neutronen nicht explizit durchgeführt worden.

Einige Bemerkungen zu der Theorie von Weizsäcker über die Entwicklung der Riesensterne

Von HANS-JOST BINGE *

(Z. Naturforschg. 6a, 49–53 [1951]; eingegangen am 10. Januar 1951)

C. F. v. Weizsäcker hat die Vermutung geäußert, daß die Kontraktion, welche nach dem Verlassen der Hauptreihe eintritt, bei Sternen hinreichender Masse so viel Energie freimacht, daß durch Strahlungsdruck eine sehr ausgedehnte Photosphäre entsteht und der Stern für lange Zeit als Roter Riese existiert.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Energie, welche beim Übergang eines Sterns in den Zustand eines Neutronentropfens frei wird, grob abgeschätzt und daraus die Lebensdauer der Roten Riesen größenordnungsmäßig abgeleitet.

Sodann wird die Stellung der Roten Riesen in offenen Sternhaufen und gewissen Arten von Doppelsternsystemen untersucht und gezeigt, daß sich diese am besten erklären läßt, wenn man annimmt, daß die Roten Riesen alt sind.

Zum Schluß werden die Typen von Veränderlichkeit diskutiert, welche bei Roten Riesen und intermediären Zwergen auftreten. Dabei wird eine volle Analogie zwischen beiden festgestellt.

Durch die Untersuchungen von v. Weizsäcker über die Entwicklung der Sternsysteme und die daraus abgeleiteten Alterskriterien für Sterne ist es nahegelegt worden, daß es sich bei den Roten Riesen um ziemlich alte und nicht, wie früher angenommen, um die jüngsten Sterne handelt[1]. Daraus ergab sich, daß ihr innerer Aufbau von dem eines Hauptreihensterns wesentlich verschieden sein muß. Ferner zeigte Jordan[2], daß bei einem Stern von einer Masse $M \geqq 1{,}44\, M_\odot$ — diese Ungleichung ist für Rote Riesen erfüllt — nach Verlassen der Hauptreihe eine Kontraktion bis zur Dichte der Atomkerne einsetzen muß.

Nun ist die potentielle Gravitationsenergie einer homogenen Kugel von der Masse M und der Dichte ϱ

$$E_{\text{pot}} = -\frac{3}{5}\frac{f M^2}{R} = -\frac{3}{5} f M^{5/3} \sqrt[3]{\frac{4\pi\varrho}{3}}\,.$$

Bei einer Kerndichte von $6{,}6 \cdot 10^{13}$ ergäbe sich für $M = M_\odot = 2 \cdot 10^{33}$ g.

$$\frac{|E_{\text{pot}}|}{M} = \frac{3}{5} f M^{2/3} \sqrt[3]{\frac{4\pi\varrho}{3}} = 4{,}1478 \cdot 10^{19}\ \text{erg/g} \approx c^2/20.$$

Da nun die Masse eines Roten Riesen meistens größer als $2{,}8\, M_\odot$ ist, so ergibt sich $\frac{|E_{\text{pot}}|}{M} \gtrapprox c^2/10$, d. h. die Kontraktion ist mindestens 14-mal ergiebiger als der Bethe-Prozeß. Ein Stern dieser Art hat nun eine Leuchtkraft von etwa 70 Sonnen und könnte also mehr als 40 Milliarden Jahre strahlen. Bei mehr als 20 Sonnenmassen und einer Leuchtkraft von 10000 Sonnen ergibt sich eine Lebensdauer von etwa 7 Milliarden Jahren.

Die äußeren Teile des kontrahierenden Sterns, dessen Kern infolge der Verkleinerung seiner Oberfläche immer heißer wird, werden durch Strahlungsdruck zu einer gewaltigen Hülle aufgebläht. Wenn diese Hülle für alles Licht, welches kurzwelliger als das infrarote ist, optisch dick ist, so wird der Stern uns das Bild eines Roten Riesen darbieten.

Es ist nun die Frage, wie die anderen Eigenschaften der Roten Riesen — v. Weizsäcker benutzt als Alterskriterien die schwache Rotation und das Vorkommen in der Population II — zu diesem Modell passen.

Da frühe Hauptreihensterne ihren Wasserstoff in rd. 10^8 Jahren verbraucht haben, aber andrerseits die Spiralnebel für ihre Entwicklung einen Zeitraum gebraucht haben dürften, der nur wenig kleiner als das Weltalter ($5 \cdot 10^9$ Jahre) ist, so muß innerhalb der offenen Sternhaufen, welche zur Population I gehören, ein Aussterben der O- und B-Riesen (vom oberen Ende der Hauptreihe) und ein Anwachsen der Zahl

[1] C. F. v. Weizsäcker, Z. Astrophysik 24, 204 [1947].

* Hamburg 24, Graumannsweg 59.

[2] P. Jordan, Die Herkunft der Sterne, S. 41 ff.

Rote Riesen in Haufen	Spektrum der hellsten Haufensterne
keine	O, B bis (A)
vereinzelte	(O), B bis (A)
wenige	(B), A bis (F)
verhältnismäßig viele	A
sehr viele	(A)

Tab. 1.

der Roten und Gelben Riesen zu beobachten sein. Tatsächlich beobachtet man beim Übergang von Haufen ohne Rote Riesen zu solchen mit zahlreichen Roten Riesen ein Verschwinden der hellen O- und B-Sterne[3], wie Tab. 1 zeigt.

An Hand dieser Beobachtungen ist es also wahrscheinlich, daß ein B-Stern der Hauptreihe, nachdem er in verhältnismäßig kurzer Zeit seinen Wasserstoff verbraucht hat, in den Zustand eines Roten Riesen übergeht.

Gegen diese Ansicht könnte man nun einwenden, daß es ebenso gut umgekehrt sein könnte und das Stadium eines Roten Riesen vor dem Stadium eines B-Sterns käme statt nach diesem. Dieser Einwand wird aber durch die Existenz der sog. ungleichartigen Doppelsterne, auf welche besonders Himpel[4] hingewiesen hat, widerlegt. Es gibt nämlich neben Doppelsternen aus zwei Hauptreihensternen oder aus zwei Roten Riesen oder aus einem Hauptreihenstern und einem Roten Riesen auch solche aus einem Roten Riesen und einem Weißen Zwerg. Die bekanntesten Doppelsterne dieser Art sind α Scorpii und die beiden Mirasterne o Ceti und R Aquarii.

Ferner gibt es unter den wiederkehrenden Novae Doppelsterne, in denen der explosive O- bzw. B-Stern mit einem Roten Riesen bzw. Überriesen zusammen steht. Die bekanntesten Doppelsterne dieser Art sind T Cor. bor. und Z And. Nun läßt sich über die Novae und ihre Verwandten (U Gem.- und Z Cam.-Sterne) mit einiger Sicherheit sagen, daß diese Sterne in ihrem Ruhezustand zwischen der Hauptreihe und den Weißen Zwergen stehen[5]. Dabei ist nach Miczaika[6] die Entwicklung vermutlich folgende:

Hauptreihe → Novae → U Gem. → Z Cam. →
→ stabiler Weißer Zwerg.

Es ist aber anzunehmen, daß bei diesen Doppelsternen, genau so wie bei allen andern, beide Komponenten den gleichen Ursprung gehabt haben und folglich gleich alt sind. Nehmen wir einmal an, daß die Roten Riesen die jüngsten Sterne wären, so müßte auch der begleitende Weiße Zwerg entsprechend jung sein. Da nun aber die blauen Sterne der Hauptreihe wegen ihres gewaltigen Wasserstoffverbrauchs jung sein müssen, so wäre — unter der Voraussetzung gleichen Ausgangsmaterials für alle Sterne — anzunehmen, daß bei Sternen wie α Scorpii B und o Ceti B oder den explosiven Komponenten von T Cor. bor. und Z And. eine chemische Zusammensetzung vorläge, welche etwa der von Unsöld[7] ermittelten Zusammensetzung des Hauptreihensterns τ Scorpii entsprechen würde, daß sie also viel Wasserstoff enthielten. Himpel[8] nahm daher an, daß diese Art Sterne durch Kohlenstoff- und Stickstoffmangel zu Weißen Zwergen geworden seien und daß Nova-Ausbrüche bei ihnen mit dem Aufbau der Elemente und dem Einsetzen des Bethe-Weizsäcker-Prozesses im Sinne der Eddingtonschen Nova Hypothese[9] zusammenhingen.

Diese immerhin beachtliche Möglichkeit scheint aber nicht realisiert zu sein, da nach Marshak[10] alle Weißen Zwerge an Wasserstoffmangel leiden und somit alt sind. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die ungleichartigen Doppelsterne ebenfalls als alte Systeme zu betrachten. Damit wird aber auch die Frage nach dem Alter der Roten Riesen dahin beantwortet, daß diese älter sind als die frühen B- und O-Sterne der Hauptreihe. Es ist also auch die Frage nach der Herkunft der Roten Riesen in den offenen Sternhaufen eindeutig beantwortet.

Das Verschwinden der hellen und heißen O- und B-Sterne in Haufen mit vielen Roten Riesen bedeutet nichts anderes als die Umwandlung dieser Sterne in Rote Riesen, und demnach sind die Haufen mit vielen Roten Riesen wirklich älter als die Haufen mit frühen Hauptreihensternen.

Da die M-Komponenten der beiden ungleichartigen

[3] Ausführlicher bei W. Becker, Sterne und Sternsysteme, Th. Steinkopff, Dresden 1950, S. 154f.

[4] K. Himpel, Z. Naturforschg. **1**, 417 [1946]; Urania, **11**, 313 [1948]; Probleme der Entwicklung im Universum, C. Schwab, Stuttgart 1948, S. 90.

[5] Vgl. u. a. K. Himpel, Probleme der Entwicklung im Universum, S. 66, Abb. 7; Sternenwelt **2**, 63 [1950] (Referat über Gasnebel und Neue Sterne, russisch); H. U. Sandig, Sternenwelt **2**, 158 [1950].

[6] G. Miczaika, Z. Naturforschg. **2a**, 219 [1947].

[7] A. Unsöld, Z. Astrophysik **23**, 75 [1943]; Z. Astrophysik **24**, 278 [1947].

[8] K. Himpel, Scientia [Milano] **38**, 51 [1944]; Probleme der Entwicklung im Universum, S. 90.

[9] A. S. Eddington, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **99**, 595 [1939].

[10] R. E. Marshak, Astrophysic. J. **92**, 321 [1940].

Doppelsterne R Aquarii und o Ceti Mira-Sterne sind, so müssen die Mira-Sterne ebenfalls nach dem v. Weizsäcker-Jordan schen Modell aufgebaut sein. Das bedeutet aber doch, daß ihre eigentlichen Sternkörper den Weißen Zwergen ähnliche überdichte Sterne sind, welche von einer ausgedehnten Hülle umgeben sind.

Andrerseits zeigen aber gewisse Sterne unterhalb der Hauptreihe ebenfalls charakteristische Typen von Veränderlichkeit. Wie oben ausgeführt, sind die Novae sowie die U Gem.- und Z Cam.-Sterne solche Sterne.

Wenn also beide Gruppen von Veränderlichen im Grunde genommen den gleichen innersten Aufbau besitzen, so muß sich dies auch in gewissen verwandtschaftlichen Zügen offenbaren.

Das Charakteristikum der U Gem.- und Z Cam.-Sterne ebenso wie das der Novae besteht darin, daß der Lichtwechsel dieser Sterne aus diskreten Ausbrüchen besteht, die durch explosive Vorgänge im Sterninnern hervorgerufen sind. Demgegenüber scheint es sich bei dem Mira-Lichtwechsel um eine gleichmäßige Pulsation des Sternes zu handeln. Aber nehmen wir nun einmal an, daß ein U Gem.-Stern, dessen „Periode" etwa 340 Tage beträgt (UV Persei) in eine optisch dicke Hülle vom Durchmesser der Erdbahn eingebettet sei, dann würde die Energie des Ausbruchs zunächst von der Hülle absorbiert werden. Die Folge wäre dann ein Steigen der Temperatur und ein gleichzeitiges Expandieren der Hülle. Dieser Vorgang würde sich aber erst durch die ganze Hülle gewissermaßen hindurchfressen müssen und daher von außen viel langsamer in Erscheinung treten als bei einem „echten" Weißen Zwerg ohne Hülle.

Da nun nach v. Weizsäcker ein Roter Riese aus einem massereicheren Stern entstanden ist als ein normaler Weißer Zwerg, so ist es evident, daß bei einer U Gem.-ähnlichen Veränderlichkeit des Riesen die bei einem Ausbruch freiwerdende Energie beträchtlich größer ist als bei einem U Gem.-Stern und daher ohne Schwierigkeit den Mira-Lichtwechsel unterhalten kann.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei dieser Annahme die U Gem.- und die Mira-Sterne Parallelerscheinungen sind und daß kein U Gem.-Stern ein Mira-Stern werden kann.

[11] Näheres bei H. Ludendorff, Handbuch der Astrophysik, Band VI, S. 113 ff., S. 159, S. 244. Springer, Berlin 1928.

[12] G. Miczaika, Himmelswelt **55**, 65 [1948].

[13] G. Miczaika, Z. Naturforschg. **2a**, 600 [1947].

Es ist nun interessant, daß es tatsächlich Mira-Sterne gibt, deren Lichtkurve erstaunliche Ähnlichkeit mit denen der U Gem.-Sterne besitzen. Diese Sterne sind die Mira-Sterne mit den längsten Perioden und dem rotesten Licht[11]. Je kürzer nun die Periode wird, desto mehr rücken die Ausbrüche aneinander, so daß zuletzt ein kontinuierlicher, sinusartiger Verlauf der Lichtkurve übrig bleibt. In diesem Fall tritt der nächste Ausbruch schon in Erscheinung, wenn der vorhergehende noch nicht abgeklungen ist, so daß die Amplitude des Lichtwechsels immer geringer wird und schließlich der Stern im konstanten Lichte leuchtet.

Bei den Mira-Sternen der Sonnenumgebung besteht nun nicht nur zwischen Form der Lichtkurve und Periodenlänge eine Beziehung, welche mit diesem Bilde übereinstimmt, sondern es zeigt sich, daß auch der Bewegungszustand der Mira-Sterne mit kurzer Periode in bezug auf das Milchstraßensystem ein ganz anderer ist als der der mit extrem langen Perioden und novaartigen Lichtkurven. Die Mira-Sterne mit sinusförmigem Lichtwechsel und kurzer Periode besitzen nämlich hohe Geschwindigkeit gegenüber der Gesamtheit der sonnennahen Sterne, während die Bewegung der U Gem.-artigen Mira-Sterne mit langer Periode im wesentlichen der Bewegung der sonnennahen Sterne entspricht[12]. Da die schnellbewegten Sterne in ihrer Gesamtheit (alle Sternarten zusammengenommen) ein Russell-Diagramm ergeben, welches der Population II entspricht, muß angenommen werden, daß die kurzperiodischen Mira-Sterne zur Population II gehören[13]. Andrerseits gehören die langperiodischen Mira-Sterne mit U Gem.-artigen Lichtkurven wegen ihrer geringen Abweichungen vom mittleren Bewegungszustand der Sonnen-Umgebung zur Population I.

Daraus folgt nach v. Weizsäcker, daß die Mira-Sterne mit kurzer Periode und sinusförmiger Lichtkurve erheblich älter sind als die langperiodischen mit novaartiger Lichtkurve. Aus diesen Erwägungen kann man folgende Rückschlüsse ziehen: die jüngsten Mira-Sterne sind die rotesten mit langen Perioden und novaartigem Lichtwechsel. Verlängert man diese Entwicklung weiter rückwärts, so müßte man zu Körpern kommen, bei denen immer katastrophalere Lichtschwankungen in immer längeren Intervallen stattfinden, d. h. zu einer Art Nova. Dieses hypothetische novaartige Vorstadium wäre wahrscheinlich der Übergang von den O- und B-Sternen der Hauptreihe zu den Roten Riesen. In diesem Stadium würde dann die Bildung der ausgedehnten Hülle vor sich

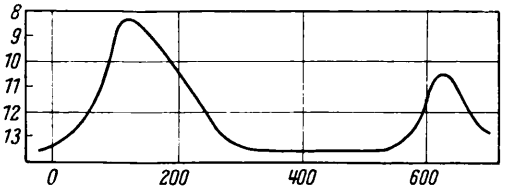


Abb. 1. Lichtkurve des Mira-Sterns Y Velorum — Periode 437 Tage —. Die Kurve erinnert mit ihrem langen konstanten Minimum an die einer wiederkehrenden Nova oder eines U Gem.-Sterns. (Aus Handbuch der Astrophysik, Bd. VI.)

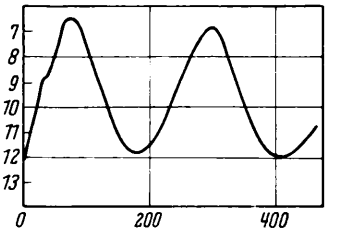


Abb. 2. Lichtkurve des Mira-Sterns R Bootis — Periode 223 Tage —. Typischer Fall eines kurzperiodischen Mira-Sterns mit sinusartiger Lichtkurve und guter Resonanz. (Aus Handbuch der Astrophysik, Bd. VI.)

gehen, welche später den Kern des Roten Riesen wie eine Art Attrappe umgibt.

Die Energie, welche während dieser Katastrophenzeit ausgestrahlt wird, wird durch die Bildung des dichten Kerns geliefert. Dagegen wird die Strahlung des nachherigen Roten Riesen durch das allmähliche Niedersinken der Hülle auf den Kern erzeugt. Bei diesem sekundären Vorgang zieht sich der Stern zusammen und, weil dabei die Ausstrahlung konstant bleibt, aber die Oberfläche kleiner wird, wird der anfangs tiefrote Riesenstern außen wieder heißer und geht so in einen Gelben Riesen über.

Dabei nimmt die mittlere Dichte des Sterns zu und, da das Quadrat der Periode eines pulsierenden Sterns umgekehrt proportional seiner mittleren Dichte ist, so nimmt die Periode ab. Man kann also durch den oben skizzierten Entwicklungsvorgang den Zusammenhang zwischen Periodenlänge und Farbe einerseits und der Zugehörigkeit zur Population I oder II andrerseits auf Grund des v. Weizsäckerschen Modells der Roten Riesen erklären.

Wenn die Pulsation nicht mehr aus einzelnen U Gem.-artigen Stößen besteht, sondern gleichmäßiger wird, muß zwischen den Kern-Eruptionen und den Hüllenschwingungen Resonanz bestehen, wenn die Hülle „sauber" mitschwingen soll. Da diese Bedingung nur selten über die ganze Lebensdauer des Riesen erhalten bleibt, so tritt häufig der Fall „unsauberer" Resonanz ein, die sich in einer unregelmäßigen Veränderlichkeit zeigt (Jordan[14]). Dieses Phänomen tritt bei den γ-Kurven gewisser Mira-Sterne, bei den RV Tauri- und den μ Ceph.-Sternen auf. Wenn gar keine Resonanz mehr besteht, wird der Stern äußerlich konstant.

In Analogie zu dem obigen Schema von Miczaika ist also im Falle der Roten Riesen zu setzen:

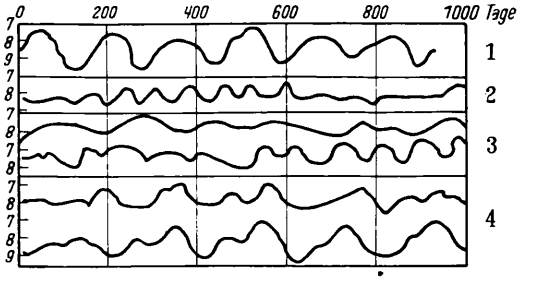


Abb. 3a. Lichtkurven von Roten Riesen mit halbregelmäßigem Lichtwechsel. X Monocerotis, V Ursae minoris, AF Cygni, Z Ursae majoris. (Aus L. Campbell u. L. Jacchia, „The Story of Variable Stars", Harvard Books of Astronomy.)

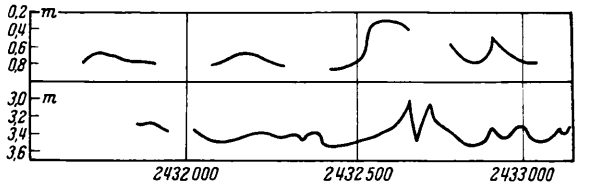


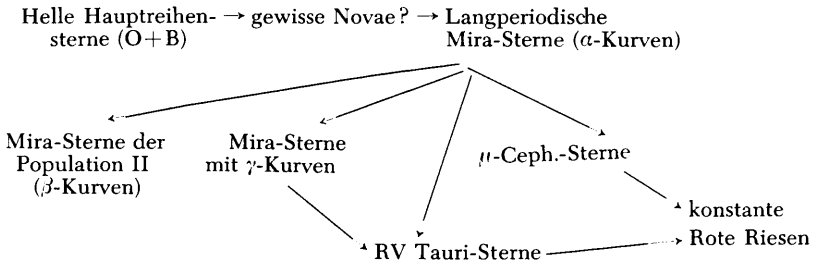
Abb. 3b. Lichtkurven von Roten Riesen mit unregelmäßigem Lichtwechsel. α Orionis, α Herculis. (Aus W. Gliese, „Helligkeitsschätzungen veränderlicher Sterne ohne Hilfsmittel".[Die Sterne, 26. Jahrg., Heft 1—3, S. 24].)

Zu Abb. 3a und 3b. Die Ähnlichkeit mit dem Lichtwechsel der Z Cam.-Sterne ist unverkennbar.

Abb. 4. Lichtkurve von Z Camelopardalis. Der Vergleich mit Abb. 3a und 3b zeigt die große Ähnlichkeit eines gestörten U Gem.-Lichtwechsels mit der Veränderlichkeit der halbregelmäßigen und unregelmäßigen Roten Riesen. (Aus Handbuch der Astrophysik, Bd. VII.)

In Analogie zu dem obigen Schema von Miczaika ist also im Falle der Roten Riesen zu setzen:

[14] P. Jordan, Die Herkunft der Sterne, S. 55. Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1947.



Daß die μ Ceph.- und RV Tauri-Sterne eine Stellung in der Entwicklung der Roten Riesen haben, der bei der Entwicklung der Weißen Zwerge das Z Cam.-Stadium entspricht, ist durch die auffallende Ähnlichkeit der Lichtkurven dieser Riesen mit denen der Z Cam.-Sterne wahrscheinlich gemacht.

Im vorstehenden wurde gezeigt, daß man mit Hilfe der v. Weizsäckerschen Annahme über die Konstitution und Entwicklung der Roten Riesen interessante Einblicke in die Stellung dieser Sterne innerhalb von Sternsystemen, wie Doppelsternen, Sternhaufen und dem Milchstraßensystem, gewinnen kann.

Außerdem wurde gezeigt, daß sich das Auftreten und die Entwicklung der Mira-Sterne zwanglos in das v. Weizsäckersche Bild der „als Rote Riesen getarnten Weißen Zwerge" einfügen lassen. Dieses Bild, welches v. Weizsäcker einzig und allein auf Grund seiner morphologischen Entwicklungskriterien (Kugelgestalt und schwache Rotation) und des Vorkommens in der Population II abgeleitet hat, hat sich also als Arbeitshypothese zur Erklärung der bei den Roten Riesen beobachteten Erscheinungen gut bewährt.

NOTIZEN

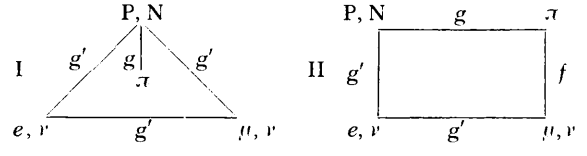
Zum Kopplungsschema der Mesonen

Von Walter Thirring

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

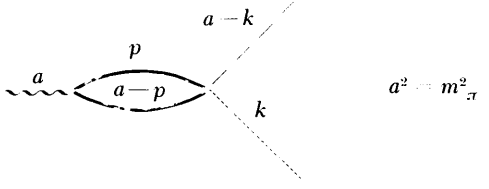
(Z. Naturforschg. **6 a**, 53—54 [1951]; eingeg. am 18. Januar 1951)

Bei dem Versuch, das μ-Meson in die Theorie einzubauen, sind folgende zwei Kopplungsschemata diskutiert worden*:



In Schema I lassen sich die drei Prozesse β-Zerfall, μ-Zerfall und μ-Einfang durch eine Kopplungskonstante g' beschreiben. Dies scheint eine gleiche Wechselwirkung aller Fermi-Teilchen untereinander anzudeuten analog der gleichen Kopplungskonstanten aller Teilchen mit dem elektrischen Feld, so daß g' dieselbe fundamentale Bedeutung wie e beizumessen wäre. In Schema II gelingt es, die zwei Kopplungskonstanten g und f den drei Phänomenen, μ-Einfang, Kernkräfte und π-μ-Zerfall, widerspruchsfrei anzupassen. Über letzteren Prozeß konnten bisher wegen Divergenzschwierigkeiten aus Schema I keine Auskünfte erhalten werden. Es soll hier kurz gezeigt werden, daß das aus Schema I folgende Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von π-μ- und π-Elektron-Zerfall unabhängig von der Behandlungsweise divergenter Ausdrücke ist und leider zu Ungunsten des befriedigenderen Schemas I spricht.

Nach Schema I würde das π-Meson über ein virtuelles Nukleonenpaar in μ-Meson und Neutrino oder Elektron und Neutrino zerfallen. Der Graph für den Prozeß sieht folgendermaßen aus:

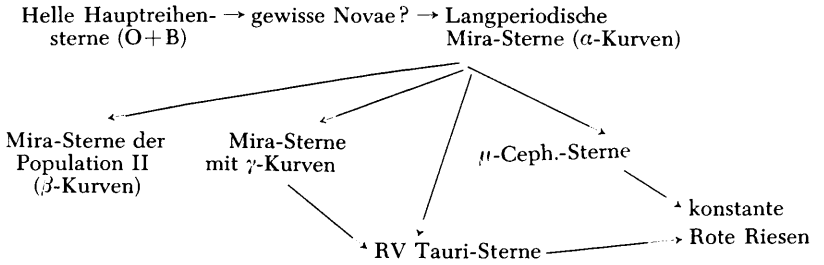


(Wellenlinie π-Meson, volle Linien Nukleonen, gestrichelte Linie μ-Meson, punktierte Linie Neutrino. Die entsprechenden Energie-Impuls-Vektoren wurden über den Linien eingetragen.) Nach den bekannten Feynmannschen Regeln für die Berechnung der Elemente der S-Matrix läßt sich der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit sofort als Integral im Impulsraum hinschreiben:

$$(\underline{p} = \underline{p}_\mu \gamma'' \ldots)$$

$$\frac{1}{\tau_\mu} \frac{g^2 g'^2}{(2\pi)^2 2 m_\pi} \left[\int \frac{\mathrm{d}p}{(2\pi)^4} \operatorname{Sp} [\underline{p} - M]^{-1} [\underline{p} - \underline{a} - M]^{-1} \right]^2 \cdot \int \mathrm{d}k \, \delta(k^2) \, \delta[(a-k)^2 - m_\mu^2] \operatorname{Sp} (\underline{a} - \underline{k} + m_\mu) \underline{k} \, .$$

* Siehe H. Yukawa, Rev. mod. Physics **21**, 474 [1949], wo sich weitere Literaturangaben finden.



Daß die μ Ceph.- und RV Tauri-Sterne eine Stellung in der Entwicklung der Roten Riesen haben, der bei der Entwicklung der Weißen Zwerge das Z Cam.-Stadium entspricht, ist durch die auffallende Ähnlichkeit der Lichtkurven dieser Riesen mit denen der Z Cam.-Sterne wahrscheinlich gemacht.

Im vorstehenden wurde gezeigt, daß man mit Hilfe der v. Weizsäckerschen Annahme über die Konstitution und Entwicklung der Roten Riesen interessante Einblicke in die Stellung dieser Sterne innerhalb von Sternsystemen, wie Doppelsternen, Sternhaufen und dem Milchstraßensystem, gewinnen kann.

Außerdem wurde gezeigt, daß sich das Auftreten und die Entwicklung der Mira-Sterne zwanglos in das v. Weizsäckersche Bild der „als Rote Riesen getarnten Weißen Zwerge" einfügen lassen. Dieses Bild, welches v. Weizsäcker einzig und allein auf Grund seiner morphologischen Entwicklungskriterien (Kugelgestalt und schwache Rotation) und des Vorkommens in der Population II abgeleitet hat, hat sich also als Arbeitshypothese zur Erklärung der bei den Roten Riesen beobachteten Erscheinungen gut bewährt.

NOTIZEN

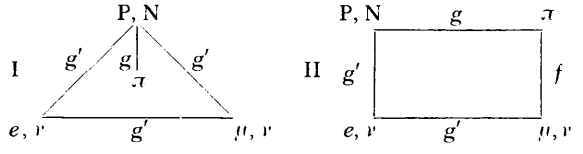
Zum Kopplungsschema der Mesonen

Von Walter Thirring

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

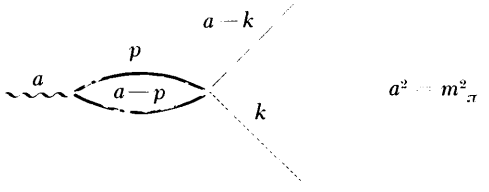
(Z. Naturforschg. **6a**, 53—54 [1951]; eingeg. am 18. Januar 1951)

Bei dem Versuch, das μ-Meson in die Theorie einzubauen, sind folgende zwei Kopplungsschemata diskutiert worden*:



In Schema I lassen sich die drei Prozesse β-Zerfall, μ-Zerfall und μ-Einfang durch eine Kopplungskonstante g' beschreiben. Dies scheint eine gleiche Wechselwirkung aller Fermi-Teilchen untereinander anzudeuten analog der gleichen Kopplungskonstanten aller Teilchen mit dem elektrischen Feld, so daß g' dieselbe fundamentale Bedeutung wie e beizumessen wäre. In Schema II gelingt es, die zwei Kopplungskonstanten g und f den drei Phänomenen, μ-Einfang, Kernkräfte und π-μ-Zerfall, widerspruchsfrei anzupassen. Über letzteren Prozeß konnten bisher wegen Divergenzschwierigkeiten aus Schema I keine Auskünfte erhalten werden. Es soll hier kurz gezeigt werden, daß das aus Schema I folgende Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von π-μ- und π-Elektron-Zerfall unabhängig von der Behandlungsweise divergenter Ausdrücke ist und leider zu Ungunsten des befriedigenderen Schemas I spricht.

Nach Schema I würde das π-Meson über ein virtuelles Nukleonenpaar in μ-Meson und Neutrino oder Elektron und Neutrino zerfallen. Der Graph für den Prozeß sieht folgendermaßen aus:



(Wellenlinie π-Meson, volle Linien Nukleonen, gestrichelte Linie μ-Meson, punktierte Linie Neutrino. Die entsprechenden Energie-Impuls-Vektoren wurden über den Linien eingetragen.) Nach den bekannten Feynmannschen Regeln für die Berechnung der Elemente der S-Matrix läßt sich der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit sofort als Integral im Impulsraum hinschreiben:

$$(\underline{p} = \underline{p}_\mu \gamma'' \ldots)$$

$$\frac{1}{\tau_\mu} \frac{g^2 g'^2}{(2\pi)^2 2 m_\pi} \left[\int \frac{dp}{(2\pi)^4} \mathrm{Sp}\,[\underline{p} - M]^{-1} [\underline{p} - \underline{a} - M]^{-1} \right]^2 \cdot \int dk\, \delta(k^2)\, \delta\left((a-k)^2 - m_\mu^2\right) \mathrm{Sp}\,(\underline{a} - \underline{k} + m_\mu)\, \underline{k}\,.$$

* Siehe H. Yukawa, Rev. mod. Physics **21**, 474 [1949], wo sich weitere Literaturangaben finden.

Das divergente Integral über dp ist als invariante Größe offenbar eine Funktion von $a^2 = m^2$ allein; wir nennen sie h. Wir haben hier skalare Kopplung angenommen, aber das Resultat wäre dasselbe für pseudoskalare Kopplung. Die Terme $i\gamma_5$ würden sich im zweiten Integral aufheben, und h fällt im Verhältnis ohnehin heraus. Spur und Integral über dk lassen sich leicht berechnen und ergeben

$$\frac{1}{\tau_\mu} = m_\pi \frac{g^2 g'^2}{8\pi} h^2(m_\pi) \left(\frac{m^2_\pi - m^2_\mu}{m^2_\pi} \right)^2 .$$

Wesentlich ist hier, daß die Masse des μ-Mesons nicht im divergenten Ausdruck h enthalten ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Zerfall in ein Elektron erhält man, indem man in obigen Ausdruck die Masse des Elektrons einsetzt. Nach Schema I folgt also für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von μ- und Elektron-Zerfall

$$\frac{1/\tau_\mu}{1/\tau_e} = \left(\frac{m^2_\pi - m^2_\mu}{m^2_\pi - m^2_e} \right)^2 \sim 1 \quad 10 ,$$

während in Wirklichkeit das Verhältnis wohl größer als das Reziproke dieses Wertes sein dürfte. Um Schema I zu retten, müßte man entweder Auswahlregeln erfinden, etwa dadurch, daß man der Wellenfunktion des μ-Mesons und der des Elektrons verschiedenen Spiegelungscharakter zuschreibt, oder man müßte eine zusätzliche direkte π-μ-Kopplung einführen. Beides würde jedoch die Symmetrie zwischen den Fermi-Teilchen, den ursprünglichen Vorzug des Schemas I, zerstören.

Anm. b. d. Korr.: Es wurde vom Verf. erst nachträglich bemerkt, daß derselbe Einwand gegen Schema I bereits von Schiff, Physic. Rev. **76**, 303 [1949], vorgebracht wurde.

Komplexer β-Zerfall beim ^{88}Rubidium

Von Klaus Geiger

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 54—55 [1951]; eingeg. am 13. Januar 1951)

Bei der Bestrahlung von Rubidium mit langsamen Neutronen tritt u. a. eine Aktivität von 17,8 min[1] auf, die durch den Prozeß ^{87}Rb(n,γ)^{88}Rb entsteht. ^{88}Rb zerfällt unter Aussendung von β-Strahlung in ^{88}Sr. Über die maximale β-Energie liegen nur ältere Messungen vor: Glasoe und Steigman[2] fanden durch Reichweitemessungen 4,6 MeV und Weil[3] in der Nebelkammer 5,06 MeV; über eine γ-Strahlung war nichts bekannt. Diese Aktivität wurde daher näher untersucht, wobei sich das β-Spektrum als komplex erwies und eine energiereiche γ-Strahlung nachgewiesen werden konnte.

Für die Bestrahlung fanden Präparate aus sehr reinem Rb_2SO_4 Verwendung, die in Schichtdicken von 50 bis 500 mg/cm² auf Graphit aufgebracht waren, wobei Schwefel und Sauerstoff, ebenso wie die Unterlage, bei Bestrahlung mit durch Paraffin verlangsamten Be+D-Neutronen keine störenden Aktivitäten ergaben. Die Ergebnisse wurden auf die Schichtdicke 0 umgerechnet.

Maximalenergie der β-Strahlung. Die Aufnahme des β-Absorptionsspektrums mit Aluminium zeigte das Vorhandensein eines nicht durch Aluminium absorbierbaren γ-Untergrundes von 0,6% der β-Intensität. Ein solcher Untergrund führt leicht zu einer Unterschätzung der Reichweite, und man findet die Maximalenergie besser durch Vergleich mit einem Absorptionsspektrum ähnlicher, aber durch spektrographische Messungen genau bekannter Maximalenergie. Bei Benützung des 4,91-MeV-Spektrums des ^{38}Cl wurde für das ^{88}Rb eine Maximalenergie von $\beta_1 = 5{,}10 \pm 0{,}10$ MeV gefunden. Nach Subtraktion dieses chlorähnlich angenommenen Spektrums von der gemessenen Absorptionskurve blieb ein weiches Teilspektrum übrig, dessen weitere Untersuchung mit Hilfe von Koinzidenzmessungen erfolgte.

($\beta\gamma$)- und ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen. Es zeigte sich, daß das 5,1-MeV-Spektrum nicht mit γ-Strahlung gekoppelt ist, d. h. dieser Übergang direkt in den Grundzustand führt. Die Absorptionskurve der mit γ-Quanten gekoppelten β-Strahlung, die das Teilspektrum ergeben muß, war zusammengesetzt und ließ sich in zwei Spektren mit den Maximalenergien $\beta_2 = 3{,}8 \pm 0{,}5$ MeV, $\beta_3 = 1{,}8 \pm 0{,}2$ MeV und dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 zerlegen. Dies ist noch nicht das wahre Verzweigungsverhältnis, da auch ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen nachgewiesen wurden, deren Intensität bewies, daß dem β-Übergang von 1,8 MeV fast immer 2γ-Quanten in Kaskade folgen. Berücksichtigung dieses Umstandes und Summation aller 3 Spektren derart, daß Übereinstimmung mit der ohne Koinzidenzen gemessenen Absorptionskurve besteht, läßt auf ein Verzweigungsverhältnis von $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 5 : 2 : 2$ schließen.

γ-Energie. Da Rückschlüsse aus γ-Absorptionsmessungen bei Energien über 1,5 MeV unzuverlässig werden, wurde die γ-Energie mit der Koinzidenzmethode bestimmt. Wegen störender ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen und zu geringer Intensität erschien es statt einer Reichweitenmessung der von der γ-Strahlung ausgelösten Sekundärelektronen zweckmäßiger, die Form des Sekundärelektronenspektrums nach einem von Bleuler und Zünti[4] angegebenen Verfahren auszuwerten. Danach sind mehrere γ-Linien mit einer mittleren Energie von 2,2 MeV vorhanden. — Die genauer bestimmten maximalen β-Energien der Teilspektren führen auf zwei Anregungsniveaus des ^{88}Sr von 3,3 und 1,3 MeV. Da ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen auftreten, muß auch ein Übergang zwischen diesen beiden Niveaus stattfinden, woraus sich eine dritte γ-Komponente von 2,0 MeV ergibt. Diese 3 γ-Energien

[1] E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **146**, 483 [1934].

[2] G. N. Glasoe u. J. Steigman, Physic. Rev. **58**, 1 [1940].

[3] G. L. Weil, Physic. Rev. **62**, 229 [1942].

[4] E. Bleuler u. W. Zünti, Helv. physica Acta **19**, 375 [1946].

Das divergente Integral über dp ist als invariante Größe offenbar eine Funktion von $a^2 = m^2$ allein; wir nennen sie h. Wir haben hier skalare Kopplung angenommen, aber das Resultat wäre dasselbe für pseudoskalare Kopplung. Die Terme $i\gamma_5$ würden sich im zweiten Integral aufheben, und h fällt im Verhältnis ohnehin heraus. Spur und Integral über dk lassen sich leicht berechnen und ergeben

$$\frac{1}{\tau_\mu} = m_\pi \frac{g^2 g'^2}{8\pi} h^2(m_\pi) \left(\frac{m^2_\pi - m^2_\mu}{m^2_\pi} \right)^2 .$$

Wesentlich ist hier, daß die Masse des μ-Mesons nicht im divergenten Ausdruck h enthalten ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Zerfall in ein Elektron erhält man, indem man in obigen Ausdruck die Masse des Elektrons einsetzt. Nach Schema I folgt also für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von μ- und Elektron-Zerfall

$$\frac{1/\tau_\mu}{1/\tau_e} = \left(\frac{m^2_\pi - m^2_\mu}{m^2_\pi - m^2_e} \right)^2 \sim 1 \quad 10 ,$$

während in Wirklichkeit das Verhältnis wohl größer als das Reziproke dieses Wertes sein dürfte. Um Schema I zu retten, müßte man entweder Auswahlregeln erfinden, etwa dadurch, daß man der Wellenfunktion des μ-Mesons und der des Elektrons verschiedenen Spiegelungscharakter zuschreibt, oder man müßte eine zusätzliche direkte π-μ-Kopplung einführen. Beides würde jedoch die Symmetrie zwischen den Fermi-Teilchen, den ursprünglichen Vorzug des Schemas I, zerstören.

Anm. b. d. Korr.: Es wurde vom Verf. erst nachträglich bemerkt, daß derselbe Einwand gegen Schema I bereits von Schiff, Physic. Rev. **76**, 303 [1949], vorgebracht wurde.

Komplexer β-Zerfall beim ^{88}Rubidium

Von Klaus Geiger

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 54—55 [1951]; eingeg. am 13. Januar 1951)

Bei der Bestrahlung von Rubidium mit langsamen Neutronen tritt u. a. eine Aktivität von 17,8 min[1] auf, die durch den Prozeß ^{87}Rb(n,γ)^{88}Rb entsteht. ^{88}Rb zerfällt unter Aussendung von β-Strahlung in ^{88}Sr. Über die maximale β-Energie liegen nur ältere Messungen vor: Glasoe und Steigman[2] fanden durch Reichweitemessungen 4,6 MeV und Weil[3] in der Nebelkammer 5,06 MeV; über eine γ-Strahlung war nichts bekannt. Diese Aktivität wurde daher näher untersucht, wobei sich das β-Spektrum als komplex erwies und eine energiereiche γ-Strahlung nachgewiesen werden konnte.

Für die Bestrahlung fanden Präparate aus sehr reinem Rb_2SO_4 Verwendung, die in Schichtdicken von 50 bis 500 mg/cm² auf Graphit aufgebracht waren, wobei Schwefel und Sauerstoff, ebenso wie die Unterlage, bei Bestrahlung mit durch Paraffin verlangsamten Be+D-Neutronen keine störenden Aktivitäten ergaben. Die Ergebnisse wurden auf die Schichtdicke 0 umgerechnet.

Maximalenergie der β-Strahlung. Die Aufnahme des β-Absorptionsspektrums mit Aluminium zeigte das Vorhandensein eines nicht durch Aluminium absorbierbaren γ-Untergrundes von 0,6% der β-Intensität. Ein solcher Untergrund führt leicht zu einer Unterschätzung der Reichweite, und man findet die Maximalenergie besser durch Vergleich mit einem Absorptionsspektrum ähnlicher, aber durch spektrographische Messungen genau bekannter Maximalenergie. Bei Benützung des 4,91-MeV-Spektrums des ^{38}Cl wurde für das ^{88}Rb eine Maximalenergie von $\beta_1 = 5{,}10 \pm 0{,}10$ MeV gefunden. Nach Subtraktion dieses chlorähnlich angenommenen Spektrums von der gemessenen Absorptionskurve blieb ein weiches Teilspektrum übrig, dessen weitere Untersuchung mit Hilfe von Koinzidenzmessungen erfolgte.

($\beta\gamma$)- und ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen. Es zeigte sich, daß das 5,1-MeV-Spektrum nicht mit γ-Strahlung gekoppelt ist, d. h. dieser Übergang direkt in den Grundzustand führt. Die Absorptionskurve der mit γ-Quanten gekoppelten β-Strahlung, die das Teilspektrum ergeben muß, war zusammengesetzt und ließ sich in zwei Spektren mit den Maximalenergien $\beta_2 = 3{,}8 \pm 0{,}5$ MeV, $\beta_3 = 1{,}8 \pm 0{,}2$ MeV und dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 zerlegen. Dies ist noch nicht das wahre Verzweigungsverhältnis, da auch ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen nachgewiesen wurden, deren Intensität bewies, daß dem β-Übergang von 1,8 MeV fast immer 2γ-Quanten in Kaskade folgen. Berücksichtigung dieses Umstandes und Summation aller 3 Spektren derart, daß Übereinstimmung mit der ohne Koinzidenzen gemessenen Absorptionskurve besteht, läßt auf ein Verzweigungsverhältnis von $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 5 : 2 : 2$ schließen.

γ-Energie. Da Rückschlüsse aus γ-Absorptionsmessungen bei Energien über 1,5 MeV unzuverlässig werden, wurde die γ-Energie mit der Koinzidenzmethode bestimmt. Wegen störender ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen und zu geringer Intensität erschien es statt einer Reichweitenmessung der von der γ-Strahlung ausgelösten Sekundärelektronen zweckmäßiger, die Form des Sekundärelektronenspektrums nach einem von Bleuler und Zünti[4] angegebenen Verfahren auszuwerten. Danach sind mehrere γ-Linien mit einer mittleren Energie von 2,2 MeV vorhanden. — Die genauer bestimmten maximalen β-Energien der Teilspektren führen auf zwei Anregungsniveaus des ^{88}Sr von 3,3 und 1,3 MeV. Da ($\gamma\gamma$)-Koinzidenzen auftreten, muß auch ein Übergang zwischen diesen beiden Niveaus stattfinden, woraus sich eine dritte γ-Komponente von 2,0 MeV ergibt. Diese 3 γ-Energien

[1] E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **146**, 483 [1934].

[2] G. N. Glasoe u. J. Steigman, Physic. Rev. **58**, 1 [1940].

[3] G. L. Weil, Physic. Rev. **62**, 229 [1942].

[4] E. Bleuler u. W. Zünti, Helv. physica Acta **19**, 375 [1946].

(3,3, 2,0, 1,3 MeV) sind innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Mittelwert von 2,2 MeV durchaus verträglich.

Hrn. Dr. A. Flammersfeld danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit.

Anm. b. d. Korr. Nach Drucklegung dieser Mitteilung wurde eine Untersuchung des Spektrums des ^{88}Rb von M. E. Bunker, L. M. Langer u. R. J. D. Moffat (Physic. Rev. **81**, 30 [1951]) veröffentlicht. Die Verff. kamen mit einem magnetischen Linsenspektrometer innerhalb der Fehlergrenzen zu den gleichen Resultaten, während Koinzidenzen nicht untersucht wurden.

Nachtrag zu „Über Wellen in anisotropen Ausbreitungsverhältnissen“ [1]

Von Hermann Poeverlein

Cotte [2] hat die Wellenflächen, Indexflächen und Normalenflächen von Materiewellen schon in anderem Zusammenhang beschrieben. Er weist auf die Unterschiede gegen die entsprechenden Flächen der Lichtoptik hin und bemerkt auch den Einfluß der Willkür des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$, insbesondere auf die Art der Wellenflächen (Ellipsoid, Hyperboloid, Grenzfall Paraboloid).

[1] Z. Naturforschg. **5a**, 492 [1950].
[2] M. Cotte, Ann. Physique (11) **10**, 333 [1938].

BESPRECHUNGEN

Cosmical Electrodynamics. Von H. Alfvén. Oxford, Clarendon Press, 1950. VIII, 273 S.

Die Feststellung, daß der größte Teil der kosmischen Materie, sowohl in als auch zwischen den Sternen, sich im Zustand eines idealen Gases befindet, war entscheidend für die Möglichkeit quantitativer Theorien in der Astrophysik. Viele Erscheinungen sind aber auch heute noch nicht richtig verstanden — die Existenz der Sonnenflecken und der Sonnenkorona, die Herkunft der kosmischen Ultrastrahlung, der korpuskularen Emission der Sonne.

In dem vorliegenden Buch behandelt Alfvén alle genannten Phänomene und versucht sie zu deuten. Gemeinsam ist ihnen allen, daß bei ihnen eine bisher wenig beachtete Eigenschaft der kosmischen Materie wesentlich wird: Mit Ausnahme ganz singulärer Stellen — etwa des unteren Teils der Atmosphäre der Planeten — ist jedes Gas im Kosmos soweit ionisiert, daß es eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit besitzt. Sie liegt häufig nicht sehr weit unter der der Metalle, und die in Frage kommenden Dimensionen sind meist sehr groß, so daß das Gas sogar häufig als unendlich guter Leiter betrachtet werden kann; jedenfalls muß — insbesondere bei Bewegungen in einem Magnetfeld — sehr auf die speziellen Eigenschaften eines „Plasmas“ geachtet werden.

Die Extrapolation aus den Erfahrungen der Gasentladungsphysik, wo das „Plasma“ entdeckt worden ist, zu kosmischen Dimensionen (in bezug auf die Raum- und Zeitmaßstäbe) ist kaum allgemein möglich, so daß man auf theoretische Überlegungen angewiesen ist. Hier hat sich der Autor neben Chapman, Ferraro und Cowling große Verdienste erworben; das vorliegende Buch ist hauptsächlich eine zusammenfassende Darstellung der eigenen Theorien des Verfassers.

Alfvén beginnt mit der Betrachtung der Bewegung eines geladenen Teilchens in einem inhomogenen Magnetfeld und führt vor allem seine sehr nützliche Näherungsmethode vor, bei der das die magnetischen Feldlinien umkreisende Teilchen durch einen magnetischen Dipol ersetzt wird; diese Methode ist bei geringer Inhomogenität des Magnetfeldes gut verwendbar. Die Diskussion eines eigentlichen Plasmas beginnt in dem folgenden Abschnitt über Gasentladungen. Hier vergleicht er kosmische Vorgänge mit Laboratoriumsexperimenten durch eine Ähnlichkeitstransformation, die nicht allzu genau genommen werden darf, die aber doch zeigt, daß die kosmischen Magnetfelder vergleichsweise außerordentlich stark (sie entsprechen Laborfeldstärken von $> 10^7$ Gauß) und die Vorgänge sehr schnell sind (entsprechend $10^{-2}...10^{-7}$ sec). Bei der Diskussion der Leitfähigkeit fällt der Autor nun einem der zahlreichen Fallstricke zum Opfer, deren Existenz eine Hauptschwierigkeit der im Prinzip unproblematischen Plasmaphysik bilden und von denen sich viele durch die Literatur (zumal durch die astrophysikalische) hindurchziehen. Einige solche Fehlschlüsse sind schon früher durch Cowling aufgedeckt worden; hier handelt es sich um folgendes: Quer zu den magnetischen Feldlinien scheint die Leitfähigkeit bei geringen Dichten stark abzunehmen, und Alfvén berechnet im Anschluß an Cowling diese Abnahme. In der Tat sorgen aber fast immer die spontan entstehenden Raumladungen und die durch Druckgradienten hervorgerufenen „eingeprägten“ Feldstärken dafür, daß diese Verminderung gar nicht wirksam wird, und zwar nicht nur in dem speziellen Fall, in dem dies auch der Autor bemerkt. Fast alle im weiteren Verlauf vorgetragenen Theorien werden hierdurch wesentlich beeinflußt.

Im folgenden Kapitel führt Alfvén eine spezielle Lösung der mit den Maxwellschen Gleichungen gekoppelten Bewegungsgleichungen eines Plasmas vor, nämlich die von ihm entdeckten und von Walén ohne Beschränkung auf kleine Amplitude abgeleiteten „magnetohydrodynamischen Wellen“. Diese entsprechen elastischen Schwingungen der in das Plasma eingebetteten magnetischen Feldlinien. Es sind dies Spezialfälle aus einer viel größeren Mannigfaltigkeit von Lösungen (von denen man sonst allerdings nur einige triviale kennt), während man nach Alfvén glauben könnte, es seien die einzigen. Insbesondere ist nicht notwendig eine Äquipartition zwischen magnetischer Energie des Feldes und kinetischer Energie der Materie (wobei nun die Komponente quer zum Magnetfeld gemeint ist) vorhanden. Als spezielle Form dieser Wellen werden Wirbelringe betrachtet, die längs magnetischer Feldlinien wandern und im folgenden Kapitel als Ursache der Sonnenflecke dargestellt werden. Auch wenn man von der Frage nach der Existenz eines allgemeinen Magnetfeldes der Sonne absieht, längs dessen die im Innern er-

Die Energieniveaus des hochangeregten N^{15}-Kernes

Von Wolfgang Stetter* und Walther Bothe
Aus dem Physikalischen Institut der Universität und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 61—72 [1951]; eingegangen am 6. Januar 1951)

Die Wilhelmysche Methode zur Spektroskopie hochangeregter Zwischenkerne wurde in folgenden Punkten vervollkommnet: Die störenden Wandeffekte wurden nach einem Antikoinzidenzprinzip ausgeschaltet. Durch flachen Bau der Ionisationskammer in Verbindung mit der Antikoinzidenzschaltung wurde der Sättigungsausfall durch Kolonnenionisation weitgehend unterdrückt. Durch diese beiden Maßnahmen wurde der kontinuierliche Untergrund in der Energieverteilung der Reaktionsprodukte erheblich herabgedrückt, und die Schärfe der Resonanzmaxima wurde verbessert.

Durch Untersuchung der Stickstoff-Neutron-Reaktionen konnte das Termschema des N^{15} bis zu 19 MeV über dem Grundzustand erweitert werden. Dabei wurde das Auftreten angeregter Endkerne nachgewiesen. Zwischen 10 und 19 MeV wurden mindestens 18 Terme beobachtet. Die Termdichte zeigt nicht die nach der ursprünglichen Bohrschen Vorstellung erwartete Zunahme nach oben. Dies wird mit der begrenzten „Wärmeleitfähigkeit" der Kernmaterie in Zusammenhang gebracht.

Die Resonanzerscheinungen in Stickstoff wurden auch in Absorption nachgewiesen und diskutiert.

1. Ziel und Prinzip der Untersuchung

Eine fruchtbare Methode zur Untersuchung von Kernreaktionen mit schnellen Neutronen hat Wilhelmy[1] 1937 entwickelt. Sie besteht darin, daß man eine große Ionisationskammer mit dem zu untersuchenden Gas füllt und mit Neutronen *kontinuierlicher* Energieverteilung bestrahlt. Durch die im Gas ablaufenden Kernreaktionen entstehen ionisierende Teilchen (α-Teilchen, Protonen. Rückstoßkerne). Die gesamte bei einem Einzelprozeß freiwerdende kinetische Teilchenenergie wird mit einem Proportionalverstärker und Oszillographen gemessen und die Energieverteilung aufgenommen. Diese Methode liefert viel reicheres statistisches Material und daher viel genauere Ergebnisse als die Nebelkammermethode. Wilhelmy zeigte auf diesem Wege, daß die Energieverteilung der Reaktionsprodukte nicht glatt ist, sondern Maxima aufweist. Diese Maxima wurden, im Sinne der Bohrschen Vorstellung vom Ablauf der Kernreaktionen, den Energieniveaus des hochangeregten Zwischenkerns zugeordnet. Damit ist dieses Verfahren zu einer wichtigen kernspektroskopischen Methode geworden.

Am eingehendsten untersuchte Wilhelmy den Stickstoff, von dem sowohl die (n, p)- wie die (n, α)-Reaktion bekannt ist:

$$N^{14} + n \longrightarrow N^{15*} \longrightarrow C^{14(*)} + p\,, \qquad (1)$$

$$N^{14} + n \longrightarrow N^{15*} \longrightarrow B^{11(*)} + \alpha\,, \qquad (2)$$

mit dem angeregten Zwischenkern N^{15*}. Die beiden Endkerne *können* ebenfalls angeregt sein. In der Folgezeit wurden diese beiden Reaktionen von verschiedenen anderen Seiten[2–11] nach derselben Methode untersucht. Bei Teilchenenergien bis zu etwa 3 MeV besteht recht gute Übereinstimmung. Bei höheren Energien wurde wenig und mit meist nicht ausreichendem statistischem Material gemessen. Hier tritt nämlich die Schwierigkeit auf, daß die Reichweite der im Gas entstehenden α-Teilchen. und erst recht

* Diss. Heidelberg.

[1] E. Wilhelmy, Naturwiss. **25**, 173 [1937]; Z. Physik **107**, 769 [1937].

[2] E. Baldinger u. P. Huber, Helv. physica Acta **12**, 330 [1939].

[3] J. Thibaud u. P. Comparat, J. Physique Radium **10**, 161 [1939].

[4] G. Ortner u. G. Protiwinsky, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **148**, 349 [1939].

[5] P. Huber, Helv. physica Acta **14**, 163 [1941].

[6] W. Hansen, Diss. Yale University, 1941 (nicht zugänglich, s. Physic Rev. **59**, 941 [1941]).

[7] C. Fischer, Physik. Z. **43**, 507 [1942].

[8] F. C. Champion, Nature [London] **153**, 720 [1944] (Referat über neuere Arbeiten v. P. Comparat).

[9] H. Zagor u. F. Valente, Physic. Rev. **67**, 133 [1945]; **69**, 55 [1946].

[10] H. Barschall u. M. Battat, Physic. Rev. **70**. 245 [1946].

[11] A. Stebler u. P. Huber, Helv. physica Acta **21**, 59 [1948].

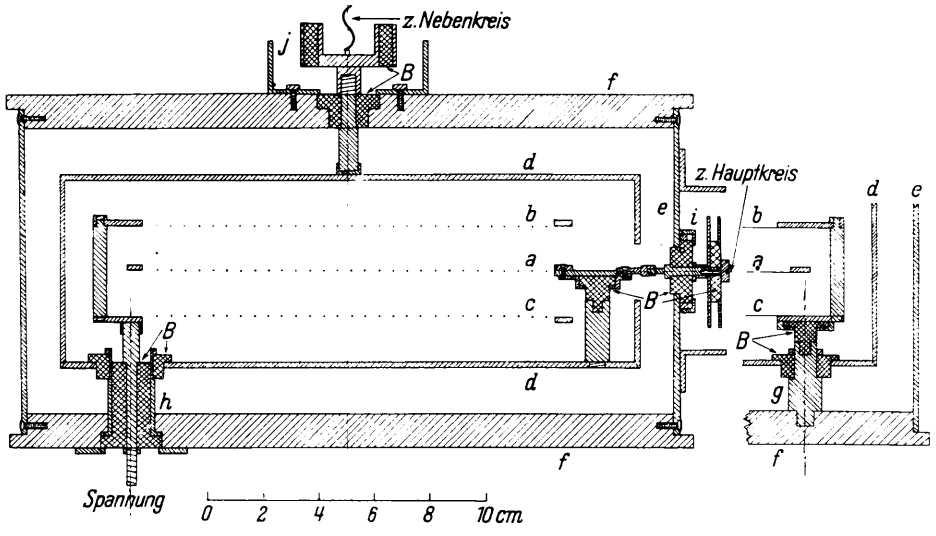


Abb. 1. Doppel-Ionisationskammer.

der Protonen, vergleichbar wird mit den üblichen Dimensionen der Ionisationskammer. Daher trifft ein großer Teil dieser Teilchen auf die Kammerwand, und der Oszillograph zeigt nur einen Bruchteil der Teilchenenergie an. Da dieser Bruchteil zwischen Null und der vollen Teilchenenergie schwanken kann, entsteht ein hoher kontinuierlicher Untergrund in der Energieverteilung, der die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt. Durch Druckerhöhung läßt sich dieser „Wandeffekt" nur wenig reduzieren, da man bald in Sättigungsschwierigkeiten gerät.

In der nachfolgenden Untersuchung wurde der Wandeffekt mit Hilfe einer Antikoinzidenzschaltung sehr weitgehend beseitigt. Dies geschah in der Weise, daß die eigentliche Ionisationskammer von einer „Nebenkammer" umgeben wurde, die von der Hauptkammer nur durch feindrähtige, weitmaschige Gitter getrennt war. Die beiden Kammern waren über Verstärker in Antikoinzidenz geschaltet, so daß nur diejenigen Teilchen gemessen wurden, die sich mit ihrer ganzen Bahnlänge in der Hauptkammer befanden.

Außerdem wurden durch den sehr flachen Bau der Ionisationskammer nur solche α-Teilchen und Protonen „ausgeblendet", deren Bahnen praktisch senkrecht zu den Feldlinien verliefen. Hierdurch wurde der Einfluß der Kolonnen-Ionisation, die „Anfangs-Wiedervereinigung", weitgehend vermieden. Durch diese beiden Kunstgriffe sollte erreicht werden, daß der starke kontinuierliche Untergrund in der Energieverteilung der Umwandlungsprodukte wesentlich schwächer und die Resonanzmaxima schärfer wurden. Es wurde das Energiespektrum der Kernbruchstücke von 0.5 bis 9 MeV ausgemessen und gedeutet.

Zur Unterscheidung der beiden Reaktionen (1) und (2) wurde, wie schon bei Wilhelmy, die Tatsache benutzt, daß bei gleicher Energie die Protonen eine viel größere Reichweite als die α-Teilchen haben und daher mit abnehmendem Gasdruck viel früher unwirksam werden.

2. Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die Kammer. Diese hat die Form einer flachen zylindrischen Dose, welche die ebenfalls kreisförmigen Elektroden enthält. An die Stelle der üblichen massiven Elektroden tritt hier ein System von 3 Gittern a, b und c aus 62 μ starken Drähten. Der Drahtabstand innerhalb eines Gitters beträgt 5 mm. Dem mittleren, als Auffangelektrode dienenden Gitter a stehen die beiden Gitter b und c für die Kammerspannung im Abstand von 16 mm gegenüber. Dieses Gittersystem stellt die Hauptkammer dar; sie hat 164 mm Durchmesser und 32 mm Höhe. Sie ist allseitig im Abstand von 16 mm von einem geschlossenen Messingzylinder d umgeben, der die Auffangelektrode der Nebenkammer bildet. Das Kammergehäuse besteht aus einem Messingzylinder e von 2 mm Wandstärke, der oben und unten mit 12 mm starken Aluminiumplatten f verschlossen ist. B sind Bernsteinisolatoren, g und h wirken als Schutzelektroden gegen Kriechströme. i und j sind Influenzierungsringe zur Erzeugung künstlicher Spannungsimpulse auf den beiden Sammelelektroden für Eichzwecke (s. Abschn. 4). Die ganze Kammer befindet sich zur elektrischen Abschirmung in einem Metallgehäuse.

An den Verstärker werden folgende Anforderungen gestellt: Spannungsimpulse, die von der Hauptkammer kommen, sollen proportional verstärkt werden. Erfolgt

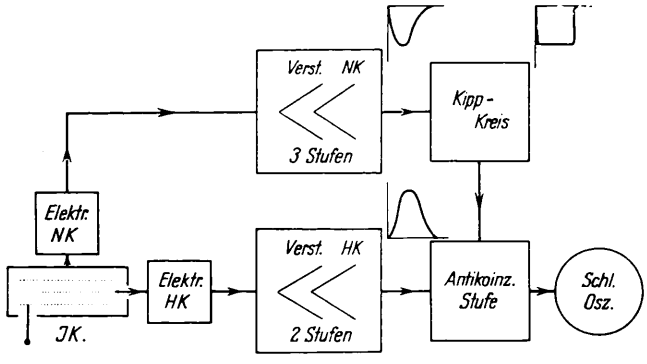


Abb. 2. Blockschema des Antikoinzidenzverstärkers.

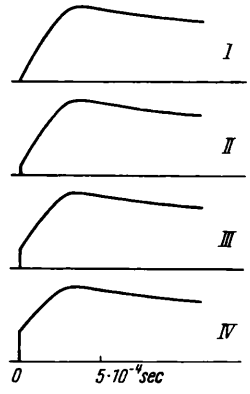


Abb. 3. Form eines α-Impulses in der Hauptkammer: I mit ungereinigtem Bombenstickstoff; II nach 3-stündigem, III nach 10-stündigem, IV nach 24-stündigem Durchströmen durch die Reinigungsapparatur und Ionisationskammer.

gleichzeitig ein Impuls in der Nebenkammer, so soll dieser den Hauptkammerimpuls unterdrücken. Wird in der Nebenkammer allein ein Impuls ausgelöst, soll kein Ausschlag am Ausgang erfolgen.

Für Probleme der kosmischen Strahlung ist schon eine ganze Reihe von Antikoinzidenzverstärkern gebaut worden[12–15]. Im Vergleich zu einer Zählrohranordnung ist bei der Ionisationskammer die zur Verfügung stehende Eingangsspannung außerordentlich gering; die niedrigste zu messende Eingangsspannung beträgt hier wenige 10^{-5} Volt.

Abb. 2 veranschaulicht in einem Blockschaltbild den allgemeinen Aufbau des Antikoinzidenzverstärkers. Die beiden Elektrometerröhren für Haupt- und Nebenkammer waren starr mit dem Gehäuse der Ionisationskammer verbunden. Koaxiale Verbindungskabel führten zu den beiden Verstärkern für den Hauptkreis (HK) mit zwei Stufen und den Nebenkreis (NK) mit drei Stufen. Ein Kippkreis mit zwei Röhren formte Impulse oberhalb einer bestimmten Größe, die im Nebenkreis auftraten, in Rechteckimpulse um, die auf das Bremsgitter der Mischröhre gegeben wurden[16]. Jeder Rechteckimpuls sperrte die Röhre der Antikoinzidenzstufe für eine wohldefinierte Zeit. Die Einführung eines Kippkreises war notwendig, damit unabhängig von der Größe der Nebenkreisimpulse der Hauptverstärker vollständig gesperrt wurde. Die Höhe des Rechteckimpulses war konstant -180 Volt. Vor allem war ein rasches Ankippen notwendig. Mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen wurde die Ankippzeit zu $<5\cdot10^{-6}$ sec, die Abkippzeit zu $8\cdot10^{-5}$ sec und die Impulsdauer zu $5\cdot10^{-3}$ sec gemessen. Als Eingangsröhre (Elektrometerröhre) für Haupt- und Nebenkammer hat sich je eine AF 7 als sehr günstig erwiesen[16a]. Zur weiteren Verstärkung für den Kippkreis und als Mischröhre in der Antikoinzidenzstufe wurden NF 2 benutzt. In dem HK wurde für eine kleine Verzögerung von etwa 10^{-4} sec gesorgt, so daß im Falle einer Antikoinzidenz der rechteckige Sperrimpuls im NK genügend Zeit hatte, sich voll auszubilden. Gegenkopplungen waren an den nötigen Stellen vorgesehen. Die Einsatzspannung des Kippkreises, der Verstärkungsgrad des Hauptkreises und der Widerstand im Oszillographenkreis konnten geregelt werden.

Von einiger Wichtigkeit war die richtige Wahl der Zeitkonstanten im Hauptverstärker. Die Kammer mußte als „langsame" arbeiten, d. h. es mußten die Ladungsträger beiderlei Vorzeichens angezeigt werden, nicht nur, wie bei der „schnellen" Kammer, die sehr beweglichen Elektronen (letzteres hätte eine Zylinder- oder Kugelkammer erfordert, was für die Anwendung des Antikoinzidenzprinzips ungünstig gewesen wäre). Die Zeitkonstanten mußten daher sämtlich größer als die Sammelzeit der positiven Ionen sein. Die mittlere Sammelzeit beträgt hier bei einer Kammerspannung von 3500 Volt etwa $3\cdot10^{-4}$ sec. Als kürzeste Zeitkonstante im HK wurde 10^{-3} sec gewählt. Diese ist auch genügend groß gegenüber der Schwingungsdauer des Schleifenoszillographen, die $5\cdot10^{-4}$ sec betrug.

Die Ausschläge des Schleifenoszillographen wurden auf 6 cm breitem Papierfilm registriert und bei schwacher Vergrößerung ausgemessen. Um Überstrahlung durch die sehr intensive Null-Linie zu verhindern, wurde diese durch eine passend geformte Blende geschwächt.

Die Kammerspannung wurde von einem Kondensator von 1 μF geliefert, der in passenden Zeitabständen nachgeladen wurde. Versuche mit Po-α-Strahlen zeigten, daß mit Stickstoff von Atmosphärendruck der Sättigungsbereich der Kammerspannung sich von 2400 bis 3800 V erstreckte. Bei tieferer Spannung wurden die Ausschläge kleiner und inhomogener, während oberhalb 3800 V Stoßionisation einsetzte.

Als Neutronenquelle diente ein Ra-α+Be-Präparat von rd. 450 mg in einem Bleipanzer. Der Panzer

[12] E. B. Andersen, Z. Physik **98**, 597 [1936].
[13] G. Herzog, Rev. sci. Instruments **11**, 84 [1940].
[14] B. Rossi, L. Janossy, G. D. Rochester u. M. Bound, Physic. Rev. **58**, 761 [1940].
[15] O. Hirzel, H. Wäffler, Helv. physica Acta **20**, 373 [1947].
[16] Dies ist die Umkehrung eines früher angegebenen Koinzidenzmeßprinzips (W. Bothe, Z. Physik **59**, 1 [1930]).
[16a] K. J. Keller, Physica **13**, 326 [1947].

war auf der der Kammer zugekehrten Seite 20 cm, auf den anderen Seiten 10 cm stark. Dies reichte aus, um die γ-Strahlung so weit herabzudrücken, daß sie keinen merklichen Beitrag zur Unruhe der Null-Linie lieferte, wie durch Vergleichsregistrierungen mit einem reinen Ra-Präparat ähnlicher Stärke festgestellt wurde.

Der 99-proz. Bombenstickstoff wurde sorgfältig mit Schwefelsäure, Kupfer, Ätzkali und Phosphorpentoxyd gereinigt. Die fortschreitende Reinigung konnte sehr schön auf dem Schirm eines an die Eingangsröhre der Hauptkammer angeschlossenen Kathodenstrahloszillographen verfolgt werden (Abb. 3). Mit reinem Stickstoff bestand nämlich jeder α-Ausschlag aus einem sehr steilen Anstieg, der der raschen Abscheidung der freien Elektronen entsprach, und einem anschließenden flachen Maximum, das von den schwerer beweglichen positiven Ionen herrührte. Mit dem ungereinigten Stickstoff fiel der Steilanstieg fort, weil die Elektronen sich schon nach einer sehr kurzen Wegstrecke an Fremdmolekeln, vermutlich Sauerstoff, anlagerten. Diese Reinheitskontrolle wurde bei jeder Messung ausgeführt *.

3. Einstellung und Prüfung der Antikoinzidenzschaltung

Die Einsatzspannung am Kippkreis des Antikoinzidenzzweiges konnte, wie schon erwähnt, geregelt werden. Sie wurde immer so eingestellt, daß der Kreis ansprach, sobald in der Nebenkammer ein Ionisationsstoß von einer bestimmten Mindestgröße erfolgte, entsprechend einer absorbierten Teilchenenergie von etwa 200 keV. Diese Einstellung wurde vor jeder Messung kontrolliert, indem mittels des Influenzierungsringes j (Abb. 1) künstliche Spannungsstöße von genau reproduzierbarer Größe auf die Sammelelektrode d gegeben wurden.

Mit dieser Einstellung wurde die Wirksamkeit der Antikoinzidenzschaltung geprüft, indem ein sehr schwaches Po-Präparat in die Mitte der Nebenkammer gebracht wurde, so daß die α-Strahlen zum Teil in die Hauptkammer eindringen konnten. Sodann wurden die Impulse am Ausgang des Verstärkers gezählt, und zwar sowohl mit angeschaltetem wie mit abgeschaltetem Nebenkreis. Das Ergebnis war, daß durch Anschalten des Nebenkreises die Impulshäufigkeit auf rd. 5% heruntergedrückt wurde. Daß sie nicht ganz verschwand, hatte wahrscheinlich seinen Grund in den Feldstörungen durch das eingebrachte Präparat.

Aber auch sonst liegt auf der Hand, daß der Wirksamkeit der Antikoinzidenzschaltung eine Grenze gesetzt ist. Teilchen, die so schnell oder so schwach ionisierend, oder auch so energiearm sind, daß sie in der Nebenkammer weniger als die angegebene Auslöseenergie von rd. 200 keV abgeben, können die Sperrung nicht bewirken und werden daher mitregistriert, sofern sie in die Hauptkammer eintreten oder aus dieser austreten. Dieser Fall wird aber relativ selten vorkommen.

Die Auslöseenergie noch wesentlich weiter herabzusetzen, erwies sich als unvorteilhaft, vor allem aus folgendem Grunde: Durch elastische Streuung der Neutronen entstehen in der Nebenkammer sehr viele Rückstoßkerne von verhältnismäßig kleiner Energie. Diese könnten den Hauptverstärker fast dauernd sperren, wenn die Auslöseenergie des Nebenverstärkers zu klein gewählt würde.

Es zeigte sich noch, daß die Antikoinzidenzschaltung sich sehr günstig auf den Nulleffekt auswirkte, der von der natürlichen Radioaktivität des Kammermaterials herrührte. Bei Anschalten des Nebenkreises ging der Nulleffekt auf etwa den 7. Teil herunter.

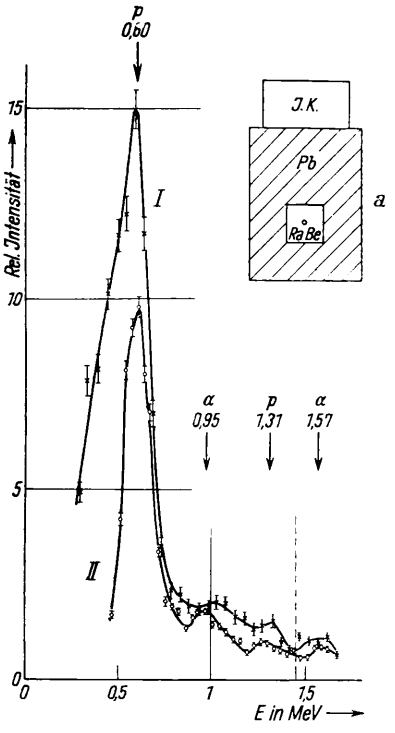


Abb. 4. Energieverteilung der Reaktionsprodukte, 1. Teil. I Normaldruck, II 305 Torr.

4. Eichung der Apparatur

Eine absolute Eichung wurde mit einer kleinen α-Strahlenkanone vorgenommen, die aus einem schwachen Po-Präparat und einem Kanal von 6 mm Länge und 0,6 mm Durchmesser bestand und bei Atmosphärendruck α-Strahlen von 4,73 MeV lieferte. Die Kanone wurde horizontal in die Hauptkammer gebracht. Bei anderen Energien wurden nur relative Eichungen vorgenommen und an die Po-Eichung angeschlossen. Hierzu wurden auf den Influenzring i (Abb. 1) künstliche Treppenimpulse von genau abgestufter Höhe gegeben und die Ausschläge am Verstärkerausgang registriert. In einer anderen Versuchsreihe wurde mit Hilfe eines geeichten Schwebungssummers eine regelbare Wechselspannung von 1 kHz an den Influenzierungsring gelegt. Der Schleifenoszillograph wurde durch einen geeichten Kathodenstrahloszillogra-

* Dieses Verfahren läßt sich auch umgekehrt zu Messungen über Anlagerungswahrscheinlichkeiten von Elektronen benutzen.

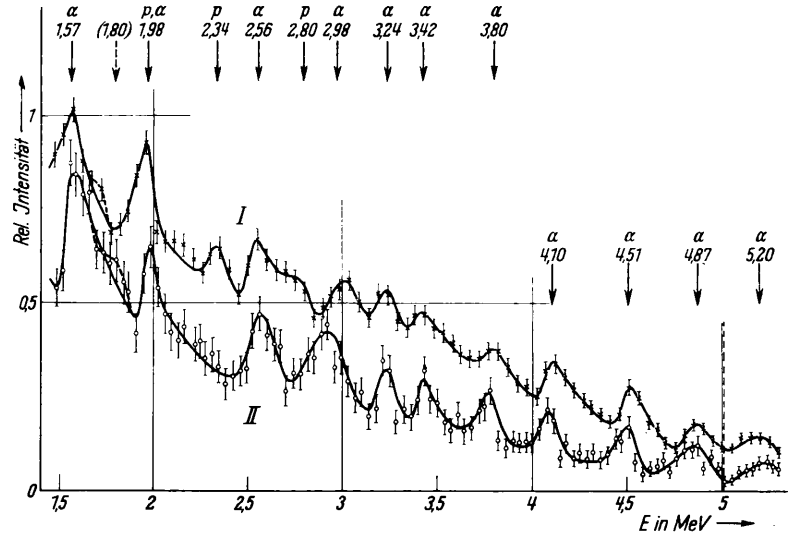


Abb. 5. Energieverteilung der Reaktionsprodukte, 2. Teil. I Normaldruck, II 305 Torr.

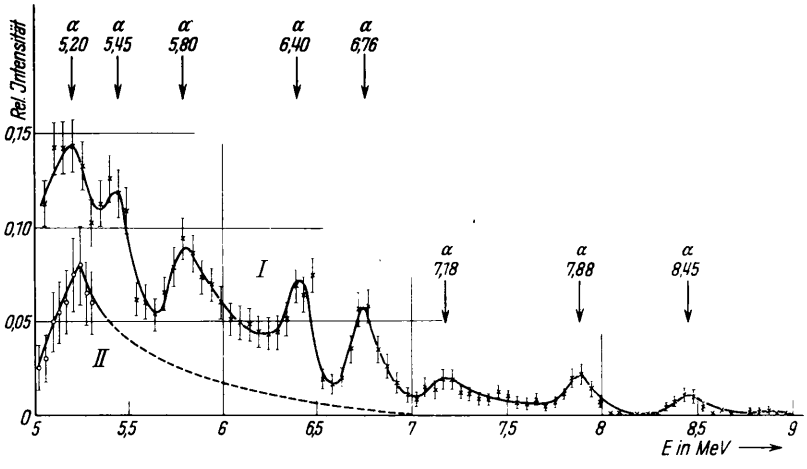


Abb. 6. Energieverteilung der Reaktionsprodukte, 3. Teil. I Normaldruck, II 305 Torr.

phen ersetzt, auf dem die Amplitude des verstärkten Wechselstromes gemessen wurde. Das Ergebnis aller Messungen war, daß die Ausschläge des Oszillographen streng proportional dem Stromstoß in der Hauptkammer waren, in einem Bereich, welcher Teilchenenergien von 0 bis 10 MeV entsprach. Dieser Bereich wurde bei den Hauptversuchen nicht überschritten.

Künstliche Impulse wurden auch benutzt, um bei jeder Messung den Verstärker genau auf eine bestimmte Empfindlichkeit einzustellen, ohne hierzu die Kammer öffnen zu müssen.

Druckerniedrigung auf 0,4 at änderte die mit Po-α-Teilchen gemessene Empfindlichkeit nicht meßbar. Dies beweist wiederum, daß schon bei Atmosphärendruck volle Sättigung für α-Strahlen vorhanden war. Daher galt dieselbe Eichkurve für α-Teilchen und Protonen.

5. Messungen bei Normaldruck

Vor Beginn jeder Messung wurde dem Verstärker eine Einlaufzeit von 2 Stdn. gelassen, damit der Verstärkungsgrad sich sicher auf einen konstanten Wert einstellte. Die Hauptmessungen wurden nur in den verkehrsruhigen Abend- und Nachtstunden ausgeführt.

Als erste wurde eine Meßreihe mit gereinigtem Stickstoff von Atmosphärendruck angestellt, wobei die Neutronenquelle sich unter der Kammer befand (vgl. Abb. 4a). Die Neutronen hatten also vor dem Eintritt in die Kammer außer 20 cm Blei noch den 1,2 cm starken Aluminiumboden der Kammer zu durch-

setzen. Die Kammerspannung betrug 3200 V, die Registrierdauer rd. 10 Stdn., die Gesamtzahl der ausgewerteten Impulse rd. 35000. Die Ergebnisse sind in Kurve I der Abb. 4—6 dargestellt. Die mittleren statistischen Fehler sind eingezeichnet. Der angeschriebene Ordinatenmaßstab ist willkürlich, aber für alle drei Abbildungen derselbe, d. h. Abb. 5 ist 10-mal, Abb. 6 50-mal gegenüber Abb. 4 vergrößert. Der Nulleffekt wurde besonders registriert. Er betrug nicht mehr als 2—3% und ist bereits abgezogen.

Abb. 4 zeigt vor allem ein sehr hohes Intensitätsmaximum bei 0.60 MeV. Dieses rührt von den Protonen her, die durch die *thermischen* Neutronen vermöge der (n, p)-Reaktion (1) entstehen[2, 5, 10, 11, 17—23]. Diese Energie von 0,60 MeV stellt offenbar die Energietönung der (n, p)-Reaktion dar, die sich aus den Massenwerten[24] zu $0{,}60 \pm 0{,}06$ MeV berechnet. Dieser Energiewert kann, neben der Energie des Po-Eichpräparates (Abschn. 4) als zweiter Fixpunkt der Energieskala betrachtet werden. Die Übereinstimmung zeigt, daß die Null-Linie des Registrierstreifens richtig gewählt worden war*.

Die nächste Frage ist nun, welchem der beiden Prozesse (1) und (2) die übrigen Resonanzmaxima zuzuordnen sind, d. h. ob sie von Protonen oder von α-Teilchen herrühren. Hierzu läßt sich auf Grund dieser Meßreihe nur sagen, daß alle Maxima oberhalb 3,2 MeV zur (n, α)-Reaktion gehören müssen. Läge nämlich die (n. p)-Reaktion vor, so hätte das entstehende Proton eine Reichweite, die größer als der wirksame Kammerdurchmesser ist. Solche Teilchen wurden aber durch Antikoinzidenzen ausgeschieden.

6. Messungen bei vermindertem Druck

Um auch bei Resonanzenergien unterhalb 3,2 MeV zwischen (n. α)- und (n, p)-Reaktionen unterscheiden zu können, wurde eine weitere Meßreihe bei einem Stickstoffdruck von nur 305 Torr durchgeführt. Unter diesen Bedingungen können Resonanzmaxima von der (n, p)-Reaktion nur unterhalb 1.9 MeV auftreten, alle oberhalb 1,9 MeV auftretenden Maxima müssen der (n, α)-Reaktion zugeordnet werden. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in die Abb. 4—6 als Kurve II mit eingetragen. Die Ordinaten sind proportional auf gleichen Druck, gleiche Registrierdauer und gleiche Größe der Auswertungsintervalle wie bei Kurve I umgerechnet. Die Kurve II liegt durchgehend unter der Kurve I, um so mehr, je größer die Energie ist. Dies erklärt sich daraus, daß wegen der vergrößerten Reichweite die Teilchen, welche die Hauptkammer verlassen und daher durch Antikoinzidenzen ausgeschieden werden, einen höheren Bruchteil der entstehenden Teilchen ausmachen. Dies gilt natürlich besonders für die hohen Teilchenenergien. Oberhalb 5,3 MeV verbleiben auf diese Weise so wenige Reaktionen, daß eine sichere Auswertung nur bei sehr viel längerer Registrierdauer möglich wäre. Daher ist der Teil der Kurve II über 5,3 MeV nur angedeutet. Bei rd. 7 MeV endet die Kurve, weil selbst α-Teilchen von größerer Energie nicht mehr in die Kammer passen.

Die Mehrzahl der Maxima von Kurve I findet sich in Kurve II in gut übereinstimmender Lage wieder, obwohl die Auswertungsintervalle bei beiden Kurven ganz verschieden gewählt waren. Die Maxima haben auch im allgemeinen dieselbe Höhe in beiden Kurven, sind jedoch in Kurve II deutlich schärfer, und der kontinuierliche Untergrund ist schwächer. In der Tat ist geometrisch leicht einzusehen, daß die Vorteile der Antikoinzidenzmethode sich bei der Reichweitenvergrößerung durch die Druckerniedrigung noch besser auswirken müssen.

An einigen Stellen zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen zwischen den beiden Kurven. Kurve I läßt bei 2,34 und 2,80 MeV deutliche Resonanzen erkennen, die in Kurve II fehlen. Diese beiden Resonanzen können daher sicher der (n, p)-Reaktion zugeordnet werden. Weiter fällt auf, daß das Maximum bei 1,98 MeV in Kurve I höher ist als in Kurve II. Dies deutet darauf hin, daß hier eine (n, α)- und eine (n, p)-Resonanzenergie sich zufällig decken. Die spätere Auswertung (Abschn. 8) wird diese Deutung weiter stützen.

[17] T. W. Bonner u. W. M. Brubaker, Physic. Rev. **49**, 778 [1936].
[18] O. Huber, P. Huber u. P. Scherrer, Helv. physica Acta **13**, 209, [1940].
[19] W. E. Stephens, Rev. Mod. Physics **19**, 19 [1947].
[20] D. J. Hughes u. C. Eggler, Physic. Rev. **73**, 1242 [1948].
[21] C. Cornog, W. Franzen u. W. E. Stephens, Physic. Rev. **74**, 1 [1949].
[22] W. E. Shoupp, B. Jennings u. K. H. Sun, Physic. Rev. **75**, 1 [1949].
[23] H. Franzen, O. Halpern u. W. E. Stephens, Physic. Rev. **77**, 640 [1950].
[24] J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg. [1949].

* Nach neueren Messungen könnte die Energietönung der (n, p)-Reaktion etwas größer sein. Es wurden Werte zwischen 0,60 und 0,63 MeV gemessen (vgl. die Zusammenstellung bei P. Meyer, Z. Physik **128**, 451 [1950]). Für das folgende wäre dies praktisch belanglos.

7. Messungen mit Kohlenstoffmoderator bei vermindertem Druck

Nach Beendigung der bisher beschriebenen Messungen trat folgendes Bedenken auf. Die Neutronen mußten, bevor sie auf den Stickstoff trafen, 20 cm Blei und 1.2 cm Aluminium durchsetzen. Es ist nun bekannt, daß beide Metalle in dem Energiebereich unterhalb 1 MeV ausgesprochene Resonanzstellen für Neutronenstreuung haben. Beim Blei liegen solche Streuresonanzen bei 0,350; 0,525 und 0,720 MeV[25]; bei höheren Energien liegen noch keine Messungen vor. Beim Aluminium haben die Resonanzstellen einen mittleren Abstand von rd. 50 keV, und die Resonanzmaxima sind ziemlich hoch[26–30], so daß die Resonanzstreuung sich schon bei 1 cm Aluminium bemerkbar machen könnte. In beiden Fällen wäre die Folge, daß die Energieverteilung der auf den Stickstoff treffenden Neutronen nicht mehr den glatten Verlauf zeigt, den z. B. Teucher[31] und Dunning[32] für die Ra+Be-Neutronen festgestellt haben, sondern daß durch die Resonanzstreuung schmale und tiefe Löcher in diese Verteilung gerissen würden. Hierdurch könnten die gemessenen Verteilungskurven gestört werden.

Um diesem Einwand zu begegnen, wurden weitere Messungen in der Weise ausgeführt, daß die Neutronen nicht durch den Aluminiumdeckel, sondern durch die Seitenwände aus insgesamt 0,4 cm Messing in die Hauptkammer eintraten (vgl. Abb. 7b). Beim Messing müssen die Resonanzmaxima der Neutronenstreuung wegen der hohen Ordnungszahl wesentlich niedriger sein als beim Aluminium und wahrscheinlich praktisch zu einem Kontinuum zusammenfließen. Eine Messingschicht von nur 0,4 cm kann daher keine wesentliche Störung der primären Energieverteilung verursachen. Um auch die vom Blei herrührenden Störungen durch Resonanzstreuung wieder auszuglätten, wurde noch zwischen den Bleipanzer und die Kammer ein Graphitblock von 10 cm Dicke gebracht. Dieser sollte als „Moderator" dienen, d. h. es sollten durch elastische Stöße zwischen den Neutronen und den verhältnismäßig leichten C-Atomen die durch das Blei in das Neutronenspektrum gerissenen Löcher wieder verschmiert werden. Der Kohlenstoff selbst

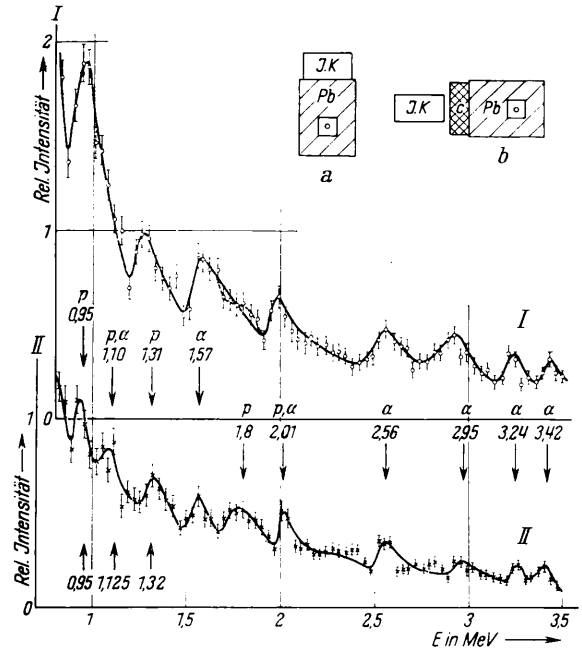


Abb. 7. Energieverteilung der Reaktionsprodukte bei 305 Torr. I ohne, II mit Kohlenstoff-Moderator.

hat, soweit bekannt, keine ausgeprägten Streuresonanzen in dem fraglichen Energiegebiet[28, 33, 34].

Diese Messungen wurden bei einem Stickstoffdruck von 305 Torr ausgeführt und nur für Teilchenenergien bis zu 3,5 MeV ausgewertet. Für die höheren Energien dürfte sich eine solche Kontrolle erübrigen, weil hier die Resonanzquerschnitte des Bleis und Aluminiums schon viel kleiner sein müssen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7, Kurve II, wiedergegeben; Kurve I stellt nochmals die entsprechenden Ergebnisse mit der ersten Anordnung dar (Kurve II der Abb. 4 u. 5). Der Vergleich zeigt, daß in Kurve II ein neues Maximum bei 1,10 MeV auftritt. Ferner erscheint bei 1,8 MeV ein gut ausgebildetes, verhältnismäßig breites Maximum, das mit der ersten Anordnung zwar andeutungsweise, aber nicht sicher erhalten wurde. Diese beiden Maxima sehen wir ebenfalls als gesichert an. Im übrigen stimmen die mit beiden Anordnungen erhaltenen Ergebnisse in allem wesentlichen überein.

[25] H. H. Barschall, C. K. Bockelman, R. E. Peterson u. R. K. Adair, Physic. Rev. **76**, 1146 [1949].
[26] H. Aoki, Proc. physico-math. Soc. Japan **21**, 232 [1939].
[27] W. H. Zinn, S. Seely u. V. W. Cohen, Physic. Rev. **56**, 260 [1939].
[28] M. R. MacPhail, Physic. Rev. **57**, 669 [1940].
[29] R. Fields, B. Russel, D. Sachs u. A. Wattenberg, Physic. Rev. **71**, 508 [1947].
[30] H. H. Goldsmith, H. W. Ibser u. B. T. Feld, Rev. Mod. Physics **19**, 1 [1947].
[31] M. Teucher, Z. Physik **126**, 410 [1949].
[32] J. R. Dunning, Physic. Rev. **45**, 586 [1934].
[33] C. L. Bailey u. a., Physic. Rev. **70**, 583 [1946].
[34] D. H. Frisch, Physic. Rev. **70**, 589 [1946].

Durch die oben angegebenen Blei-Resonanzen würden allein diejenigen (n, p)-Reaktionen beeinträchtigt, die zum Grundzustand des C^{14}-Kerns und zu Teilchenenergien von 0,95; 1,125 und 1,32 MeV führen (alle übrigen Reaktionen sind zu stark endotherm). Diese drei Energiewerte sind in Abb. 7 unten durch Pfeile markiert. Man sieht, daß alle drei zufällig sehr nahe bei je einem Resonanzmaximum liegen. Das Maximum bei 0,95 MeV ist nun ohne Kohlenstoffmoderator mindestens ebenso hoch wie mit Moderator. man kann daher schließen, daß diese Resonanz jedenfalls nicht zum (n, p)-Prozeß mit unangeregtem Endkern gehört. Umgekehrt tritt das Maximum bei 1,10 MeV nur mit Moderator deutlich auf. muß also im wesentlichen dem (n, p)-Prozeß zugeordnet werden. Das Maximum bei 1.31 MeV wird anscheinend durch die dritte Blei-Resonanz etwas in der Flanke angegriffen, was für die Entstehung aus der (n, p)-Reaktion sprechen würde. Es muß aber durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß zufällig an mehr oder weniger gleicher Stelle gleichzeitig eine (n, α)- und eine (n, p)-Reaktion ein Maximum erzeugt.

Mit der neuen Anordnung wurde noch durch weitere Druckverminderung auf 90 Torr versucht, auch eine direkte Aussage über die Maxima unterhalb 1,9 MeV bezüglich ihrer Herkunft aus (n, α)- oder (n, p)-Prozessen zu gewinnen. Aber die Intensität war zu schwach, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Außerdem treten bei so kleinem Druck noch weitere Komplikationen auf: der natürliche Nulleffekt wird größer, und die Produkte der Kernreaktionen in der Kammerwand (α-Teilchen und Protonen) machen sich störend bemerkbar. Beides kommt daher, daß hier die Antikoinzidenzschaltung schlecht arbeitet. weil wegen des geringen Druckes die in der Nebenkammer absorbierte Teilchenenergie häufig unter der Einsatzenergie von rd. 200 keV bleibt (vgl. Abschn. 3).

In der ersten Spalte der Tab. 1 sind die gemessenen Resonanzenergien E der Reaktionsprodukte zusammengestellt.

8. Das Termschema des N^{15}

Aus den beobachteten Resonanzenergien E sind nun die zugehörigen Anregungsenergien E_a des Zwischenkernes N^{15} zu berechnen. Es ist zweckmäßig, E_a zunächst nicht vom Grundzustand des N^{15} aus zu rechnen. sondern als Nullniveau die Energiesumme

E = gemessene Resonanzenergie	E_a = Term des N^{15}-Kernes über $C^{14}+p$; E_n = Neutronenenergie							
	$N^{14}(n,p)C^{14}$		$N^{14}(n,p)C^{14*}$		$N^{14}(n,\alpha)B^{11}$		$N^{14}(n,\alpha)B^{11*}$	
	E_a	E_n	E_a	E_n	E_a	E_n	E_a	E_n
0,60	—	0	—	—	—	—	—	—
0,95	—	—	6,25	6,05	—	—	—	—
1,10	1,07	0,50	—	—	1,89	1,38	—	—
1,31	1,26	0,71	—	—	—	—	(4,08)	(3,73)
1,57	—	—	(6,82)	(6,67)	2,32	1,85	—	—
1,80	—	—	7,04	6,90	—	—	—	—
2,00	1,90	1,40	—	—	2,73	2,28	(4,73)	(4,42)
2,34	2,22	1,74	—	—	—	—	—	—
2,56	—	—	—	—	3,25	2,84	—	—
2,80	2,65	2,20	—	—	—	—	(5,48)	(5,22)
2,98	—	—	—	—	—	—	5,64	5,40
3,24	—	—	—	—	—	—	5,88	5,66
3,42	—	—	—	—	4,05	3,70	—	—
3,80	—	—	—	—	4,41	4,08	—	—
4,10	—	—	—	—	4,69	4,38	—	—
4,51	—	—	—	—	—	—	7,07	6,93
4,87	—	—	—	—	5,41	5,15	—	—
5,20	—	—	—	—	5,71	5,48	—	—
5,45	—	—	—	—	5,95	5,73	—	—
5,80	—	—	—	—	6,27	6,08	—	—
6,40	—	—	—	—	6,83	6,68	—	—
6,76	—	—	—	—	7,17	7,04	—	—
7,18	—	—	—	—	7,57	7,46	—	—
7,88	—	—	—	—	8,22	8,16	—	—
8,45	—	—	—	—	8,76	8,73	—	—

Tab. 1. Energien in MeV.

eines ruhenden C^{14}-Kernes und eines freien ruhenden Protons zu wählen. Dann zeigt eine einfache Überlegung, daß

$$E_a = \frac{14}{15}(E-Q)+Q_p \qquad (3)$$

ist, wobei Q die Energietönung der gerade vorliegenden Reaktion, $Q_p = 0{,}60$ MeV die Energietönung der (n, p)-Reaktion ist, die zum Grundzustand des C^{14} führt. Die zugehörige Energie E_n des Neutrons ist

$$E_n = E-Q\,. \qquad (4)$$

Die Gl. (3) gilt ganz allgemein für alle Reaktionen, die der N^{14}-Kern mit Neutronen ausführen kann*. Im einfachsten Fall führt die Reaktion unmittelbar zum Grundzustand des Endkernes. Die Energietönungen hierfür, Q_p für den (n, p)-Prozeß, Q_α für den (n, α)-Prozeß, sind wiederholt gemessen worden. Q_p ist schon oben diskutiert worden (Abschn. 5), wir wählen auch hier $Q_p = 0.60$ MeV. Für Q_α nehmen wir an[35] $Q_\alpha = -0{,}28$ MeV.

* Hierbei ist vorausgesetzt, daß zwischen Einfang und Aussendung der Teilchen kein γ-Übergang des Zwischenkerns eingeschaltet ist. Sonst käme zu (3) noch ein Glied $-E_a/15$, zu (4) ein Glied $+E_a$ rechts hinzu.

[35] W. F. Hornyak u. T. Lauritsen, Rev. Mod. Physics **20**, 191 [1948]; T. Lauritsen, Nucl. Science Series Nr. **5** [1949]; W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison u. W. A. Fowler, Rev. Mod. Physics **22**, 291 [1950].

Damit sind aber nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Bei den hohen Resonanzenergien, die hier beobachtet werden konnten, ist es, im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, energetisch durchaus möglich, daß der Endkern zunächst in einem angeregten Zustand entsteht und erst nachträglich unter γ-Emission in den Grundzustand übergeht. In diesem Falle verringert sich die Energietönung um die Anregungsenergie des Endkernes. Nach [35] ist die erste Anregungsenergie des C^{14}: 5,7, die des B^{11}: 2,14 MeV; höhere Anregungen können außer Betracht bleiben. Gl. (3) lautet daher für die vier möglichen Endkerne:

$$E_a = \frac{14}{15} E + \begin{cases} 0{,}04 \text{ MeV für } C^{14} \\ 5{,}36 \text{ MeV für } C^{14*} \\ 0{,}86 \text{ MeV für } B^{11} \\ 2{,}86 \text{ MeV für } B^{11*}. \end{cases}$$

Die Genauigkeit dieser Zahlen und der gemessenen E-Werte ist vorläufig noch nicht ausreichend für eine sichere Zuordnung zu angeregten oder unangeregten Endkernen [35a]. Daher dürfte es am zweckdienlichsten sein, die Zuordnungen unter zwei verschiedenen extremen Gesichtspunkten durchzuführen:

a) Wo immer möglich, sollen mehrere Resonanzen einem gemeinsamen N^{15}-Niveau mit Übergängen zu verschiedenen Endkernen zugeordnet werden, so daß man mit möglichst wenig N^{15}-Niveaus auskommt.

b) Es sollen nur unangeregte Endkerne angenommen werden, so daß sich die größtmögliche Zahl von N^{15}-Niveaus ergibt.

Berücksichtigt man die experimentell bereits getroffenen Entscheidungen zwischen (n, p)- und (n, α)-Prozessen (Abschn. 5—7), so erhält man nach a) die Zuordnungen, wie sie in Tab. 1 und Abb. 8 zusammengestellt sind. In einigen Fällen sind innerhalb der Meßgenauigkeit mehrere Zuordnungen möglich, die sich nicht einmal gegenseitig auszuschließen brauchen. Solche Fälle sind in Tab. 1 durch Einklammern, in Abb. 8 durch Strichelung gekennzeichnet.

Geht man von dem anderen extremen Standpunkt b) aus, so zeigt sich, daß zu den in Abb. 8 verzeichneten N^{15}-Termen höchstens noch die folgenden als energetisch möglich hinzukommen:

$$(E_a = 1{,}73) \text{ aus } E = 0{,}95 \text{ (n, } \alpha) \text{ und } E = 1{,}80 \text{ (n, p)}$$
$$E_a = 3{,}65 \text{ aus } E = 2{,}98 \text{ (n, } \alpha)$$
$$E_a = 3{,}88 \text{ aus } E = 3{,}24 \text{ (n, } \alpha)$$
$$E_a = 5{,}07 \text{ aus } E = 4{,}51 \text{ (n, } \alpha).$$

Der Term $E_a = 1{,}73$ MeV dürfte, obwohl er scheinbar doppelt belegt ist, nicht existieren. Hierfür gibt es mehrere unabhängige experimentelle Hinweise:

Erstens müssen die Reaktionen, die zum Grundzustand des Endkernes führen, umkehrbar sein und

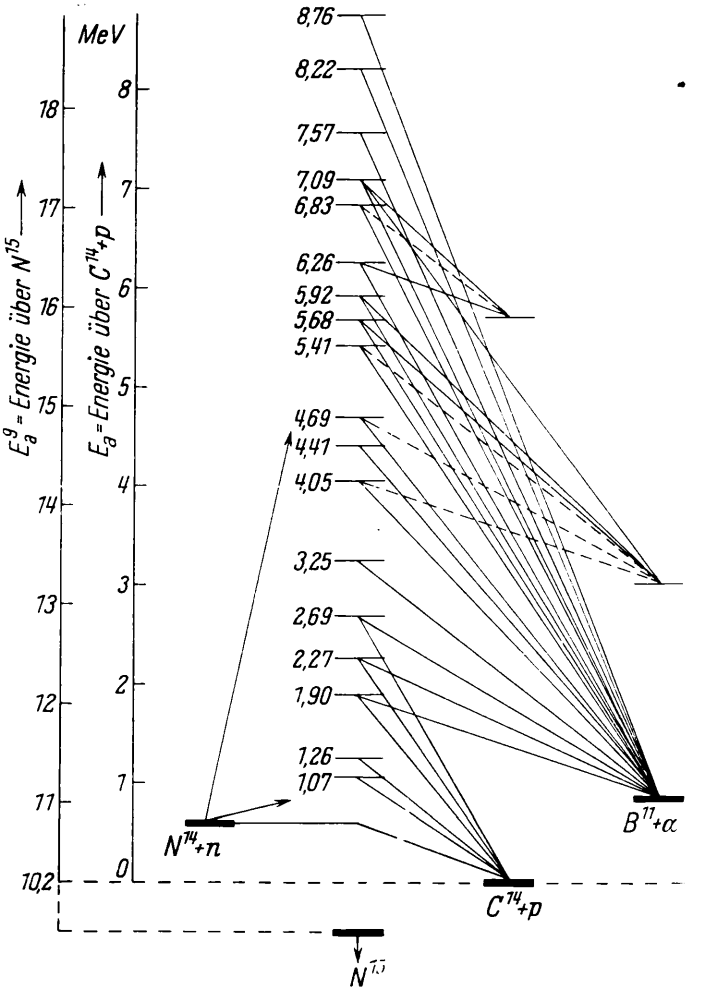


Abb. 8. Umwandlungs- und Termschema.

dieselben Terme des Zwischenkernes ergeben, wie in der Tat von Maurer [36] erstmalig an der N^{14}(n, α)- bzw. B^{11}(α, n)-Reaktion erwiesen wurde. Nun ist die Umkehrreaktion unserer (n, p)-Reaktion, nämlich

$$C^{14} + p \longrightarrow N^{15*} \longrightarrow N^{14} + n$$

kürzlich [22] auf Resonanzen untersucht worden. Die so gefundenen E_a-Werte (bis zu 2,67 MeV hinauf) stimmen befriedigend mit den unseren überein, aber ein $E_a = 1{,}73$ MeV tritt nicht auf [36a].

[35a] Der Anregungszustand des C^{14} bei 5,7 MeV ist neuerdings wieder zweifelhaft geworden; W. W. Buechner u. Mitarb., Physic. Rev. **80**, 769 [1950] (Anm. b. d. Korr.).

[36] W. Maurer, Z. Physik **107**, 721 [1937].

[36a] Dasselbe zeigen die letzten Messungen von C. H. Johnson u. H. H. Barschall, Physic. Rev. **80**, 818 [1950] (Anm. b. d. Korr.).

Zweitens haben Stebler und Huber[11] sowie Barschall und Battat[10] ebenfalls die Neutronenreaktionen des Stickstoffs untersucht, aber mit Neutronen geringerer Energie. Die so gemessenen E_a-Werte stimmen wiederum gut mit den von uns gefundenen überein, aber ein $E_a = 1{,}73$ MeV fehlt auch in diesen beiden Fällen.

Damit ist erwiesen, daß die Resonanzmaxima bei $E_a = 0{,}95$ und 1,80 MeV nur durch Neutronen von höherer Energie als etwa 2,8 MeV herrühren können. Dann müssen sie aber aus Gründen der Energiebilanz zu angeregten Endkernen gehören.

Daher wären dem Termschema des N^{15}, wie es in Abb. 8 wiedergegeben ist, höchstens noch drei Terme hinzuzufügen. Somit ist das Termschema, so provisorisch es im übrigen noch sein mag, doch einigermaßen unabhängig von den noch zweifelhaften Übergängen. Das Schema erscheint auch in folgender Hinsicht vernünftig. In fast allen Fällen liegen die auslösenden Neutronenenergien unterhalb 7,5 MeV, also in dem intensitätsreichen Teil des Ra + Be-Neutronenspektrums[32]. Nur für die drei höchsten Resonanzgruppen ist die Neutronenenergie größer, und diese Gruppen sind in der Tat verhältnismäßig schwach. Es ist auch durchaus möglich, daß in diesem Bereich einige weitere schwache Resonanzen der Beobachtung entgingen.

An sich ist natürlich noch zu erwarten, daß viele Übergänge von den hohen N^{15}-Niveaus nach dem Grundzustand von C^{14} vorkommen. Daß diese hier nicht beobachtet wurden, hat seinen Grund einfach darin, daß die Kammer zu klein war, um die weitreichenden Protonen, die dabei entstehen, zu fassen.

Die wirklichen Anregungsenergien E_a^g des N^{15}-Kernes, bezogen auf dessen *Grundzustand*, sind offenbar

$$E_a^g = E_a + E_B^p .$$

wo E_B^p die Bindungsenergie eines Protons im N^{15}-Kern ist. Mit den derzeitigen Massenwerten[24] ergibt dies

$$E_a^g = E_a + 10{,}17 \text{ MeV} .$$

Man kann für diese Berechnung auch die Bindungsenergie E_B^n eines Neutrons im N^{15}-Kern zugrunde legen. Diese ist kürzlich von Kinsey u. a.[37] auf γ-spektroskopischem Wege recht genau bestimmt worden zu 10.82 MeV. Dann wird in guter Übereinstimmung

$$E_a^g = E_a + E_B^n - Q_p = E_a + 10{,}22 \text{ MeV} .$$

In Abb. 8 sind diese Werte in einer zweiten Ordinatenskala angegeben. Dieselben Autoren haben auch die tiefer als E_B^n liegenden Anregungszustände des N^{15} spektroskopisch bestimmt:

$$E_a^g = 5{,}29;\ 6{,}32;\ 7{,}16;\ 7{,}36;\ 8{,}28;\ 9{,}16 \text{ MeV} .$$

Damit sind mindestens 24 Terme des N^{15}-Kernes in dem Gebiet von 0 bis 19 MeV Anregungsenergie bekannt.

9. Diskussion

Bisher war das Schema Abb. 8 nur für Anregungsenergien $E_a < 3$ MeV einigermaßen sicher bekannt. Einige höher liegende Terme des N^{15} konnten jedoch kürzlich von Richardson (Rice Institute, Houston, USA.) bestimmt werden, und zwar aus der Anregungskurve der Reaktion $C^{13}(d,n)N^{14}$. Die beobachteten Resonanzen entsprechen $E_a^g = 16{,}65$; 16,91; 17,47 und 17,69 MeV; die zweite und vierte dieser Resonanzen sind verhältnismäßig breit.* Es dürfte vorläufig kaum möglich sein, diese Terme sicher mit bestimmten von uns gemessenen zu identifizieren**. Bemerkenswert ist jedoch, daß auch bei den ganz andersartigen Messungen von Richardson die Termdichte in diesem Bereich nicht größer herauskommt als bei uns. Diese Frage der Termdichte ist von besonderem Interesse.

Nach den allgemeinen Vorstellungen über angeregte Kerne muß nämlich die gesamte Termdichte rasch nach oben zunehmen, z. B. nach dem Tröpfchenmodell etwa um den Faktor 40 in dem hier untersuchten Anregungsbereich von 10 bis 19 MeV[38]. Allerdings ist von vornherein nicht zu erwarten, daß *alle* möglichen Terme bei den speziellen Prozessen, die hier untersucht wurden, in Erscheinung treten; vor allem werden die Terme mit hohem Spin ausfallen, weil durch das Neutron kein hoher Spin übertragen werden kann. Aber selbst die Terme, die zu einem und demselben Spin gehören, müßten noch eine deutliche, wenn auch nicht so starke Zunahme

[37] B. B. Kinsey, G. A. Bartholomew u. W. H. Walker, Physic. Rev. 77, 723 [1950].

[38] A. H. Bethe, Rev. Mod. Physics 9, 89 [1937].

* Nach freundlicher privater Mitteilung von Professor T. W. Bonner.

** Wenn man einen systematischen relativen Fehler von 0,35 MeV zwischen der Energieskala von Richardson und der unseren zulassen will und Richardsons Terme um diesen Betrag erhöht, so fallen drei davon innerhalb 0,05 MeV mit unseren E_a 6,83; 7,09; 7,57 MeV zusammen, während der vierte bei uns fehlen würde.

der Dichte nach oben zeigen. Dies scheint nach unserem Ergebnis nicht der Fall zu sein. Es ist zwar durchaus möglich, daß einzelne nahe benachbarte Terme nicht aufgelöst wurden, jedoch ginge es nicht an, die beobachteten Maxima etwa als statistische Häufungen einer *viel* größeren Zahl von Termen zu deuten. Für dieses interessante Ergebnis läßt sich folgende grob-qualitative Deutung geben.

Wenn man zunächst der Einfachheit halber die Wechselwirkung zwischen den Nukleonen als schwach ansieht, so kann man sagen: die übliche Theorie der Termdichte erfaßt alle Terme, die durch Mitwirkung einer beliebig großen, bis zur vollen Zahl der Nukleonen zustande kommen. Bei hoher Anregung (hoher Kerntemperatur) können alle, bei niedriger Anregung (niedriger Temperatur) jedoch nur wenige Nukleonen ins Spiel kommen, weil im letzteren Falle immer eine Mehrzahl der Freiheitsgrade eingefroren sein muß. Dringt nun ein Neutron in den Kern ein, so wird es in jedem Falle zunächst nur auf einen kleinen Teil der Nukleonen Energie übertragen. Ist die Anregungsenergie genügend groß, so kann sie sich auf den ganzen Kern ausbreiten, aber diese Einstellung des thermischen Gleichgewichts braucht eine gewisse Zeit, die um so länger sein wird, je schwächer die Wechselwirkung zwischen den Nukleonen ist, oder je kleiner das „Wärmeleitvermögen" der Kernmaterie ist (indem wir vom „Wärmeleitvermögen" bei einem Kern mit nur 15 Nukleonen sprechen, tun wir allerdings dem statistischen Kernmodell schon wieder einigen Zwang an). Wenn nun diese Ausbreitungszeit größer wird als die Lebensdauer des angeregten Kernes, so können überhaupt nur solche Terme angeregt werden, bei denen die Anregungsenergie sich auf eine kleine Zahl von Nukleonen konzentrieren kann; man kann dies als „partielle" Anregung bezeichnen. Es werden dann also nur etwa so viel Terme auftreten, wie einem als abgeschlossen betrachteten Teil des Gesamtkernes zukommen würden, und das ist nur ein Bruchteil der insgesamt möglichen Terme.

In unserem Falle werden nun die Dinge ungefähr folgendermaßen liegen. Bei kleiner Neutronenenergie, also schwacher Anregung, sind nach dem obigen überhaupt nur partielle Anregungszustände des Zwischenkernes möglich. Diese sind aber gerade diejenigen, die am leichtesten durch den Neutroneneinschuß direkt entstehen können. Daher kann in diesem Gebiet die Mehrzahl der überhaupt möglichen Terme entstehen, zumal die Lebensdauer dieser Terme verhältnismäßig groß ist. Bei großer Neutronenenergie, also hoher Anregung des Zwischenkernes, machen dagegen die Zustände mit partieller Anregung nur einen kleinen Teil aller möglichen Zustände aus. Außerdem ist hier die Lebensdauer viel kürzer, weil die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß *ein* Nukleon genügend Energie erhält, um den Kern zu verlassen, viel größer wird. Daher können nach obiger Überlegung nur die wenigen Terme mit partieller Anregung in Erscheinung treten, die Termdichte erscheint wesentlich herabgesetzt.

Nimmt man hiernach an, daß an den von uns beobachteten Termen nur wenige Nukleonen beteiligt sind, so ist auf der anderen Seite auch klar, daß dies mehr als ein Nukleon sein muß, schätzungsweise mindestens drei, weil andernfalls die Lebensdauer so kurz wäre, daß die Schärfe der Terme bei einer Anregungsenergie von fast 20 MeV nicht zu verstehen wäre.

Wenn an diesem groben Bilde etwas Richtiges ist, erhält man auf diese Weise eine ungefähre Vorstellung von der Größe des Wärmeleitvermögens der Kernmaterie. Durch das endliche Wärmeleitvermögen wird die Gültigkeit der ursprünglichen Bohrschen Vorstellung vom Ablauf der Kernreaktionen eingeschränkt[39].

Natürlich wird bei der partiellen Anregung der Ausbreitungsbereich der Anregungsenergie nicht scharf begrenzt sein, ebensowenig wie bei der gewöhnlichen Wärmeleitung. Daher ist zu erwarten, daß weitere schwache, hochliegende Terme zum Vorschein kommen würden, wenn unsere Versuche mit wesentlich größerer Genauigkeit ausgeführt werden könnten.

10. Absorptionsversuche an Stickstoff

Bringt man einen stickstoffhaltigen Absorber vor die Stickstoffkammer, so ist zu erwarten, daß der Absorber gerade diejenigen Neutronenenergien schwächt, die imstande wären, in der Kammer Umwandlungen hervorzurufen. Die Resonanzmaxima der Abb. 4—6 müssen also durch einen Stickstoffabsorber abgeflacht oder ganz zum Verschwinden gebracht werden. Aus der hierzu nötigen Absorberdicke könnte man im Prinzip Schlüsse auf die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen ziehen. Solche Versuche wurden erstmalig von Zagor und Valente[9] gemacht und führten diese Verfasser zu dem überraschenden Schluß, daß die so gefundenen Wirkungsquerschnitte größenordnungsmäßig größer sind, als theoretisch zu erwarten wäre.

[39] Wegen der Grenzen der Bohrschen Vorstellung vgl. auch V. F. Weißkopf, Helv. physica Acta **23**, 187 [1950].

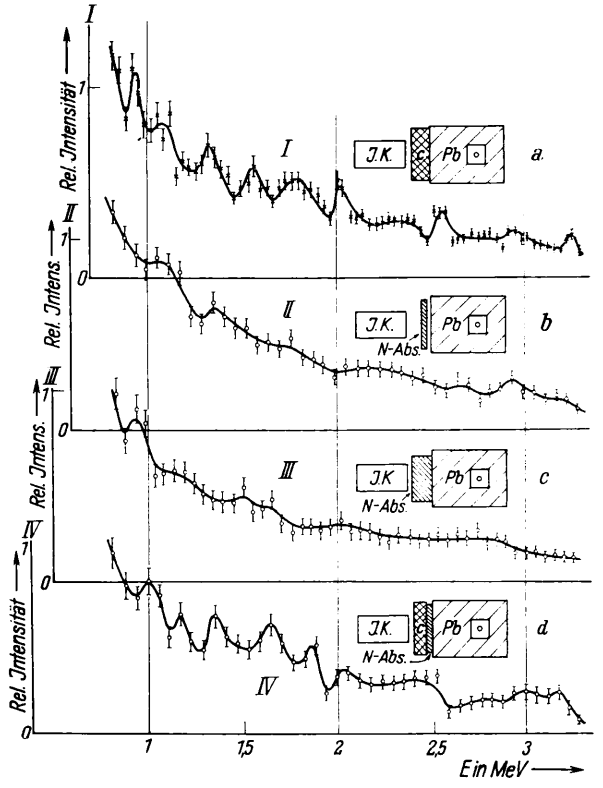


Abb. 9. Versuche mit Stickstoffabsorber.

Zur Nachprüfung dieses Ergebnisses wurden einige nicht sehr ausgedehnte Versuche gemacht. Als Absorber diente Dicyandiamid $H_2N{\cdot}C(:NH){\cdot}NH{\cdot}CN$ in Schichten von 1,5 und 7,5 g/cm² (1 bzw. 5 g Stickstoff/cm²). Die Absorber wurden an die Stelle des Kohlenstoffmoderators (Abb. 7 b) gebracht, sonst war die Anordnung dieselbe wie bei Kurve II in Abb. 7. Die Ergebnisse zeigen die Kurven II und III von Abb. 9. Die Kurve II aus Abb. 7 wurde hier noch einmal zum Vergleich als Kurve I eingezeichnet. Obwohl die statistischen Fehler noch ziemlich groß sind, kann man doch erkennen, daß schon 1 g Stickstoff/cm² genügt, um die Resonanzmaxima fast ganz zum Verschwinden zu bringen.

Nimmt man an, daß die Höhe der Maxima über den Minima auf den e-ten Teil reduziert wurde, so würde man daraus mit Zagor und Valente auf einen Wirkungsquerschnitt von $14/(6{\cdot}10^{23}) = 23{\cdot}10^{-24}$ cm² zu schließen haben. Nach der üblichen Theorie der Kernresonanzen wäre demgegenüber z. B. für eine Neutronenenergie von 2 MeV höchstens ein Wirkungsquerschnitt von $1{,}3{\cdot}10^{-24}$ cm² im Resonanzmaximum zu erwarten [40].

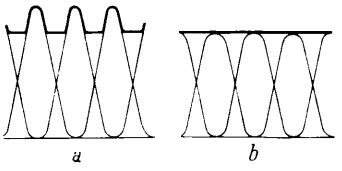


Abb. 10. Wirkung der „Selbstumkehr", schematisch.

Das experimentelle Ergebnis von Zagor und Valente bestätigt sich also im wesentlichen. Dennoch dürfte der daraus gezogene Schluß auf eine Diskrepanz mit der Theorie nicht unbedingt stichhaltig sein, wie an Hand der Abb. 10 gezeigt werden kann. In Abb. 10 a ist in grober Vereinfachung die beobachtete Energieverteilung in die Beiträge der einzelnen Resonanzen zerlegt. Der Absorber bewirkt nun eine Art „Selbstumkehr" dieser Linien, durch die bei dünnem Absorber im wesentlichen nur die Spitzen der Resonanzkurven abgeschnitten werden, wie in Abb. 10 b angedeutet ist. Durch Überlagerung dieser modifizierten Resonanzkurven entsteht eine praktisch gleichförmige Energieverteilung. Offenbar wäre es ganz abwegig, aus einer solchen Beobachtung den Schluß zu ziehen, daß die resonanzfähigen Neutronen vollständig wegabsorbiert worden seien. Diese qualitative Überlegung soll nur zeigen, daß es außerordentlich schwierig sein dürfte, aus derartigen Versuchen sichere Schlüsse auf Wirkungsquerschnitte zu ziehen.

Bei einem weiteren Versuch wurde zwischen dem dünnen Stickstoff-Absorber und der Kammer eine Graphitplatte von 8,5 g/cm² eingeschaltet. Diese wirkt wiederum als „Moderator", indem sie die durch den N-Absorber entstandenen spektralen Lücken abflacht und nach kleineren Energien verschiebt, so daß sie nicht mehr mit den Resonanzstellen des Stickstoffs zusammenfallen. Daher konnten jetzt in der Kammer die Resonanzprozesse sich wieder bemerkbar machen. Dies findet man bestätigt, wenn man die Kurve IV der Abb. 9 mit der Kurve II vergleicht. Es ist andererseits jedoch nicht zu erwarten, daß die Kurve IV in allen Einzelheiten mit der ohne Stickstoffabsorber erhaltenen Kurve I in Abb. 9 übereinstimmt, weil die Neutronenspektren immerhin verschieden waren.

Bei dieser Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankenswerterweise zur Verfügung stellte.

[40] Mattauch-Flügge, Kernphysikalische Tabellen, Seite 61, 1942.

Dynamik des Plasmas II

Plasma mit Neutralgas

Von Arnulf Schlüter

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 73—78 [1951]; eingegangen am 16. Dezember 1950)

Aus der Impulsbilanz zweier entgegengesetzt geladener Teilchensorten (Ionen und Elektronen) und einer neutralen Komponente werden die Gleichungen für die Gesamtbewegung, die ambipolare Diffusion und den elektrischen Strom in einem elektromagnetischen Felde hergeleitet. Es wird darauf hingewiesen, daß man nicht einfach von einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit quer zu den magnetischen Feldlinien sprechen kann. Als Anwendungsbeispiel wird der Einfluß des magnetischen Eigenfeldes auf eine Glimmentladung untersucht.

Impulsbilanz

In der ersten Untersuchung dieser Reihe[1] hatten wir ein Gas betrachtet, das so weitgehend ionisiert ist, daß die Wirkung des nicht ionisierten Gasteils (des „Neutralgases") sowohl auf die elektrischen (Leitfähigkeit) als auch auf die mechanischen Eigenschaften dieses „Plasmas" vernachlässigt werden konnten. Für viele Anwendungen, besonders in der Astrophysik, ist diese Näherung durchaus berechtigt, während bei den meisten terrestrischen Plasmen der Ionisationsgrad wenige Prozent nicht übersteigt.

Für solche Plasmen wollen wir nun wieder Bewegungs- und Diffusionsgleichungen aufstellen, indem wir von den Impulsgleichungen der einzelnen Komponenten ausgehen und diese algebraisch umformen. Um dabei zu nicht allzu unübersichtlichen Ausdrücken zu gelangen[2], führen wir außer den Annahmen, die wir in der ersten Untersuchung gemacht hatten (als geladenes Teilchen werden Ionen mit der Ladung $+e$ und in gleicher räumlicher Dichte Elektronen der Ladung $-e$ angenommen, von der inneren Reibung der einzelnen Komponenten wird abgesehen), noch folgende ein:

1. Als ponderomotorische Kräfte mögen neben den elektromagnetischen Kräften nur die Gradienten der Partialdrucke und ein äußeres Schwerefeld (mit der Beschleunigung $\mathfrak{g}$) auftreten.

2. Die gegenseitigen Geschwindigkeiten der einzelnen Komponenten seien so gering, daß wir für alle substantiellen zeitlichen Ableitungen schreiben können $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathfrak{v}\ \mathrm{grad})$, wobei $\mathfrak{v}$ die mittlere Geschwindigkeit (Schwerpunktsgeschwindigkeit) aller Komponenten bedeutet — der einzige hierdurch vernachlässigte Effekt, der von Interesse sein könnte, ist die Änderung der Diffusion im Geschwindigkeitsgefälle[3].

Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein:

	Ionen	Elektronen	Geladene Teilchen insgesamt („Plasma")	Neutralgas	Insgesamt
Ladung	$+e$	$-e$	—	0	—
Masse	m_i	m_e	—	m_n	—
Teilchendichte [cm^{-3}]	$N_\mathrm{i} = N_\mathrm{p}$	$N_\mathrm{e} = N_\mathrm{p}$	$2\,N_\mathrm{p}$	N_n	$2\,N_\mathrm{p} + N_\mathrm{n}$
Massendichte	$\varrho_\mathrm{i} = m_\mathrm{i} N_\mathrm{p}$	$\varrho_\mathrm{e} = m_\mathrm{e} N_\mathrm{p}$	$\varrho_\mathrm{p} = \varrho_\mathrm{i} + \varrho_\mathrm{e}$	$\varrho_\mathrm{n} = m_\mathrm{n} N_\mathrm{n}$	$\varrho = \varrho_\mathrm{p} + \varrho_\mathrm{n}$
Geschwindigkeit[4]	$\mathfrak{v}_\mathrm{i}$	$\mathfrak{v}_\mathrm{e}$	$\mathfrak{v}_\mathrm{p} = (\varrho_\mathrm{i}\mathfrak{v}_\mathrm{i} + \varrho_\mathrm{e}\mathfrak{v}_\mathrm{e})/\varrho_\mathrm{p}$	$\mathfrak{v}_\mathrm{n}$	$\mathfrak{v} = (\varrho_\mathrm{p}\mathfrak{v}_\mathrm{p} + \varrho_\mathrm{n}\mathfrak{v}_\mathrm{n})/\varrho$
Partialdruck	p_i	p_e	$p_\mathrm{p} = p_\mathrm{i} + p_\mathrm{e}$	p_n	$p = p_\mathrm{p} + p_\mathrm{n}$.

Bei den meisten Anwendungen kann wegen der vernachlässigbaren Elektronenmasse $\varrho_\mathrm{p} = \varrho_\mathrm{i}$ und $\mathfrak{v}_\mathrm{p} = \mathfrak{v}_\mathrm{i}$ gesetzt werden. Wir schreiben die Formeln aber so, daß sie auch dann gelten, wenn die negativen Ladungsträger ebenfalls Ionen sind.

Wenn man nun noch entsprechend der ersten

[1] A. Schlüter, Dynamik des Plasmas I. Z. Naturforschg. **5a**, 72 [1950]. Die Kenntnis dieser Arbeit wird im folgenden nicht vorausgesetzt.

[2] Die allgemeinsten Gleichungen finden sich wieder in dem Werke von S. Chapman u. T. G. Cowling: The mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge 1939.

[3] Die Bedeutung dieses Effektes wird in der dritten Untersuchung dieser Reihe erläutert.

[4] Geschwindigkeit im Sinne der Hydrodynamik, nicht Molekülgeschwindigkeit.

Näherung der kinetischen Gastheorie annimmt, daß die Impulsübertragung zwischen den einzelnen Komponenten proportional ihren Geschwindigkeitsdifferenzen ist, sehen die Gleichungen, die die Impulsbilanz für jede Komponente darstellen, so aus[5]:

$$\varrho_i\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}_i/\mathrm{d}t) + N_p^{\,2}\,\alpha_{ie}(\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_e) + N_p N_n\,\alpha_{in}\,(\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_n) = N_p\,e\,\{\mathfrak{E} + [(\mathfrak{v}_i/c)\,,\mathfrak{H}]\} - \operatorname{grad} p_i + \varrho_i\,\mathfrak{g}\,; \quad (1)$$

$$\varrho_e\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}_e/\mathrm{d}t) + N_p^{\,2}\,\alpha_{ie}\,(\mathfrak{v}_e - \mathfrak{v}_i) + N_p N_n\,\alpha_{en}\,(\mathfrak{v}_e - \mathfrak{v}_n) = -\,N_p\,e\,\{\mathfrak{E} + [(\mathfrak{v}_e/c)\,,\mathfrak{H}]\} - \operatorname{grad} p_e + \varrho_e\,\mathfrak{g}\,; \quad (2)$$

$$\varrho_n\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}_n/\mathrm{d}t) + N_p N_n\,\alpha_{in}\,(\mathfrak{v}_n - \mathfrak{v}_i) + N_p N_n\,\alpha_{en}\,(\mathfrak{v}_n - \mathfrak{v}_e) = -\operatorname{grad} p_n + \varrho_n\,\mathfrak{g}\,. \quad (3)$$

Auf den rechten Seiten stehen die diffusionserzeugenden Kräfte (pro Volumeneinheit): Als Repräsentant der äußeren Kräfte ist nur die Schwerkraft angegeben. Das Auftreten der Gradienten der Partialdrucke entspricht dem bekannten Ergebnis der Gastheorie[6], daß sich diese wie äußere Kräfte verhalten. Für die geladenen Teilchen tritt dann noch das Glied hinzu, das die Lorentz-Kraft auf die in einem elektromagnetischen Felde bewegten Ladungen darstellt. Es könnten noch weitere diffusionserzeugende Faktoren berücksichtigt werden: z. B. Thermodiffusion (die aber in einer verwickelten Weise von den Molekül-eigenschaften abhängt, und zwar nicht nur dem Betrage nach, sondern auch im Vorzeichen), Strahlungsdruck. Von diesen wird hier aber bewußt abgesehen. Der Strahlungsdruck erfordert stets, wenn er überhaupt interessiert, eine eigene Behandlung. Die Thermodiffusion ist meist unbedeutend gegenüber der Druckdiffusion, da die relativen Temperaturunterschiede fast immer klein gegen die relativen Unterschiede der Partialdrucke sind — bei thermischer Ionisation schon deswegen, weil dann i. a. die Elektronendichte stärker als linear von der Temperatur abhängt.

Die Koeffizienten α der Kopplungsglieder haben wir mit den Dichten der beteiligten Komponenten multipliziert, so daß sie, soweit Mehrfachstöße nicht betrachtet zu werden brauchen, reine Temperaturfunktionen unabhängig von allen Dichten darstellen. Mit der Zahl der „auslöschenden" Stöße γ, die wir in I eingeführt hatten, hängen sie zusammen wie:

$$\alpha_{ie} = \gamma_{ie}\,m_i\,m_e\,(\varrho_i + \varrho_e)\,. \quad (4)$$

In guter Näherung hängen die Stoßzahlen und damit die α nicht von den äußeren Kräften ab.

In höherer Näherung kann in einem stark verdünnten Gas eine gewisse Abhängigkeit vom Magnetfeld dadurch eintreten, daß die statistische Unabhängigkeit der Stöße gestört wird und insbesondere eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für eine Wiederholung des Stoßes zwischen denselben Partnern (wenn wenigstens einer von ihnen geladen ist) auftreten wird, da sie sich auf ihren Kreisbahnen um die Feldlinien wieder nähern können. Dieser Effekt ist schwer quantitativ zu fassen, besonders im Fall der Coulomb-Wechselwirkung zweier geladener Teilchen; ändert aber auch unter recht extremen Verhältnissen nicht die Größenordnung der Ergebnisse[7].

Wir formen diese Gleichungen algebraisch um, indem wir außer der Massengeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ (vgl. Tabelle) einführen:

Geschwindigkeit der ambipolaren Diffusion:

$$\mathfrak{v}_A = \mathfrak{v}_p - \mathfrak{v}_n = [1 + (\varrho_p/\varrho_n)]\,(\mathfrak{v}_p - \mathfrak{v}) \quad (5)$$

Stromdichte:

$$\mathfrak{j} = e\,N_p\,(\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_e) \quad (6)$$

und erhalten

$$\varrho\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}/\mathrm{d}t) = \frac{1}{c}\,[\mathfrak{j}\,\mathfrak{H}] - \operatorname{grad} p + \varrho\,\mathfrak{g}\,, \quad (7)$$

$$\varrho_n\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}_n/\mathrm{d}t) = a\,(\mathfrak{v}_A + b\,\mathfrak{j}) - \operatorname{grad} p_n + \varrho_n\,\mathfrak{g}\,, \quad (8)$$

$$-\,\varrho_p\,b\,\sigma\,(\mathrm{d}\mathfrak{v}_p/\mathrm{d}t) + (4\pi\sigma\cdot\mathrm{d}\,(\mathfrak{j}/\omega_p^{\,2})/\mathrm{d}t) + \mathfrak{j} = \sigma\,(\mathfrak{E}^m + \mathfrak{E}^e) \quad (9)$$

mit

$$a = N_p N_n\,(\alpha_{in} + \alpha_{en})\,[\mathrm{g\ cm^{-3}\ sec^{-1}}]\,, \quad (10)$$

$$b = (\varrho_e\,\alpha_{in} - \varrho_i\,\alpha_{en})/e\,\varrho_p\,N_p\,(\alpha_{in} + \alpha_{en})\ [\mathrm{cm^3\ Ladung^{-1}}]\,, \quad (11)$$

$$\sigma = e^2 a\,(a\,\alpha_{ie} + N_n^{\,2}\,\alpha_{in}\,\alpha_{en}) \cdot [\mathrm{g^{-1}\ cm^{-3}\ sec^{1}\ Ladung^{2}}]\,, \quad (12)$$

[5] Ein ähnliches Gleichungssystem, das sich aber nur auf stationäre Verhältnisse bezieht, wird von W. Weizel und G. Ecker in einer neueren Arbeit (Z. Physik **127**, 495 [1950]) betrachtet und zusammen mit der Annahme örtlich konstanten Gasdrucks diskutiert. Tatsächlich kann der Gasdruck im stationären Fall, wenn ein elektrischer Strom quer zu einem Magnetfeld (z. B. seinem eigenen) fließt, nicht überall der gleiche sein, da die Lorentz-Kraft nur durch einen Druckgradienten kompensiert werden kann.

[6] z. B. Gl. 8. 30, 10, S. 141, gemeinsam mit 8. 41, 7, S. 144, des Buches von Chapman und Cowling[2] für den Sonderfall eines zweikomponentigen Gemisches.

[7] Die zur Berechnung erforderliche zweite gaskinetische Näherung wurde von T. G. Cowling angegeben.

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 \varrho_p / m_i m_e \ [\sec^{-2}], \tag{13}$$

$$\mathfrak{E}^m = \mathfrak{E} + [(\mathfrak{v}_p/c), \mathfrak{H}], \tag{14}$$

$$e\mathfrak{E}^e = b\left(\operatorname{grad} p - \varrho\mathfrak{g} - \varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt}\right) - N_n/e\,a\,[\alpha_{en} \operatorname{grad} p_i + \alpha_{in} \operatorname{grad} p_e + (\varrho_i \alpha_{en} - \varrho_e \alpha_{in})\mathfrak{g}]. \tag{15}$$

Gl. (7) stellt die gesamte Impulsbilanz dar, bei der natürlich die Lorentz-Kraft des Stromes auftritt. Gl. (8) ist die Gleichung der ambipolaren Diffusion; sie wird etwas anschaulicher, wenn man die Gl. (7) subtrahiert:

$$a\mathfrak{v}_A = -\operatorname{grad} p_p + \varrho_p[\mathfrak{g} - (d\mathfrak{v}_p/dt)] + [(\mathfrak{j}/c), \mathfrak{H}] - ab\mathfrak{j}. \tag{16}$$

Ambipolare Diffusion wird also erzeugt durch *den* Teil des Gradienten des Partialdruckes des Plasmas, der nicht von den Trägheits- und Schwerekräften auf das Plasma und der Lorentz-Kraft des Stromes kompensiert wird, sowie wegen der verschiedenen Wechselwirkung mit dem Neutralgas durch einen Strom direkt. Die übliche Schreibweise

$$\mathfrak{v}_A = -D_A \operatorname{grad}(2N_p) \tag{17}$$

ist also nur richtig, wenn nicht nur die Schwere- und Trägheitskräfte verschwinden, sondern auch kein Temperaturgradient vorhanden ist, $[\mathfrak{j}\mathfrak{H}]$ und $ab\mathfrak{j}$ verschwinden. Es gilt dann

$$D_A = kT/a.$$

Gl. (9) vertritt das Ohmsche Gesetz. Auf der linken Seite stehen neben der Stromdichte noch Trägheitsglieder, die nur für die Theorie der Wellen und Schwingungen im Plasma von Bedeutung sind und hier nicht diskutiert werden sollen. Von diesen Termen abgesehen, wird der Strom hervorgerufen durch die im mit der Geschwindigkeit der Plasmakomponente mitbewegten Koordinatensysteme gemessene elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}^m$ und durch eine „eingeprägte" Feldstärke $\mathfrak{E}^e$, die die Wirkung der Druckgradienten und der Trägheitskräfte auf die relative Diffusion der Elektronen gegen die Ionen beschreibt[8]. *Die Leitfähigkeit ist unabhängig vom Magnetfeld* gegeben durch die Kombination der drei Kopplungskonstanten, die für eine Plasmastrecke der Länge l und des Querschnittes Q dem gezeichneten Ersatzschaltbild (Abb. 1) entsprechen:

$$\sigma_{ie} = e^2/\alpha_{ie}, \quad \sigma_{in} = (N_p/N_n)(e^2/\alpha_{in}), \quad \sigma_{en} = (N_p/N_n)(e^2/\alpha_{en}).$$

Der Vergleich der Gln. (7) und (9) mit (15) mit den früher ohne Berücksichtigung des Neutralgases abgeleiteten (die man aus den vorliegenden Gleichungen natürlich wiedergewinnt, wenn man $N_n = 0$ setzt) zeigt, daß sich nichts Grundlegendes geändert hat.

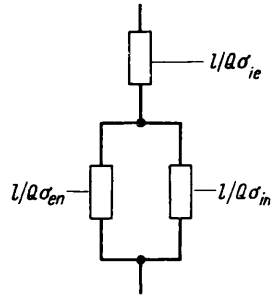


Abb. 1. Ersatzschaltbild eines Plasmazylinders (Länge l, Querschnitt Q).

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es wiederum nicht sein, die auftretenden Koeffizienten zu bestimmen. Um aber einen Anhalt für die in Frage kommenden Größenordnungen zu geben, entnehmen wir einer Arbeit von Cowling die folgenden Werte:

$$\alpha_{ie} \approx 1{,}9 \cdot 10^{-27} T^{-3/2}\left\{6{,}7 - \tfrac{2}{3}\log_{10} N_p + 2\log_{10} T\right\},$$
$$\alpha_{in} \approx 2{,}2 \cdot 10^{-32}, \tag{18}$$
$$\alpha_{en} \approx 9{,}4 \cdot 10^{-37} T^{1/2},$$
$$\alpha \text{ in erg cm sec} = \text{g cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \ T \text{ in } ^\circ\text{K}, \ N_p \text{ in cm}^{-3}.$$

Die logarithmische Dichteabhängigkeit von α_{ie} liegt daran, daß die fernen Vorübergänge wegen der großen Reichweite der Coulomb-Kraft sehr wirksam sind und die Integration über alle Abstände beim Stoß bei einer Entfernung von der Ordnung des mittleren gegenseitigen Abstandes Ion—Elektron abgeschnitten werden muß.

Zylindersymmetrischer Fall

Die oben abgeleiteten Gleichungen sollen nun für einige Anwendungen spezialisiert werden. Wir betrachten die zylindersymmetrische Säule einer statio-

[8] Auch hier ist die wirkliche Thermodiffusion nicht berücksichtigt, d. h. die Tatsache, daß ein Temperaturgefälle auch bei Konstanz der Partialdrucke und Abwesenheit äußerer Kräfte zu einer Diffusion führt.

nären Gasentladung. Alle Größen sollen nur von dem Abstand r von der Achse abhängen. Da Trägheitswirkungen nicht in Frage kommen, kann $(\mathrm{d}/\mathrm{d}t) = 0$ gesetzt werden. Ferner sei $\mathfrak{v} \equiv 0$, d. h. das Gas bewege sich nicht als Ganzes.

Die Kontinuitätsgleichungen für die einzelnen Bestandteile unseres Gemisches ergeben dann:

$$\operatorname{div}(N_\mathrm{p}\mathfrak{v}_\mathrm{p}) - \operatorname{div}(N_\mathrm{n}\mathfrak{v}_\mathrm{N}) = 0\,, \tag{19}$$

$$\mathfrak{j}_\mathrm{r} = 0 \tag{20}$$

und aus den Grundgleichungen (7—9) wird ($\mathfrak{g} = 0$).

Komponenten $\parallel$ zur Achse	Komponenten $\perp$ zur Achse
— (21a),	$\operatorname{grad} p = \frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}]$ (21b),
$\mathfrak{v}_{A\parallel} = -b\mathfrak{j}$ (22a),	$a\mathfrak{v}_{A\perp} = \operatorname{grad} p_\mathrm{n}$ (22b),
$\mathfrak{j} = \sigma\mathfrak{E}^\mathrm{a}$ (23a),	$\mathfrak{E}^\mathrm{r} = -\mathfrak{E}^\mathrm{e}$ (23b).

Dabei ist das elektrische Feld aufgeteilt in das angelegte äußere Feld E^a ($\parallel$ Achse) und das Raumladungsfeld E^r, das sich automatisch so einstellt, daß die Gl. (23b) befriedigt wird. Der Term $(1/c)\,[\mathfrak{v}_\mathrm{p}\mathfrak{H}]$ ist in der Regel sehr klein gegen $\mathfrak{E}^\mathrm{a}$, wenn es sich nur um das von der Entladung selbst erzeugte Magnetfeld handelt. Die Gl. (22a) bestimmt lediglich den nichtinteressierenden achsenparallelen Teil der ambipolaren Diffusion. Von Interesse sind also nur die Gln. (21b), (22b) und (23a), und wenn im folgenden von „elektrischem Feld" und „ambipolarer Diffusion" die Rede sein wird, ist stets $\mathfrak{E}^\mathrm{a}$ bzw. $\mathfrak{v}_{A\perp}$ gemeint. Die zu diesen Gleichungen hinzutretenden Beziehungen richten sich nun nach der speziellen Natur der betrachteten Gasentladung.

Glimmentladung mit Eigenmagnetfeld[9]

In der positiven Säule einer Glimmentladung liegen dadurch verhältnismäßig einfache Verhältnisse vor, daß die Elektronentemperatur erheblich über der Temperatur der Ionen und des Neutralgases liegt, so daß der Ionenpartialdruck gegen den Druck der Elektronen vernachlässigt werden kann. Wegen der hohen Elektronentemperaturen überwiegen (besonders dann, wenn keine negativen Ionen gebildet werden können) im Inneren die Ionisationen bei weitem die Rekombinationen, die praktisch nur auf der Gefäßwand vor sich gehen. Setzen wir die Zahl der pro cm² und sec erzeugten Ionen gleich $\chi N_\mathrm{n} p_\mathrm{e}$, so ist χ eine Funktion allein der Elektronentemperatur T_e, wenn die Ionisation nur in einfachen Stößen zwischen Elektronen und Neutralatomen im Grundzustand erfolgen. Wenn das Magnetfeld vom Strom durch die Entladung herrührt, haben wir eine Lösung des folgenden Gleichungssystems zu suchen:

$$\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] = \operatorname{grad} p\,, \tag{24}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{n}} N_\mathrm{n} N_\mathrm{p} \mathfrak{v}_\mathrm{A} = \operatorname{grad}(p - p_\mathrm{e}) \qquad (25)\\ &\mathfrak{j} = \frac{e^2 N_\mathrm{p}}{N_\mathrm{n}\alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}}}\mathfrak{E}^\mathrm{a} = (c/4\pi)\operatorname{rot}\mathfrak{H} \qquad (26)\end{aligned}\right\} \alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{e}} \ll \alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}} \ll \alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{n}}\,,$$

$$\operatorname{div}(N_\mathrm{p}\mathfrak{v}_\mathrm{A}) = \chi N_\mathrm{n} p_\mathrm{e}\,, \tag{27}$$

$$N_\mathrm{p} = p_\mathrm{e}/kT_\mathrm{e}\,. \tag{28}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Ionisationsgrad so gering ist, daß die Stöße zwischen Elektronen und Ionen gegenüber den Stößen mit den neutralen Teilchen vernachlässigt werden können. Das heißt wir haben $\alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{e}} \ll \alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}}$ neben $\alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}} \ll \alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{n}}$ vorausgesetzt.

Mit den Bezeichnungen

$$2\pi r N_\mathrm{p}|\mathfrak{v}_\mathrm{A}| = F(r)\,; \quad 2\pi\int_0^r j(r')\,r'\,\mathrm{d}r' = J(r) = (c/2)\,|\mathfrak{H}|\,r\,; \tag{29}$$

$$E = |\mathfrak{E}^\mathrm{a}| \quad \text{und} \quad \varrho = \pi r^2 \tag{30}$$

wird daraus

$$\mathrm{d}F(\varrho)/\mathrm{d}\varrho = \chi N_\mathrm{n} p_\mathrm{e}(\varrho)\,, \tag{31}$$

$$\mathrm{d}J(\varrho)/\mathrm{d}\varrho = (e^2 E/N_\mathrm{n}\alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}} kT_\mathrm{e})\cdot p_\mathrm{e}(\varrho)\,, \tag{32}$$

$$\alpha_{\mathrm{i}\,\mathrm{n}} N_\mathrm{n} F(\varrho) = -(4\pi e^2 E\,c^2 N_\mathrm{n}\alpha_{\mathrm{e}\,\mathrm{n}} kT_\mathrm{e}) \cdot J(\varrho)\,p_\mathrm{e}(\varrho) - 2\pi\varrho\,(\mathrm{d}p_\mathrm{e}(\varrho)/\mathrm{d}\varrho)\,. \tag{33}$$

Der Unterschied zur ursprünglichen Theorie von Schottky[10] liegt in dem Gliede mit Jp_e, das mit

[9] Erst nach Durchführung der folgenden Rechnung wurde Verf. durch eine Bemerkung von H. Fetz darauf aufmerksam, daß dieses Problem bereits in einer während des Krieges erschienenen Arbeit von L. Tonks (Physic. Rev. **56**, 360 [1939]) behandelt worden ist. Der Vergleich beider Behandlungsweisen zeigt den Nutzen unseres Verfahrens, nämlich von umgeformten Systemen der Gl. (7) ... (9) auszugehen und nicht von den Gl. (1) ... (3) direkt, welche denen von Tonks benutzten äquivalent sind.

[10] W. Schottky, Physik. Z. **25**, 342, 635 [1924].

seinem negativen Vorzeichen den kontrahierenden Einfluß des Eigenfeldes darstellt. Zur Integration machen wir im Anschluß an Schottky die Annahmen, daß die Neutralgasdichte N_n, die Elektronentemperatur T_e und mit dieser χ, α_{en} und α_{in} über den Querschnitt konstant seien: Die Berechtigung dieser Annahmen wird noch diskutiert werden. Aus den Gln. (31) und (32) folgt dann sofort $F(\varrho) \sim J(\varrho)$, da beide Funktionen den Anfangswert 0 für $\varrho = 0$ besitzen müssen. Die Elimination von F und p_e ergibt dann die Differentialgleichung

$$\varrho\,(\mathrm{d}^2J/\mathrm{d}\varrho^2) + 2\,(e^2E/N_n\alpha_{en}kT_ec^2)\,J\,(\mathrm{d}J/\mathrm{d}\varrho) + (\chi/2\pi)\,N_n{}^2\alpha_{en}\alpha_{in}J = 0\,. \quad (34)$$

Zu der bereits benutzten Anfangsbedingung $J(0) = 0$ tritt eine Bedingung am Rand, deren genaue Formulierung eine Theorie der Vorgänge an der Wand des Entladungsgefäßes erfordert. Statt dessen fordern wir, daß Stromdichte und Elektronendruck $= 0$ für $r = R_{eff}$, (wobei der „effektive Radius" R_{eff} etwas größer ist als der wahre Radius des Gefäßes) oder $\mathrm{d}J/d\varrho = 0$ für $\varrho = \pi R^2_{eff}$.

Die Lösungen dieses Randwertproblemes gewinnt man aus der Lösung des Anfangswertproblems

$$x\,(\mathrm{d}^2i/\mathrm{d}x^2) + \nu\,i\,(\mathrm{d}i/\mathrm{d}x) + i = 0\,, \quad i(0) = 0\,, \quad (\mathrm{d}i/\mathrm{d}x)_{x\,=\,0} = 1\,, \quad \nu \text{ beliebig} > 0 \quad (35)$$

durch zwei Ähnlichkeitstransformationen. Wenn der Wert von x, an dem die erste Nullstelle von $\mathrm{d}i/\mathrm{d}x$ liegt, mit $x_0(\nu)$ und der Wert $i(x_0)$ mit $i_0(\nu)$ bezeichnet wird und als effektiver Gesamtstrom J_{eff} der Strom eingeführt wird, der durch die Entladung insgesamt fließen würde, wenn sie sich bis zum effektiven Radius R_{eff} erstrecken würde, ergeben sich diese Transformationen aus

$$e^2\,E\,J_{eff}/N_n\alpha_{en}kT_ec^2 = \nu\,i_0(\nu) \quad (36)$$

und

$$(\chi/2)\,N_n{}^2\alpha_{in}\,R^2_{eff} = x_0(\nu)\,, \quad (37)$$

so daß

$$J(\varrho) = [J_{eff}/i_0(\nu)]\,i(x)$$

mit

$$x = (\varrho/\pi R^2_{eff})\,x_0 \quad (\varrho = \pi r^2)\,.$$

Die beiden Gln. (36) und (37) müssen simultan gelöst werden. Die erste bestimmt im wesentlichen aus dem gesamten Leistungsumsatz EJ_{eff} den Wert von ν, d. h. die Größe des Einflusses des magnetischen Eigenfeldes auf die Strom- und Elektronendruck-Verteilung. Die zweite Gleichung bestimmt bei vorgegebenem N_nR_{eff} und ν das Produkt $\chi\alpha_{in}$; da beide Größen Funktionen nur der Elektronentemperatur sind, bestimmt diese Gleichung also in erster Linie diese.

Die Strom-Feldstärke-Beziehung, also die Charakteristik, ist durch unsere bisherigen Gleichungen noch nicht bestimmt. Wir müssen dazu außer der Impulsbilanz für die 3 Komponenten, die den 3 Gln. (24), (25) und (26) zugrunde liegt, auch die Energiebilanz betrachten. Die vom Entladungsstrom erzeugte Joulesche Wärme kommt zunächst fast ausschließlich den Elektronen zugute, von diesen wird sie zum Teil bei den Stößen an die schweren Teilchen abgegeben und im übrigen durch Ausstrahlung, gewöhnliche Wärmeleitfähigkeit und durch konvektiven Transport bei der ambipolaren Diffusion nach außen geschafft. Wir machen nun die plausible Annahme, daß sowohl die Ausstrahlung (die in optisch dünner Schicht erfolgt) als auch die Wärmeabgabe an die schweren Teilchen proportional zum Elektronendruck (oder der Elektronendichte) ist mit einem Koeffizienten, der (außer von der nach wie vor als konstant angesehenen Neutralgasdichte) nur von der Elektronentemperatur abhängt, so daß wir den Energieverlust pro cm³ und sec durch diese beiden Prozesse zu einem Glied $\psi(T_e)\,p_e$ zusammenfassen können. Wir erhalten damit die Energiebilanz

$$jE = \psi(T_e)\,p_e + \mathrm{div}\,\{[eU_i + (3/2)\,kT_e]\,N_p\,\mathfrak{v}_A\} + \mathrm{div}\,\{\varkappa(T_e,\,p_e)\,\mathrm{grad}\,T_e\} \quad (38)$$

(U_i = Ionisationsspannung, $\varkappa$ = Wärmeleitvermögen).

Nun zeigt die Gl. (27), daß unter der Voraussetzung konstanter Elektronentemperatur $\mathrm{div}\,(N_p\,\mathfrak{v}_A) \sim p_e$ und Gl. (26), daß dann ebenfalls $j \sim p_e$. Wenn dies aber der Fall ist, ist der Ansatz $T_e = \mathrm{const}$ auch mit der Energiebilanz (38) verträglich. Wir erhalten daher bestimmt *eine* Lösung unseres vollständigen Systems mit $T_e = \mathrm{const}$ — es ist aber nicht auszuschließen, daß auch noch andere Lösungen existieren.

Mit $T_e = \mathrm{const}$ trägt die gewöhnliche Wärmeleitung zum Energietransport nicht bei, und wir können die Energiebilanz (nach einmaliger Integration) so schreiben:

$$[\varepsilon + (\psi/\chi N_n)]\,F = JE\,, \quad \varepsilon = eU_i + (3/2)\,kT_e\,.$$

Daraus folgt

$$e^2E^2 = (\varepsilon\chi N_n + \psi)\,N_n\alpha_{en}kT_e\,; \quad (39)$$

d. h. die Entladung brennt nur bei einer bestimmten, allein von der Elektronentemperatur (und N_n) abhängigen Feldstärke. Die Stromstärke ist noch (innerhalb gewisser Grenzen) frei wählbar, sie beeinflußt den Spannungsbedarf nur dann, wenn das Eigenmagnetfeld erheblich ist, über ν und $x_0(\nu)$ [Gl. (37)] hinweg.

Diese Ergebnisse gelten natürlich nur soweit, wie die gemachten Voraussetzungen gültig sind. Die Voraussetzungen konstanter Elektronentemperatur haben wir oben gerechtfertigt, so daß vor allem noch die Annahme konstanter Neutralgasdichte geprüft werden muß. Nun nimmt der Neutralgasdruck bestimmt

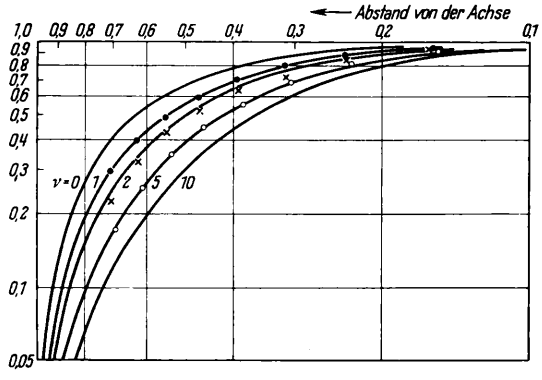


Abb. 2. Relative Strom- und Elektronendichte in einer Glimmentladung. ν = Parameter des Eigen-Magnetfeldes; Meßwerte von H. Fetz: • 20 A; × 40 A; ○ 80 A.

zum Rande hin zu, da sein Gradient für die ambipolare Diffusion verantwortlich ist [Gl. (22b)], außerdem nimmt die Temperatur des Neutralgases sicher nach innen zu, beides bewirkt, daß N_n im Mittelpunkt kleiner als am Ende ist.

Um die hergeleiteten Beziehungen prüfen zu können, wurde das Anfangswertproblem der Gl. (35) für verschiedene Werte des Parameters durch numerische Integration[11] gelöst. Die Abb. 2 zeigt die relative Strom- und Elektronendichte, also im wesentlichen die Funktion $di(\nu, x)/dx$ für verschiedene Parameterwerte.

Zum Vergleich sind Werte für die relative Elektronendichte gegeben, die Kurven entnommen sind, die H. Fetz veröffentlicht hat[12]. Sie beziehen sich auf eine Glimmentladung in Hg von 2 mTorr Druck in einem Gefäß von 10 cm Radius. Der effektive Radius des Gefäßes wurde so bestimmt, daß die Meßpunkte möglichst gut auf die gerechneten Kurven fielen. Die damit erreichte Übereinstimmung im Verlauf ist angesichts der in der Rechnung gemachten Annahmen (besonders bezüglich N_n) überraschend. Wahrscheinlich wird die Abnahme der Neutralgasdichte zum Mittelpunkt dadurch teilweise kompensiert, daß dort die Ionisation auch von angeregten Zuständen aus erfolgt.

Die gefundene Übereinstimmung kann vor allem als Beweis dafür angesehen werden, daß die elektrische Leitfähigkeit in der Tat vom Magnetfeld unabhängig ist. Die magnetische Feldstärke betrug bei 80 A Gesamtstrom am Rande etwa 5 Ørsted, der zugehörige Larmor-Radius der Elektronen von etwa 20000° im Mittel ungefähr 1 cm, so daß man bei einer freien Weglänge der Elektronen von 10 cm (nach Fetz) dort eine Verminderung der Leitfähigkeit um 2 Zehnerpotenzen hätte erwarten können. Es ist sicher, daß ein derartiger Effekt zu einer viel stärkeren Konzentrierung der Entladung und zu einer beträchtlichen Erhöhung der benötigten Feldstärke geführt hätte.

Andere Anwendungen

Die Rechnung des vorangehenden Abschnittes ist nur ein Beispiel für die Verwendbarkeit unseres Gleichungssystems (7) ... (15). Entscheidend dafür, daß wir unter unseren Voraussetzungen alle Glimmentladungen durch eine einparametrige Schar von Kurven beschreiben konnten, war die Möglichkeit, die Konstanz der Temperatur über den Entladungsquerschnitt zu begründen. Im allgemeinen wird die Temperatur nicht mehr konstant sein, und dann werden die Größen α (die Koeffizienten der gegenseitigen Reibung), χ (der Koeffizient der Stoßionisation) und ψ (Koeffizient des Wärmeverlustes der Elektronen durch Ausstrahlung und durch Stöße mit schwereren Teilchen) Ortsfunktionen. Dies ist schon bei Glimmentladungen in einem äußeren Magnetfeld, insbesondere aber auch bei allen *Bogenentladungen* der Fall. Die Theorie der Bögen (zunächst ohne Magnetfeld) geht ja direkt aus von der Energiebilanz, nämlich der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung. Der Einfluß von Magnetfeldern auf Bogenentladungen soll wegen dieser Komplikationen hier nicht untersucht werden.

Über Anwendungen der Plasmagleichungen auf die Ionosphäre soll an anderer Stelle berichtet werden.

[11] Für deren Durchführung bin ich Frl. Dr. E. Trefftz und der Rechengruppe des Institutes zu Dank verpflichtet.

[12] H. Fetz, Ann. Physik (5) **40**, 595 [1943].

Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel II

Von E. FUES und E. H. WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 79—84 [1951]; eingegangen am 30. November 1950)

Zusammenfassung siehe I. Mitteilung, diese Zeitschrift **6a**, 1 [1951]

§ 6. Die Streifenstruktur der Interferenzflecke beim Zwei- und Dreistrahlfall

Die Intensitätsverteilung des Zweistrahlfalls wurde schon ausführlich von verschiedenen Seiten diskutiert (vgl. die Zusammenfassung bei von Laue[1]), so daß sich ein näheres Eingehen auf diesen Punkt erübrigt. Wir wollen nur die Endformel in unseren Bezeichnungen noch einmal anschreiben, um den Vergleich mit den folgenden Formeln des Dreistrahlfalls zu erleichtern. Man erhält aus den Gleichungen von Teil I, § 4, zusammen mit (I. 53) und (I. 50) die auch für $s_1 \approx s_i$ gültige Darstellung:

$$|\varphi_i^{\mathrm{Z}}|^2 = \frac{1}{2}\,\frac{1}{u^2+1}\left\{1+\cos\left(\pi+2c_i\sqrt{u^2+1}\right)\right\}, \qquad (1)$$

wobei $u = \dfrac{s_1 - s_i}{2|s_{i1}|}$, $c_i = \dfrac{kD}{2}|s_{i1}|$ gesetzt ist.

Die Interferenzstreifen minimaler Intensität sind gegeben durch $(\pi + 2c_i\sqrt{u^2+1} = (2m+1)\pi$, der ganze Intensitätsverlauf hängt nur von der einen Koordinate u ab, auf deren Bedeutung wir später eingehen werden.

Zur Diskussion des Streifenverlaufs im Dreistrahlfall gehen wir von der Pendellösung (I. 54) aus, deren Absolutquadrat sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$|\varphi_i^{\mathrm{D}}|^2 = |\psi_{1i}^*\psi_{ii}|^2\left\{1+|A|^2+2|A|\cos\Gamma^+\right\}. \qquad (2)$$

$|A|$ und Γ^+ bestimmen sich aus

$$|A|e^{i\Gamma^+} = e^{i\alpha^+}\left\{\mathrm{Im}\left(\frac{2\psi_{11}^*\psi_{i1}}{\psi_{1i}^*\psi_{ii}}\right)\sin\beta^+ - \cos\beta^+ - i\left[1+\mathrm{Re}\left(\frac{2\psi_{11}^*\psi_{i1}}{\psi_{1i}^*\psi_{ii}}\right)\right]\sin\beta^+\right\}; \qquad (3)$$

(Re = Realteil, Im = Imaginärteil), wobei die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}\alpha^+ &= \frac{kD}{2}\left(2w_i^+ - w_1^+ - w_k^+\right)\\ \beta^+ &= \frac{kD}{2}\left(w_1^+ - w_k^+\right)\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

verwendet wurden. Bei der Herleitung von (2) und (3) wurde die erste Näherung der Orthogonalitätsrelation (I. 50) $\sum_{p}{}_{1,i,k}\psi_{1p}^*\psi_{ip} = 0$ benutzt, um $\psi_{1k}^*\psi_{ik}$ zu eliminieren; in die Gleichungen (2) bis (4) sind nun die Formeln von Teil I, § 4, für ψ_{pq} und w_p einzusetzen.

Das Dreistrahlproblem wird aber nur unwesentlich komplizierter, wenn man neben der starken Kopplung der Strahlen 1 und k auch noch die starke Kopplung der Strahlen 1 und i in derselben Formel berücksichtigt. Wie man durch Vergleich von (I. 53) und (I. 54) feststellt, muß dazu in der Pendellösung kein weiteres Glied zugefügt werden. Diese gilt dann für $s_1 \approx s_i$ und für $s_1 \approx s_k$, aber nur für $|s_i - s_k| \gg s$. Man hat damit gleichzeitig ein sehr einfaches Beispiel für die Anwendung der Eigenwertdarstellung (I. 31) und den dazugehörigen Formeln (I. 34), (I. 37) und (I. 43) (mit $N = 3$), die alle starken Zweistrahlkopplungen eines N-Strahlproblems erfassen.

Wir wollen die etwas mühsame, aber nicht weiter schwierige Ausrechnung der Gln. (2) bis (4) nicht vorführen. Berücksichtigt man dabei, daß wir uns auf solche Einfallsrichtungen beschränken wollen, für die stets $|s_i - s_k| \gg s$ und entweder $|s_1 - s_k| \gg s$ oder $|s_1 - s_i| \gg s$ ist, dann erhält man für die in (2), (3) und (4) auftretenden Größen

$$|\psi_{1i}^*\psi_{ii}|^2 = \frac{1}{4}\,\frac{1}{u^2+1}, \qquad (5)$$

$$|A|e^{i\Gamma^+} = \frac{e^{i\alpha^+}}{\sqrt{v^2+1}}\left\{a\sin\sigma\sin\beta^+ - \sqrt{v^2+1}\cos\beta^+ + i\left[v - a\cos\sigma\right]\sin\beta^+\right\}, \qquad (6)$$

[1] L. von Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, 2. Aufl., Leipzig 1948.

$$\left.\begin{aligned} \alpha^{+} &= -\frac{1}{2}\, c_i\,(u+3\,|\,u^2+1) + c_k\, v\,, \\ \beta^{+} &= c_k\,|\,v^2+1+\frac{1}{2}\, c_i\,(|\,u^2+1-u)\,. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die benutzten Abkürzungen haben folgende Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{s_1-s_i}{2\,|\,s_{i1}|}\,, \quad v = \frac{s_1-s_k}{2\,|\,s_{k1}|}\,, \quad a = \left|\begin{matrix} s_{ik} \\ s_{i1} \end{matrix}\right|, \\ c_i &= \frac{k\,D}{2}\,|\,s_{i1}|, \quad c_k = \frac{k\,D}{2}\,|s_{k1}|, \quad \sigma = \sigma_{1i}+\sigma_{ik}+\sigma_{k1}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Hierbei ist

$$\left.\begin{aligned} s_{pq} &= |\,s_{pq}\,|\,e^{i\sigma_{pq}} \\ &\text{gesetzt, nach (I. 16) ist also} \\ \sigma_{pq} &= -\sigma_{qp}\,. \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

u und c_i charakterisieren das Zweistrahlproblem $(1\,i)$, v und c_k das Zweistrahlproblem $(1\,k)$, wie man durch Vergleich mit (1) feststellt. Durch die Gln. (2) bis (8) wird der Intensitätsverlauf des Dreistrahlproblems bei Doppelanregung vollständig beschrieben. Die Tangentialkomponenten des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}_i^{\mathrm{t}}$, die ja gleichzeitig als Filmkoordinaten die Intensitätsverteilung des Flecks i beschreiben, treten in diesen Formeln nur noch in den beiden Variablen u und v auf, deren Bedeutung wir uns jetzt klarmachen wollen.

Dazu berechnen wir aus (I. 16)

$$s_p - s_q = \frac{1}{k^2}\,[(2\,\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}} + \mathfrak{h}_p^{\mathrm{t}} + \mathfrak{h}_q^{\mathrm{t}})\,(\mathfrak{h}_p^{\mathrm{t}} - \mathfrak{h}_q^{\mathrm{t}}) + 2\,k\,(h_p^{\mathrm{n}} - h_q^{\mathrm{n}})]\,. \tag{9}$$

Diese Ausdrücke stellen also im $\mathfrak{k}$-Raum Parallelebenen zur Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ dar. In der Filmebene kann $s_p - s_q = \text{const}$ als Geradenschar senkrecht zum Vektor $(d/k)\,(\mathfrak{h}_p^{\mathrm{t}} - \mathfrak{h}_q^{\mathrm{t}})$ aufgefaßt werden (d = Filmabstand). Die Variablen u und v entsprechen also einem im allgemeinen schiefwinkligen Parallelkoordinatensystem in der Filmebene mit verschiedenen Achseneinheiten. Anstatt $(d/k)\,\mathfrak{k}_i^{\mathrm{t}}$ vom Filmursprung (Durchstoßpunkt der Normalen $\mathfrak{n}$) aus abzutragen, können wir zur Beschreibung des Flecks i natürlich auch wegen $\mathfrak{k}_i^{\mathrm{t}} = \mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}} + \mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ den Vektor $(d/k)\,\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}}$ vom Endpunkt des Vektors $(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ aus abtragen. Da nun

$$u = \frac{s_1-s_i}{2\,|\,s_{i1}|} = \frac{1}{k^2\,|\,s_{i1}|}\left(\frac{k}{d}\right)^2 \left\{\left(\frac{d}{k}\,\mathfrak{k}_1^{\mathrm{t}} + \frac{1}{2}\,\frac{d}{k}\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}\right)\cdot\left(-\frac{d}{k}\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}\right) - d\,\frac{d}{k}\,h_i^{\mathrm{n}}\right\}, \tag{10}$$

so wächst u in Richtung des Vektors $-(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$, bei verschwindender Normalkomponente h_i^{n} halbiert $u=0$ den vom Endpunkt von $(d/k)\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ aus abgetragenen Vektor $-(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ [und damit natürlich auch den vom Filmursprung aus abgetragenen Vektor $+(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$]. Gegen das Mittellot auf $(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ verschiebt sich die Gerade $u = 0$ für $h_i^{\mathrm{n}} \neq 0$ um $+\,d(h_i^{\mathrm{n}}/|\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}|)$, in Richtung $-(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$. Ebenso wächst v in Richtung von $-(d/k)\,\mathfrak{h}_k^{\mathrm{t}}$; $v = 0$ ist für $h_k^{\mathrm{n}} = 0$ das Mittellot auf dem vom Endpunkt des Vektors $(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}$ aus abgetragenen Vektor $-(d/k)\,\mathfrak{h}_k^{\mathrm{t}}$ und verschiebt sich für $h_k^{\mathrm{n}} \neq 0$ um $+\,d(h_k^{\mathrm{n}}/|\,\mathfrak{h}_k^{\mathrm{t}}|)$ in Richtung $-(d/k)\,\mathfrak{h}_k^{\mathrm{t}}$ gegen das Mittellot. Die Einheit für u ist, wie ersichtlich,

$$e_i = \left(\frac{d}{k}\right)^2 \frac{k^2\,|\,s_{i1}\,|}{|\,(d/k)\,\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}|} \tag{11}$$

und ganz analog für v.

Da $u = 0$ mit der Kikuchi-Linie $\mathfrak{h}_i$ zusammenfällt, hat man damit die Möglichkeit, den Durchstoßpunkt der Plättchennormalen $\mathfrak{n}$ mit dem Film festzulegen. Man hat nur für zwei Reflexe, i und j, Parallelen zu den Kikuchi-Linien $\mathfrak{h}_i$ und $\mathfrak{h}_j$ mit den Abständen $(d/2k)\,|\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}| - d\,(h_i^{\mathrm{n}}/|\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}|)$ und $(d/2k)\,|\mathfrak{h}_i^{\mathrm{t}}| - d\,(h_j^{\mathrm{n}}/|\mathfrak{h}_j^{\mathrm{t}}|)$ zu ziehen, diese schneiden sich dann im Filmursprung. Bei Glimmer benutzt man zur Orientierung auf den Aufnahmen üblicherweise den „Stern" der Kikuchi-Bänder 060, 331 und $3\bar{3}1$. Der Durchstoßpunkt der Plättchennormalen liegt dann auf der Bandmitte von 060 (die Normalkomponente von 060 verschwindet) und ist um

$$\frac{d}{\cos 30^{\circ}}\,\frac{h_{331}^{\mathrm{n}}}{|\,\mathfrak{h}_{331}^{\mathrm{t}}\,|} = 0{,}0064\cdot d \tag{12}$$

in Richtung des Vektors (602) (also längs der Bandmitte von 060) verschoben.

Die bisherigen Rechnungen und Überlegungen galten alle für Doppelanregung. Um die Gleichungen auf Umweganregung zu übertragen, müssen wir nun die Transformation (I. 56) auf unsere Gleichungen anwenden. Durch Indizesvertauschung in den Bezeichnungen (8) erhält man, wenn man die neuen Bezeichnungen durch Striche kenntlich macht,

$$v' = \frac{s_i - s_k}{2\,|\,s_{ki}|}\,, \quad c'_k = \frac{k\,D}{2}\,|\,s_{ki}|\,, \quad a' = \left|\begin{matrix} s_{1k} \\ s_{1i} \end{matrix}\right|; \tag{13}$$

diese drei Abkürzungen müssen, dem anderen Problem entsprechend, von (8) verschieden sein. Dagegen wollen wir statt

$$u' = \frac{s_i - s_1}{2\,|s_{1i}|}\,u\,, \quad c'_i = \frac{kD}{2}\,|s_{i1}| = c_i\,, \qquad \sigma' = \sigma_{i1} + \sigma_{1k} + \sigma_{ki} = -\sigma \tag{13a}$$

die alten Bezeichnungen u, c_i und σ weiter benutzen, um den Unterschied zwischen Doppel- und Umweganregung klarer hervortreten zu lassen. Dann bewirkt aber die Transformation (I. 56) in den Gln. (5) ff. nur ein Ersetzen von v, c_k und a durch v', c'_k und a' und eine Vorzeichenänderung von u, da sich die Vorzeichenänderung von $\sin\sigma$ mit der von $\sin\beta^+$ kompensiert. Außerdem geht Gl. (6) durch die Vorzeichenänderung der übrigen gekreuzten Größen in die konjugiert komplexe über, was natürlich für die weitere Rechnung vollkommen bedeutungslos ist. v' wächst in Richtung des Vektors $(d/k)\,(\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_k)$, $v' = 0$ ist für $h_i^{\,n} - h_k^{\,n} = 0$ das Mittellot auf dem vom Filmursprung aus abgetragenen Vektor $+(d/k)\,(\mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_k)$ und verschiebt sich für $h_i^{\,n} - h_k^{\,n} \neq 0$ um $d\,(h_i^{\,n} - h_k^{\,n})/|\mathfrak{h}_i^{\,t} - \mathfrak{h}_k^{\,t}|$ gegen das Mittellot.

Wir wenden uns nun der Untersuchung des Interferenzstreifenverlaufs bei Doppelanregung zu. Dabei ist der Fall der Umweganregung immer in dem Sinn enthalten, daß man in allen Gleichungen u durch $-u$ zu ersetzen hat und die Definitionen für v', c'_k und a' berücksichtigt. Wir werden im folgenden auch die Kreuze wieder weglassen, da sie durch die vorangehenden Erörterungen überflüssig geworden sind.

Analog zum Zweistrahlfall erhält man beim Dreistrahlfall Interferenzkurven minimaler Intensität für

$$\Gamma = (2m+1)\,\pi\,. \tag{14}$$

Nach Voraussetzung muß nämlich entweder u oder v groß gegen 1 sein. Für $v \gg 1$ geht aber (2) in (1) über. Für $u \gg 1$ wird $|\psi^*_{1i}\,\psi_{ii}|$ und $|A|$ in (2) mit u langsam veränderlich, wie man aus (5), (6) und (7) erkennt.

Man gewinnt also den Interferenzstreifenverlauf durch Diskussion des komplexen Arguments Γ von (6). Diese wird dadurch etwas erschwert, daß die Wurzeln für $v = 0$ eine Unstetigkeitsstelle haben. Da diese Untersuchung vom physikalischen Standpunkt weniger interessant ist, können wir uns darauf beschränken, die Ergebnisse mitzuteilen.

Das komplexe Argument Γ von (6) wird

$$\Gamma = \pi + \alpha + \operatorname{arc\,ctg}\frac{a\sin\sigma - |v^2+1|\operatorname{ctg}\beta}{v - a\cos\sigma}\,. \tag{15}$$

[2] E. Fues, Z. Physik **125**, 531 [1949].

Hierbei ist die Bestimmung des arc ctg für alle in dem Streifen zwischen $v = 0$ und $v = a\cos\sigma$ gelegenen Punkte der uv-Ebene im selben Zweig der arc ctg-Funktion wie $+\beta$, für alle übrigen Punkte der uv-Ebene im selben Zweig wie $-\beta$ zu wählen.

Um den Verlauf der Interferenzstreifen (15) für $\Gamma = (2m+1)\,\pi$ besser übersehen zu können, ist es zweckmäßig, sich zunächst deren Verlauf für sehr große u klar zu machen. Dann reduziert sich Gl. (7) auf

$$\alpha = -2\,c_i u + c_k v\,, \quad \beta = c_k\,|v^2+1 \tag{16}$$

und damit wird (15)

$$\Gamma = \pi - 2\,c_i u + c_k v + \operatorname{arc\,ctg}\frac{a\sin\sigma - |v^2+1\operatorname{ctg}c_k|v^2+1}{v - a\cos\sigma}\,. \tag{17}$$

Wendet man diese Gleichung auf den von Fues[2] behandelten Fall von Umweganregung bei Glimmeraufnahmen an, so erhält man (abgesehen von etwas anderen Bezeichnungen) bis auf Glieder höherer Ordnung genau die dort für das Cosinusargument angegebene Gleichung.

Die Kurven (17) sind nun nach $c_i u$ auflösbar

$$c_i u = \frac{1}{2}\left\{-\Gamma + \pi + c_k v + \operatorname{arc\,ctg}\frac{a\sin\sigma - |v^2+1\operatorname{ctg}c_k|v^2+1}{v - a\cos\sigma}\right\} \tag{18}$$

und verlaufen „im Mittel" ebenso wie

$$\overline{c_i u} = \frac{1}{2}\left\{-\Gamma + \pi + c_k v - c_k\,|v^2+1\right\} \tag{19}$$

für denselben Wert von Γ. Dabei gilt das Pluszeichen vor der Wurzel nur in dem Streifen $(0, a\cos\sigma)$, sonst

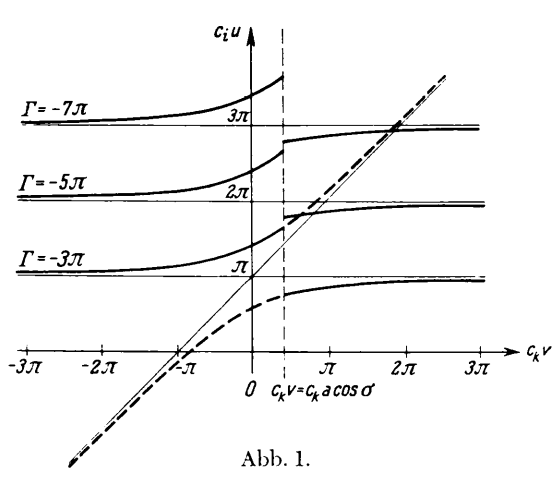


Abb. 1.

immer das Minuszeichen in dem durch Gl. (I. 30) erklärten Sinn. (19) stellt Äste einer Hyperbelschar mit dem Parameter Γ dar, die in Abb. 1 in einem rechtwinkligen Koordinatensystem gezeichnet sind. Die Kurven $c_i \bar{u}(v)$ haben bei $v = a \cos\sigma$ eine Unstetigkeitsstelle und gehen für große v gegen die Asymptoten

$$c_i u = -\frac{\Gamma - \pi}{2} = -m\pi, \tag{20}$$

wenn dort (19) noch gültig ist. Diese Asymptoten sind gerade die Kurven minimaler Intensität des Zweistrahlproblems ($1\,i$) für $u \gg 1$, die aber natürlich für große v wieder durch ein anderes Dreistrahlproblem gestört werden können, so daß diese asymptotische Annäherung gar nicht in Erscheinung tritt.

Um diese Kurven mittleren Verhaltens schwanken nun die Interferenzkurven $c_i u$ nach (18) mit einer Amplitude, die nur in gewissen singulären Fällen für $v = a\cos\sigma$ den Wert π annehmen kann, für große v jedoch sehr rasch abnimmt*.

Für $\beta = m\pi$ und an einer weiteren Zwischenstelle in jedem Zweig der arc ctg-Funktion, die für große v gegen $\beta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\pi - \sigma$ strebt, stimmen die Kurven $c_i u$ und $c_i \bar{u}$ genau überein. Der Abstand dieser Punkte (also die räumliche Schwankungsfrequenz) wird im wesentlichen durch die Konstante c_k bestimmt. Diese Aussagen über die Schwankung der Interferenzkurven gelten auch für beliebige u, d. h. für die Gl. (15). Auch für (15) lassen sich analoge Kurven mittleren Verhaltens angeben, nämlich

$$\left.\begin{aligned} \Gamma &= \pi + \alpha - \beta \quad \text{außerhalb des Streifens } (0, a\cos\sigma) \\ \Gamma &= \pi + \alpha + \beta \quad \text{im Streifen } (0,\ a\cos\sigma)\,. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Diese Kurven haben nun zwei Unstetigkeitsstellen. Man kann sie sich aus den in Abb. 3 gezeichneten Hyperbelästen entstanden denken, indem man die Ordinate dieser Figur ungleichmäßig dehnt. Diese Verzerrung wäre außerhalb des Streifens $(0, a)$ $(\cos\sigma)$ um den Betrag $|\,u^2+1|/u$ und in diesem Streifen um $\frac{1}{2}(u + |\,u^2+1\,|)/u$ vorzunehmen.

Die Asymptoten dieser Kurven sind die Interferenzkurven des Zweistrahlproblems nach Gl. (1), die nun nicht mehr äquidistant sind. Wegen der oben erwähnten Störung durch weitere Dreistrahlprobleme bleibt der Abstand der Interferenzkurven von den Asymptoten nicht nur in der engeren Umgebung von $v = a\cos\sigma$ merklich. Diese Erscheinung soll künftig (vgl. die Fußnote S. 4 im Teil I) als *Streifenverschiebung* bezeichnet werden.

Die zweifellos interessanteste Eigenschaft der Interferenzkurven (15) bzw. (18) ist die Erscheinung der *Streifenverbiegung*. Wenn in (15) bzw. (18) $\Gamma = (2m+1)\pi$ gesetzt wird, sprechen wir von einem Interferenzstreifen m-ter Ordnung.

Ein solcher Interferenzstreifen ist ein im mathematischen Sinn stetiger Kurvenzug $u = u(v)$, ausgenommen evtl. die Stellen $v = 0$ und $v = a\cos\sigma$. Die Kurven (18) sind an der Stelle $v = 0$ stetig. Die Kurven (15) haben dort dagegen eine „Unstetigkeit höherer Ordnung" in folgendem Sinn: Nach Gl. (I. 30) müßten die Grenzwerte von $\beta = \beta(u, v)$ nach (7) der Gleichung

$$\beta(v + 0,\, u) = -\beta(v - 0,\, u) \tag{22}$$

genügen.

Das erste Glied von β nach (7) genügt zwar dieser Gleichung, nicht aber das zweite. Dieses wird jedoch nach Voraussetzung $\simeq s^2$ für $v \to 0$ und könnte daher vernachlässigt werden, wenn es nicht in der Umgebung von $u = 0$ in die erste nichtverschwindende Größenordnung von β aufrücken würde. Wir müssen es deshalb beibehalten, da ja unsere Formel für $v \approx 0$ und für $u \approx 0$ gültig sein soll (nicht dagegen natürlich für $v \approx u \approx 0$!) und dafür die durch dieses Glied hervorgerufene „Unstetigkeit höherer Ordnung" der Interferenzstreifen an dieser Stelle in Kauf nehmen.

An der Stelle $v = a\cos\sigma$ kann der Streifen m-ter Ordnung dagegen eine echte Sprungstelle haben. Der Sprung des Funktionswertes $c_i u$ beträgt aber (wenn man von singulären Fällen absieht, auf die wir später eingehen wollen) stets ein ganzes Vielfaches von π, d. h. eine ganze Zahl von Streifenabständen. Es ist stets (der Index m soll die Ordnung des Interferenzstreifens andeuten)

$$\begin{aligned} c_i u_m(a\cos\sigma + 0) - c_i u_m(a\cos\sigma - 0) \\ = -l\pi \quad (l > 0)\,. \end{aligned} \tag{23}$$

Damit besteht aber das Interferenzstreifensystem als Ganzes aus stetigen Kurven; ein Streifen der Ordnung m_+ im Gebiet $v > a\cos\sigma$ geht an der Stelle $v = a\cos\sigma$ stetig in den Streifen der Ordnung m_- im Gebiet $v < a\cos\sigma$ über.

Die Differenz $m_- - m_+$ der Ordnung zweier stetig ineinander übergehender Interferenzstreifen springt immer dann um Eins, wenn $A \exp i\Gamma$ nach (6) verschwindet, was nur für $v = a\cos\sigma$ möglich ist. $A \exp i\Gamma$ verschwindet aber immer dann, wenn c_k der Gleichung

$$\hat{c}_k = \frac{1}{\pm\,|\,a^2\cos^2\sigma + 1\,|}\left\{\operatorname{arc\,ctg}\frac{a\sin\sigma}{\pm\,|\,a^2\cos^2\sigma+1\,|} - \frac{1}{2}c_i(|\,u^2+1 - u)\right\} \tag{24}$$

* Man vergleiche zur Illustration die bei F u e s [2] gezeichneten Kurven, Abb. 3 bis 7 dieser Arbeit!

genügt (dabei steht das obere Zeichen für $a \cos\sigma > 0$, das untere für $a \cos\sigma < 0$); oder in unserer Näherung

$$\hat{c}_k = \frac{1}{\sqrt{a^2 \cos^2\sigma + 1}} \operatorname{arc\,ctg} \frac{a \sin\sigma}{|\sqrt{a^2 \cos^2\sigma + 1}|}. \tag{25}$$

Die Konstante c_k ist nach ihrer Definition stets positiv. Setzt man nun $\hat{c}_k^{(0)} = 0$ und ordnet die sich aus (25) mit allen möglichen Bestimmungen der arc ctg-Funktion ergebenden positiven $\hat{c}_k$-Werte der Größe nach an, wobei also $0 = \hat{c}_k^{(0)} < \hat{c}_k^{(1)} < \hat{c}_k^{(2)} < \ldots$ sein soll, so gilt:

Die Differenz der Ordnung zweier an der Stelle $v = a \cos\sigma$ stetig zusammenschließender Streifen beträgt

$$m_- - m_+ = l > 0, \tag{26}$$

wenn

$$\hat{c}^{(l)} < c_k < \hat{c}_k^{(l+1)}.$$

Der Wert der „kritischen Konstanten" $\hat{c}_k$ ist zwar in unserer Näherung nach (25) nur von den Kristalleigenschaften a, σ bestimmt. Wie man aber an dem beim Übergang von (24) zu (25) weggelassenen Glied höherer Ordnung erkennt, würde $\hat{c}_k$ in nächster Näherung auch noch von der Einfallsrichtung abhängig werden. Es ist deshalb durchaus möglich, daß die Differenz $m_m - m_+$ für Streifen verschiedener Ordnung im selben Interferenzfleck längs einer „Verschiebungslinie" $v = a \cos\sigma$ verschieden ist. Eine experimentelle Bestätigung dieser Aussage der Theorie wäre natürlich sehr erwünscht. Allerdings scheint es erfahrungsgemäß nicht ganz einfach zu sein, die Differenz $m_- - m_+$ gerade in zweifelhaften Fällen aus den Aufnahmen zu bestimmen.

Die vorher erwähnten „singulären Fälle" treten nun dann ein, wenn c_k gerade gleich einem der kritischen Werte $\hat{c}_k^{(l)}$ wird. Dann würde an der Stelle $v = a \cos\sigma$ tatsächlich eine Unstetigkeit im Interferenzstreifensystem auftreten, bei der sich ein Streifen minimaler Intensität in einem Streifen maximaler Intensität fortsetzt. Ein solches Verhalten wäre jedoch höchstens für einen bestimmten Streifen eines Streifensystems zu erwarten wegen der erwähnten Abhängigkeit von der Einfallsrichtung bei der nächsten Näherung von c_k. Es erscheint daher zweifelhaft, ob diese singulären Fälle überhaupt eine physikalische Bedeutung haben.

§ 7. Zur Anwendung der Theorie

In Teil I und dem vorhergehenden Paragraphen haben wir den allgemeinen Formalismus der dynamischen Theorie für den Laue-Fall des N-Strahlproblems entwickelt, soweit sich dieser durch gleichzeitige starke Kopplung von nicht mehr als zwei Strahlen erfassen läßt. Wir wollen nun die Frage erörtern, in welchem Umfang die eingeführten Voraussetzungen bei Glimmer als dem wichtigsten Aufnahmematerial erfüllt sind und abschätzen, welche Genauigkeit von den Aussagen der Theorie zu erwarten ist. Hinsichtlich der Streifenstruktur wollen wir uns dabei auf die wichtigsten und auffallendsten Glimmerreflexe 060, 331, $3\bar{3}1$ usw. beschränken, die durch ihre Größe, Deutlichkeit der Streifenstruktur und die fast stets auftretende Erscheinung der Streifenverbiegung besonders ausgezeichnet und interessant sind.

Wir können auch darauf verzichten, noch weitere Beispiele des Streifenverlaufs in einzelnen Reflexen bestimmter Aufnahmen auszurechnen und aufzuzeichnen. Einmal ist durch die Arbeit von Fues[2] schon gezeigt, daß dies tatsächlich in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment möglich ist. Außerdem soll in einer weiteren Arbeit eine (zwar nur qualitativ arbeitende) Methode dargestellt werden, die eine äußerst einfache Ermittlung der Streifenstruktur eines ganzen Reflexes aus der Ausbreitungsfläche des N-Strahlproblems ermöglicht [unsere Gln. (15) und (18) gelten ja immer nur für bestimmte Bereiche eines Reflexes]. Diese Methode soll auf eine ganze Reihe von Aufnahmen angewandt werden.

Wir wollen uns zunächst überlegen, welche Fehler wir machen, wenn wir in der Umgebung einer Durchdringungskante (z. B. $s_1 = s_i$) mit schwacher Kopplung rechnen, d. h. die Differenz $w_1 - w_i = \sqrt{u^2 + 1} \approx u$ setzen. Diese Differenz ist ja für den Streifenverlauf in der Umgebung von $s_1 = s_i$ maßgebend. Natürlich gelten diese Überlegungen genau so für die Umgebung jeder beliebigen Durchdringungskante $s_j = s_k$, die ja ebenso durch einen Gittervektor $\mathfrak{g} = \mathfrak{h}_i - \mathfrak{h}_k$ und eine Strukturamplitude $S_\mathfrak{g} = S_{jk}$ gekennzeichnet ist. Die Näherung $\sqrt{u^2 + 1} \approx u$ bedeutet für $u = 1$ einen Fehler von 30%, für $u = 2$ schon nur noch einen Fehler von 10%. Die Einheit von u ist aber nach (11), wenn man die Strukturamplitude $|S_{i1}| = k^2 |s_{i1}|$ durch die entsprechende $|U_{i1}| = \frac{\hbar^2}{2m} |S_{i1}|$ der Schwankung der potentiellen Energie des Elektrons ersetzt:

$$e_i = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{|\mathfrak{h}_i^t|^2} \left| \frac{d}{k} \mathfrak{h}_i^t \right| |U_{i1}|. \tag{27}$$

Für Muskovit gibt MacGillavry[3] $|U_{331}| = 2{,}4$ eV und von Laue[1] $(1/2\pi)\,|\mathfrak{h}_{331}| = 0{,}668\ \text{Å}^{-1}$, damit wird

$$e_{331}/|(d/k)\,\mathfrak{h}_{331}| \approx 3{,}6\cdot 10^{-2} \approx e_{060}/|(d/k)\,\mathfrak{h}_{060}|\,. \qquad (28)$$

Das bedeutet auf den üblichen Aufnahmen (z. B. $|(d/k)\,\mathfrak{h}_{331}| = 3$ cm) etwa 1 mm als Einheit. Die übrigen Strukturamplituden von Muskovit scheinen alle kleiner zu sein, die zu hoch indizierten Vektoren im reziproken Gitter gehörigen Einheiten werden außerdem noch wegen des Faktors $|\mathfrak{h}^t|$ im Nenner von e_i kleiner. Man kann wohl annehmen, daß die durch die vorliegende Theorie nicht erfaßten Umgebungen von Punkten mit Kopplungen höherer Ordnung etwa dieselbe Größenordnung haben.

Bei den von Fues[2] behandelten Beispielen liegt c_i zwischen 1,4 und 2,6, so daß für obiges Beispiel der asymptotische Streifenabstand π/c_i zwischen 1,2 und 2,2 mm betragen würde.

Bei dieser Betrachtungsweise darf man keinesfalls übersehen, daß die Interferenzstreifen minimaler Intensität auf den Aufnahmen wegen ihrer natürlichen Unschärfe nicht beliebig genau auszumessen sind. Für einen Vergleich mit dem Experiment würde deshalb eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit der Theorie gar keinen merklichen Gewinn bedeuten.

Wir haben festgestellt, daß die Bereiche, in denen Doppel- und Umweganregungen eintreten können, bei Glimmer nur sehr schmale Streifen auf dem Film bilden. Kopplungen höherer Ordnung treten immer dort auf, wo sich solche Streifen überschneiden. Es tritt nun die Frage auf, ob diese „Kopplungsstreifen" nicht in so großer Zahl auftreten, daß sie trotz ihrer geringen Breite die ganze Aufnahme überdecken. Das würde bedeuten, daß die von uns gemachte Voraussetzung „starke Kopplung von gleichzeitig nicht mehr als zwei Strahlen" praktisch überhaupt nicht zu erfüllen wäre.

Betrachtet man z. B. Aufnahmen mit symmetrischer Einstrahlung [Abb. 19, 20, 21 bei Kossel und Möllenstedt[4], Abb. 11 bei Möllenstedt[5]], die den von Fues[2] durchgeführten Rechnungen zugrunde liegen, oder auch die Abb. 15 bei Kossel und Möllenstedt[4] und die Abb. 6, 7, 8 bei Möllenstedt[5], so fallen auf diesen eine Vielzahl von Reflexen auf, die von Fues[6] als eine „Art aus Kikuchi-Linien zusammengesetzter Debye-Scherrer-Ringe" charakterisiert wurden. Diese „Ringreflexe" rühren offensichtlich alle von Netzebenen her, die sich für bestimmte Einfallsrichtungen aus dem Primärstrahl in Braggscher Reflexionsstellung befinden. Sie stören also alle die „großen" Reflexe 060, 331 usw. durch Doppelanregung. Die Intensität dieser Braggschen Reflexe ist von gleicher Größenordnung wie die des Primärstrahls [das folgt schon aus der einfachen Formel (1) des Zweistrahlfalls], während auf den symmetrischen Aufnahmen die Intensität der „großen Reflexe" selbst $\simeq s^2$ und damit klein gegen die des Primärstrahls ist. Wir haben also bei unseren Rechnungen nicht etwa alle „starken Strahlen" (im Sinne von großer Intensität) der betreffenden Aufnahme berücksichtigt. (Und die angekündigte weitere Arbeit wird an einer Reihe von Beispielen zeigen, daß es darauf gar nicht ankommt.) Trotzdem können mit der vorliegenden Theorie auch solche Einzelheiten der Streifenstruktur wie die Streifenverbiegungen quantitativ gedeutet werden.

Es ist zwar einzusehen, daß die erwähnten schmalen Reflexe keine Streifenverbiegungen hervorrufen können. Dazu braucht nur die betreffende Strukturamplitude so klein zu sein, daß das zugehörige c_k unter dem ersten kritischen Wert liegt. Dies gilt auch für die Vielzahl der nicht in Erscheinung tretenden Umweganregungen, deren Zahl von gleicher Größenordnung sein muß wie die der Doppelanregungen. Nicht einzusehen ist jedoch, warum sich der große Intensitätsverlust des Primärstrahls (die Zahl der Ringreflexe liegt auf einzelnen Aufnahmen zwischen 10 und 100) durch diese Reflexe nicht irgendwie im Verlauf der Interferenzstreifen äußert.

Man muß deshalb annehmen, daß man die Wechselwirkung des Primärstrahls mit allen übrigen stark gekoppelten Strahlen für die Gesamtheit seiner Einfallsrichtungen in guter Näherung summarisch als Schwächung des Primärstrahls mit einem von der Einfallsrichtung unabhängigen, konstanten Faktor berücksichtigen darf, wenn man die Intensität eines bestimmten Flecks berechnen will.

[3] C. H. MacGillavry, Physica **7**, 329 [1940].
[4] W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **36**, 113 [1939].
[5] G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **40**, 39 [1941].
[6] E. Fues, Ann. Physik (5) **43**, 538 [1943].

Die Veränderung der Lumineszenz und der elektrischen Leitfähigkeit von CdS-Kristallen durch Bestrahlung mit α-Teilchen*

Von Immanuel Broser und Ruth Warminsky
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **6a**, 85 102 [1951]; eingegangen am 25. Dezember 1950)

Eine Anzahl verschiedenartiger synthetischer Cadmiumsulfid-Kristalle wird der Einwirkung von α-Strahlen ausgesetzt und die Veränderung der Lumineszenz- und Leitfähigkeitseigenschaften sowohl bei α-Erregung als auch bei Licht-Erregung beobachtet. Während die Lumineszenz durch den Einfluß von α-Strahlen stets nur verringert wird, nimmt das Leitvermögen teilweise auch zu.

Zur Deutung der Versuche wird angenommen, daß durch α-Teilchen im Kristallgitter unbesetzte Störterme (Haftstellen) erzeugt werden, über die monomolekulare strahlungslose Elektronenübergänge möglich sind. Man kommt dann, mit dem Riehl-Schönschen Bändermodell als Grundlage, zu einem Verständnis sämtlicher Meßergebnisse; eine Reihe experimentell bestimmter Kurven kann quantitativ berechnet werden. Darüber hinaus bringen die Untersuchungen neue Erkenntnisse über den Anregungsvorgang bei Absorption von α-Teilchen, wodurch der Unterschied zur Anregung mit Licht deutlich wird.

Lumineszenz und elektrische Leitfähigkeit von Kristallphosphoren sind letzthin eine Folge der Anregung von Elektronen. Die erregten Elektronen können für die Dauer ihres energiereicheren Zustandes eine elektrische Leitung ermöglichen, und sie können bei der Rückkehr in den Grundzustand einen Teil der Energie in Form von Licht (Lumineszenz) abgeben.

Die Höhe der Leitfähigkeit hängt bei gegebener Anregungsintensität (Zahl der erregten Elektronen) davon ab, wie schnell die erregten Elektronen rekombinieren, die Stärke der Lumineszenz hängt davon ab, auf welchem Wege (unter Lichtemission oder strahlungslos) die Elektronen in den Grundzustand zurückkehren. Das elektrische und optische Verhalten von Kristallphosphoren wird also weitgehend durch die Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Elektronenübergänge bestimmt.

Die Größe der Übergangswahrscheinlichkeiten, insbesondere das Verhältnis der strahlenden zu den strahlungslosen Übergängen, kann selbst bei ein- und derselben Leuchtstoffart (unter sonst gleichen Bedingungen) sehr unterschiedlich sein. Die Ursache hierfür bilden gewisse in das Gitter eingebaute Fremdsubstanzen oder Gitterfehlstellen, die die Lumineszenzübergänge begünstigen oder herabsetzen.

Während der Mechanismus der strahlenden Übergänge, für die das Vorhandensein von Aktivatoren erforderlich ist, weitgehend geklärt ist, gehen die Meinungen der verschiedenen Autoren über das Zustandekommen der strahlungslosen Übergänge noch auseinander.

Zur Aufstellung einer quantitativen Theorie der strahlungslosen Übergänge in Kristallphosphoren müßte man vor allem die Abhängigkeit von der Zahl der im Leuchtstoff eingebauten Fremdatome oder Gitterfehlstellen kennen; aber gerade diese Zahl ist im allgemeinen einer direkten Bestimmung unzugänglich, da diese Störstellen bereits in äußerst geringen, chemisch kaum erfaßbaren Konzentrationen die Lumineszenz und Leitfähigkeit weitgehend beeinflussen. Es gibt jedoch eine Möglichkeit, die Lichtausbeute von Leuchtstoffen in genau dosierbarer Weise herabzusetzen: Die Zerstörung der Lumineszenz durch Bestrahlung mit α-Teilchen.

Diese Lumineszenzzerstörung durch α-Strahlen ist schon seit längerem Thema vieler Arbeiten[1–7]; die

* Nach Vorträgen von I. Broser (am 13. Dez. 1949) und R. Warminsky (am 28. Febr. 1950) im Colloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

[1] G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Braunschweig 1920, S. 86.

[2] P. Wolf u. N. Riehl, Ann. Physik **11**, 103 [1931].

[3] P. Wolf u. N. Riehl, Ann. Physik **17**, 581 [1933].

[4] N. Riehl, Lumineszenz, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 133 ff.

[5] E. Streck, Ann. Physik **34**, 96; **35**, 58 [1939].

[6] A. Becker, Z. Physik **125**, 479 [1949].

[7] F. Bandow, Lumineszenz, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950, S. 198 ff.

Untersuchungen wurden im allgemeinen an ZnS-Phosphoren durchgeführt. Kürzlich wurde auch über die Herabsetzung der Lichtausbeute anderer Leuchtstoffe berichtet[8], von denen sich CdS, das in synthetischen, größeren Kristallen vorlag, als besonders leicht zerstörbar erwies.

Wir haben nun den Einfluß von α-Strahlen auf CdS-Kristalle noch eingehender studiert, um alle erfaßbaren Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln, die Aufschluß über die Zusammenhänge zwischen Störstellen und den optischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle geben könnten.

Es wurde nicht nur die Abnahme der Lumineszenz verfolgt, sondern auch die Leitfähigkeit beobachtet, die — wie wir feststellen konnten — ebenfalls durch Bestrahlung mit α-Teilchen stark beeinflußt wird.* Die Wahl von größeren, einheitlichen CdS-Kristallen für diese Messungen erschien uns aus mehreren Gründen vielversprechend. Da CdS dem Einfluß der α-Strahlung besonders stark unterliegt, können die an ZnS im allgemeinen sehr langwierigen Messungen wesentlich verkürzt werden. Die Lumineszenzzerstörung läßt sich innerhalb einiger Wochen bis auf wenige Prozente des Anfangswertes verfolgen. Weiterhin erleichtert die Tatsache, daß größere, glatte Kristalle vorliegen, sowohl die experimentellen Untersuchungen als auch die theoretischen Überlegungen. Absorptions- und Streueffekte fallen weitgehend fort, so daß Lichtausbeute und Absorptionsspektrum leicht zu ermitteln sind, und die Messung des Leitvermögens, die an kristallinen Pulvern der unzähligen Übergangswiderstände wegen fast unmöglich ist, bereitet hier keine Schwierigkeiten.

Gerade die Messung von Lumineszenz *und* Leitfähigkeit, also die Beobachtung von zwei verschiedenen Erscheinungsformen des Einflusses von α-Strahlen, erweist sich als sehr wertvoll; sie bedeutet außerdem eine gute Möglichkeit der Prüfung des unserer Meinung nach bestehenden Zusammenhanges zwischen Lumineszenz und Leitfähigkeit[9].

1. Messungen der Lumineszenzzerstörung durch α-Teilchen

Die zur Zerstörung bestimmten CdS-Kristalle wurden der α-Strahlung eines 1 mC starken Poloniumpräparates (strahlende Fläche 1 cm²) ausgesetzt, so daß die α-Teilchen eine Kristallschicht von etwa 5 mg/cm² Dicke erregten und allmählich zerstörten.

Die durch die α-Bestrahlung erzeugte Abnahme der Lumineszenz wurde einmal unter Anregung mit α-Teilchen (sie sei kurz mit α-Lumineszenz bezeichnet) und außerdem unter Anregung mit blauem Licht (Photo-Lumineszenz) beobachtet.

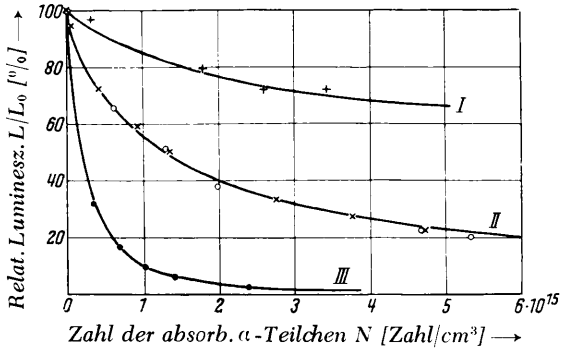


Abb. 1. Zerstörung der α-Lumineszenz von unterschiedlich lumineszierenden Kristallen. (Meßpunkte der Kurve II rühren her von 2 Kristallen mit höchstmöglicher Lichtausbeute, Kurve theoretisch.)

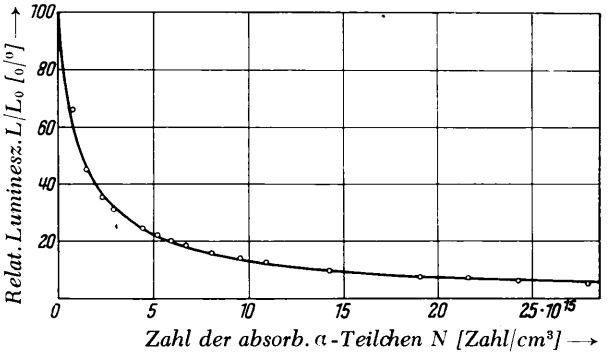


Abb. 2. Zerstörung der α-Lumineszenz für einen Kristall mit höchstmöglicher Lichtausbeute. (Werte experimentell, Kurve theoretisch.)

Zur Messung der Lumineszenz, deren Emissionsmaximum bei etwa 7000 Å lag, diente ein Sekundärelektronenvervielfacher mit rotempfindlicher Kathode. Parallel zu dem Kristall, der allmählich zerstört wurde, haben wir zum Vergleich stets einen zweiten Kristall, der nicht laufend der α-Bestrahlung unterlag, ausgemessen. So konnte durch Relativmessungen, also ohne daß Änderungen der Meßgeräte die Ergebnisse

* Ähnliche Effekte, Leitfähigkeitsänderungen von Halbleitern durch Beschuß mit Kernstrahlen, beschrieb auch K. Lark-Horovitz (Purdue University and Oak Ridge National Laboratory, USA.) auf der Konferenz über die Eigenschaften von Halbleitern, Reading (England), Juli 1950.

[8] I. Broser u. H. Kallmann, Z. Naturforschg. **5a**, 381 [1950].

[9] H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 57 [1948].

beeinflußten, die prozentuale Abnahme der Lichtausbeute des der α-Bestrahlung ausgesetzten Kristalles recht genau ermittelt werden.

a) Abnahme der α-Lumineszenz

Eine Reihe verschieden gut lumineszierender Kristalle wurde der α-Strahlung ausgesetzt und diese Strahlung gleichzeitig als Anregung für die Lumineszenzmessung benutzt.

Die Meßergebnisse (Abb. 1) zeigen, daß die Zerstörungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Kristallen (die Lichtausbeute war unterschiedlich) keineswegs gleich ist, wie von Riehl und Wolf[2] an ZnS beobachtet wurde; es sind vielmehr erhebliche Unterschiede erkennbar. Nur alle gut leuchtenden Kristalle (Lichtausbeute bei Erregung mit α-Teilchen 20 bis 25% [9]) folgen demselben Abnahmegesetz, d. h. durch die gleiche Anzahl zerstörender α-Teilchen geht die Lichtausbeute auf den gleichen Bruchteil zurück, wie dies die von zwei gut leuchtenden Kristallen herrührenden Meßpunkte der Kurve II erkennen lassen. Weniger gut leuchtende Kristalle zeigten in der Mehrzahl der Fälle eine langsamere Zerstörungsgeschwindigkeit (Kurve I). Es gab jedoch auch Kristalle, die wesentlich schneller zerstört wurden. Ein Beispiel ist Kurve III; der hier verwendete Kristall war gegen α-Bestrahlung derart empfindlich, daß innerhalb der für die Lumineszenzmessung notwendigen Zeit bereits eine Abnahme der Lichtausbeute zu beobachten war. In Abb. 2 ist das Verhalten eines gut leuchtenden Kristalles im Hinblick auf die theoretische Auswertung noch einmal bis zu einem größeren Zerstörungsgrad wiedergegeben, um die Abnahme der Lumineszenz bis auf wenige Prozente des Anfangswertes aufzuzeigen. Die Abb. 1 und 2 bringen neben den Unterschieden in der Zerstörungsgeschwindigkeit noch einen weiteren experimentellen Befund: Die relative Lumineszenz als Funktion der absorbierten α-Teilchen folgt — in Übereinstimmung mit Messungen von Becker und Mitarbeitern[7], aber im Gegensatz zu Messungen von Riehl und Wolf[2] an ZnS — in keinem der untersuchten Fälle einem Exponentialgesetz.

Um zu prüfen, ob die gefundenen Gesetzmäßigkeiten unabhängig sind von der Anregungsintensität der für die Messung benutzten α-Strahlung, d. h. ob die Lumineszenz auch immer der anregenden α-Intensität proportional ist, wurden in dieser Hinsicht zwei verschieden stark zerstörte Kristalle mit einem Kristall maximaler Lichtausbeute verglichen. Aus früheren Untersuchungen war bekannt[10], daß bei Kristallen mit maximaler Lichtausbeute die Lumineszenz-Intensität stets der Energie der anregenden α-Strahlung proportional ist, also als Maß für die absorbierte Energie dienen kann. In Abb. 3 ist die Lumineszenz der beiden zerstörten Kristalle als Funktion der Lumineszenz des gut leuchtenden Kristalles und damit als Funktion der absorbierten α-Energie aufgetragen. Die Variation der α-Energie erfolgte durch Verwendung verschieden starker Polonium-Präparate (ohne die Energie der einzelnen α-Teilchen zu ändern); die stärkste Aktivität von etwa 10^7 Teilchen pro sec wurde gleich

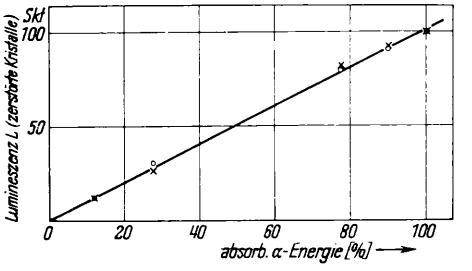


Abb. 3. Zusammenhang zwischen α-Lumineszenz und absorbierter α-Energie (Zahl der anregenden Teilchen) für zwei zerstörte Kristalle.

100% gesetzt. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß bei α-Erregung alle Kristalle, auch die zerstörten, eine zur absorbierten Energie — wenn diese in der beschriebenen Weise geändert wurde — proportionale Lumineszenz aufweisen, so daß also die Abb. 1 und 2 unabhängig von der zur Messung verwendeten Intensität (Zahl der α-Teilchen) das Verhalten der betreffenden Kristalle charakterisieren.

b) Abnahme der Photo-Lumineszenz

Die zweite Gruppe von Messungen der Lumineszenzzerstörung durch α-Teilchen erfolgte bei Anregung mit blauem Licht ($\lambda = 4357$ Å), das durch einen Monochromator aus dem Spektrum einer Quecksilberdampflampe ausgetrennt wurde. Die Änderung der auf den Kristall fallenden Intensität erfolgte durch Vorschalten von Graufiltern verschiedener Stärke. Um den Sekundärelektronenvervielfacher vor direkter Bestrahlung zu schützen, waren noch mehrere Filter in den Strahlengang geschaltet, die möglichst nur das rote Lumineszenzlicht, nicht aber das zur Anregung dienende blaue Licht auf den Photovervielfacher gelangen ließen. Bei der Messung von sehr schwachen

[10] I. Broser u. H. Kallmann, Ann. Physik 3, 317; 4, 61 [1948].

Lumineszenz-Intensitäten fiel trotzdem die geringe noch vorhandene direkte Beeinflussung des Sekundärelektronenvervielfachers durch das blaue Licht ins Gewicht; wir haben uns deshalb bei der Untersuchung der Photo-Lumineszenz auf gut leuchtende Kristalle beschränkt.

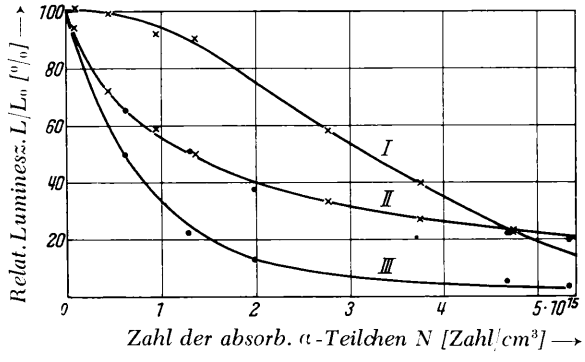


Abb. 4. Zerstörung der Photo-Lumineszenz (Kurve I und III) von zwei Kristallen mit höchstmöglicher Lichtausbeute. [Zum Vergleich: Zerstörung der α-Lumineszenz für dieselben Kristalle (Kurve II).]

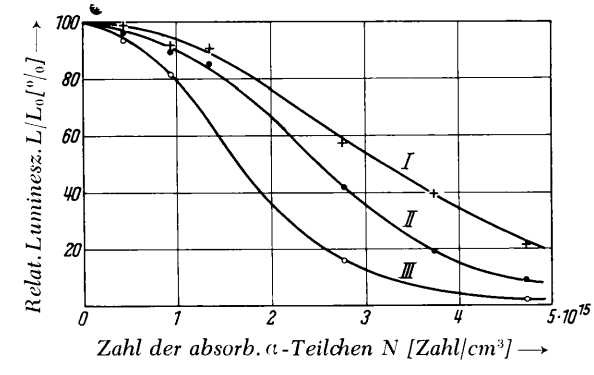


Abb. 5. Zerstörung der Photo-Lumineszenz eines Kristalles mit höchstmöglicher Lichtausbeute für drei verschiedene Anregungsintensitäten. (Kurve I höchste, Kurve III niedrigste Anregungsintensität.)

An zwei Kristallen mit praktisch gleich guter Lichtausbeute haben wir die Zerstörung der Lumineszenz einmal bei Erregung durch α-Teilchen und einmal bei Erregung durch blaues Licht ausgemessen (Abb. 4). Während die Abnahme der α-Lumineszenz bei beiden Kristallen gleich schnell erfolgte, verhielten sich die Kristalle bezüglich der Photo-Lumineszenz vollkommen verschieden; bei einem von ihnen erfolgte die Abnahme — besonders anfänglich — sehr langsam, der zweite Kristall dagegen zeigte eine ziemlich rasche Zerstörung der Photo-Lumineszenz. Die Zerstörbarkeit der α-Lumineszenz lag dazwischen. Man kann also nicht behaupten, daß die Photo-Lumineszenz gegenüber der α-Lumineszenz langsamer oder schneller zerstört wird, sondern dies kann von Kristall zu Kristall trotz gleicher Anregungsintensität vollkommen verschieden sein.

Um zu prüfen, ob die gemessene Abnahme der Photo-Lumineszenz noch von der Intensität des zur Anregung benutzten Lichtes abhängt, wurde einer der Kristalle bei verschieden starker Erregung untersucht. Abb. 5 zeigt den Verlauf der Photo-Lumineszenz für 6,7%, 44% und 100% der für die Kurve I der

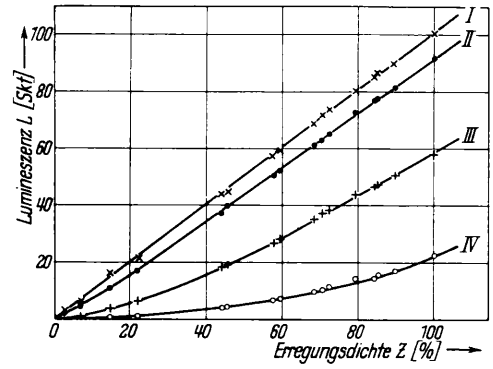


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Photo-Lumineszenz und anregender Lichtintensität für verschiedene Zerstörungsgrade eines anfänglich gut lumineszierenden Kristalles. (Kurve I unzerstört, Kurve IV stark zerstört.)

Abb. 4 verwendeten Anregungsintensität, und man erkennt, daß die Zerstörungsgeschwindigkeit noch eine Funktion der Erregungsdichte ist, die Photo-Lumineszenz also demnach nicht immer der Intensität des anregenden Lichtes proportional ist.

Die Abhängigkeit der Photo-Lumineszenz von der Erregungsdichte kommt in Abb. 6 noch deutlicher zum Ausdruck; hier ist die Lumineszenzintensität L als Funktion der auffallenden Lichtintensität bzw. der ihr proportionalen Erregungsdichte aufgetragen für vier verschiedene Zerstörungsgrade (Zahl der absorbierten α-Teilchen/cm³). Die größte Lichtintensität — wir setzten sie gleich 100% — entspricht dabei etwa einer Zahl von 10^{13} bis 10^{14} Lichtquanten, bzw. einer Erregungsdichte von etwa 10^{19} bis 10^{20} Elektronen/cm³. Die Veränderung der Kurvenform mit zunehmendem Zerstörungsgrad bzw. abnehmender Lichtausbeute tritt deutlich zutage. Während vor der Zerstörung Proportionalität zwischen Lumineszenz und absorbierter Strahlungsenergie besteht, ändert sich dieser Zusammenhang durch die α-Bestrahlung der-

art, daß die Photo-Lumineszenz stärker als linear mit wachsender Erregungsdichte ansteigt. Die Änderung der Kurvenform erkennt man noch besser, wenn man die bei maximaler Erregung gemessenen Werte einander gleichsetzt (Abb. 7). Wir sehen, daß aus dem

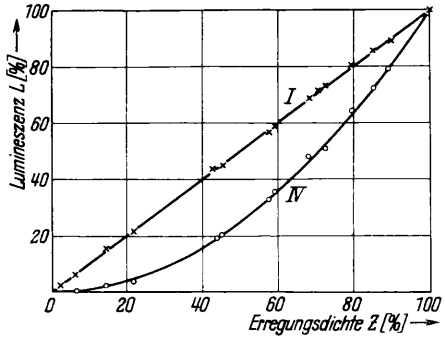


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Photo-Lumineszenz und anregender Lichtintensität für einen unzerstörten (Kurve I) und einen stark zerstörten (Kurve IV) Kristall.

linearen Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Erregungsdichte durch die Absorption von α-Teilchen eine quadratische Funktion wird. Für die Photo-Lumineszenz gilt hier also

vor der Bestrahlung mit α-Teilchen:

$$L_0 = a\,Z\,, \tag{1}$$

nach längerer Bestrahlung mit α-Teilchen:

$$L = b\,Z^2. \tag{2}$$

Die α-Lumineszenz dagegen — daran sei nochmals erinnert — ist stets der Anregung proportional; der Zerstörungsgrad hängt nur von der Zahl der insgesamt absorbierten α-Teilchen ab.

2. Messungen des Einflusses von α-Teilchen auf die elektrische Leitfähigkeit

Wie bereits eingangs erwähnt, konnten wir auch Änderungen der Leitfähigkeit von CdS-Kristallen beobachten, wenn α-Teilchen absorbiert wurden. Dies war nach der schon früher von uns vertretenen Auffassung, daß zwischen Lumineszenz und Leitfähigkeit ein gewisser Zusammenhang besteht, auch zu vermuten, und die Meßergebnisse bedeuten eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein dieses Zusammenhanges. Die Untersuchungen der Leitfähigkeit bringen uns mehr noch als die Lumineszenzmessungen gute Hinweise für die Art der Veränderung, die der Kristall durch die Absorption von α-Teilchen erfährt.

Die Kristalle waren laufend der Strahlung eines Polonium-Präparates ausgesetzt (vgl. Lumineszenzzerstörung), und das Leitvermögen wurde — entsprechend den Lumineszenzmessungen — sowohl bei Anregung mit α-Teilchen (α-Leitfähigkeit) als auch bei Anregung mit Licht (Photo-Leitfähigkeit) beobachtet.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit waren die Kristalle einseitig mit Elektroden versehen, die einen etwa 10 mm langen und 1 mm breiten Spalt frei ließen. An die Elektroden wurde eine Spannung von 35 Volt gelegt, die Feldstärke am Spalt betrug also etwa 350 V/cm. Der Strom wurde mit einem Galvanometer, wenn möglich mit unempfindlicheren Drehspulinstrumenten gemessen.

a) Veränderung der α-Leitfähigkeit

Ein gut leuchtender und damit auch gut leitender[11,12] Kristall wurde der α-Strahlung ausgesetzt und diese Strahlung gleichzeitig als Anregung für die Messung des Leitvermögens benutzt. Abb. 8 (Kurve I) zeigt uns das sehr interessante Ergebnis: Mit steigender Zahl absorbierter α-Teilchen nimmt der Strom zunächst ab, erreicht ein Minimum und nimmt dann wieder zu. Dieses Verhalten wurde an Kristallen, die eine gute Lumineszenz und Leitfähigkeit aufweisen, vielfach

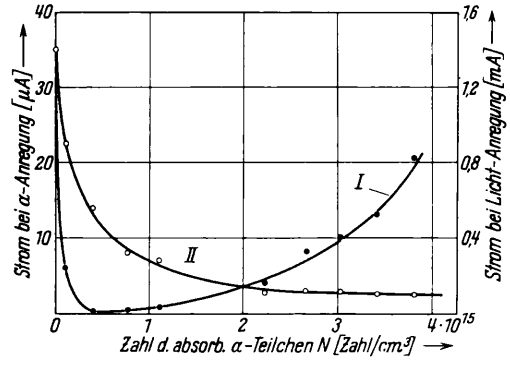


Abb. 8. Veränderung der α-Leitfähigkeit (Kurve I) und Photo-Leitfähigkeit (Kurve II) eines gut aktivierten Kristalles.

bestätigt. Der Gang der Funktion durch ein Minimum deutet darauf hin, daß sich das Leitvermögen solcher Kristalle aus zwei sich überlagernden Anteilen zu-

[11] H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik **4**, 69 [1948].

[12] I. Broser, H. Kallmann u. R. Warminsky, Z. Naturforschg **4a**, 631 [1949].

sammensetzt, die durch α-Teilchen in verschiedener Weise beeinflußt werden.

Eine zweite Reihe von Untersuchungen wurde an Kristallen mit geringer Lumineszenz und Leitfähigkeit durchgeführt. Abb. 9 zeigt die an drei Kristallen

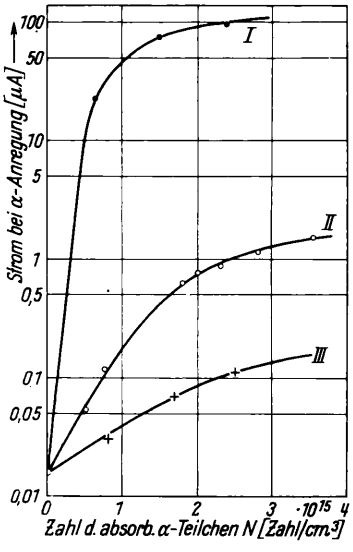


Abb. 9. Veränderung der α-Leitfähigkeit von drei gering lumineszierenden Kristallen. (Vor der Bestrahlung gleiche Empfindlichkeit.)

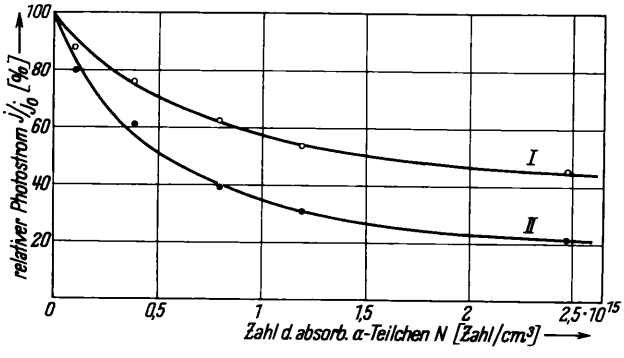


Abb. 10. Zerstörung der Photo-Leitfähigkeit eines gut aktivierten Kristalles für zwei verschiedene Anregungsintensitäten. (Kurve I höhere Erregungsdichte.)

aufgenommenen Änderungen der Ströme, und wir sehen, daß diesmal nur eine *Zunahme* der α-Leitfähigkeit zu beobachten war. Der Stromanstieg ist unterschiedlich, bei einem der Kristalle stieg das Leitvermögen auf das 5000-fache des Anfangswertes.

Da an unempfindlichen Kristallen niemals eine Abnahme der α-Leitfähigkeit beobachtet wurde, liegt der Gedanke nahe, daß diese Kristalle vor der Bestrahlung etwa dem in Abb. 8, Kurve I dargestellten Kristall zur Zeit des Minimums entsprechen. Auf jeden Fall aber zeigen diese Messungen, daß durch Absorption von α-Teilchen eine schon vorhandene Leitfähigkeit in CdS-Kristallen vermindert, andererseits aber auch eine, vermutlich anders geartete, Leitfähigkeit erzeugt wird.

b) Veränderung der Photo-Leitfähigkeit

An dem in Abb. 8 dargestellten empfindlichen Kristall wurde die Veränderung des Leitvermögens nicht nur bei Anregung mit α-Teilchen (Kurve I), sondern auch bei Anregung mit Licht (Kurve II) beobachtet. Als Lichtquelle diente hier eine 40-Watt-Lampe. Wir sehen, daß der Photostrom von einem gut leuchten-

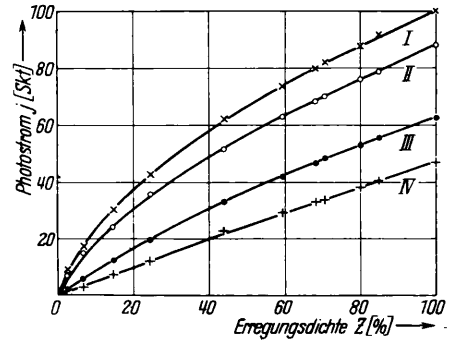


Abb. 11. Zusammenhang zwischen Photostrom und anregender Lichtintensität für verschiedene Zerstörungsgrade eines anfänglich gut lumineszierenden Kristalles. (Kurve I unzerstört, Kurve IV stark zerstört.)

den und leitenden Kristall viel schwächer als der durch α-Strahlung erregte Strom abnimmt und dann allmählich konstant wird, während der α-Strom schon stark zunimmt. Die Photo-Leitfähigkeit zeigt in ihrem Verhalten (monotoner Abfall) also mehr Ähnlichkeit mit der Lumineszenzzerstörung als die α-Leitfähigkeit. Aber auch der Photostrom kann durch eine starke Beeinflussung durch α-Strahlen noch ansteigen. Dies haben Messungen an unempfindlichen Kristallen gezeigt, bei denen die Absorption von α-Teilchen eine Zunahme der Photo-Leitfähigkeit — sie war allerdings geringer als die Zunahme der α-Leitfähigkeit — zur Folge hatte.

Um zu sehen, ob und in welcher Weise die Änderung der Photoleitung durch α-Bestrahlung noch von der zur Anregung dienenden Lichtintensität abhängt, wurde ein bzgl. Lumineszenz und Leitfähigkeit empfindlicher Kristall bei verschieden starker Erregung beobachtet. Zur Anregung diente hier — wie bei den

Lumineszenzmessungen — das blaue Licht einer Quecksilberlampe; die Variation der Intensität erfolgte wiederum durch Vorschalten von Graufiltern. Abb. 10 zeigt den Zusammenhang zwischen Photostrom und Zahl der absorbierten α-Teilchen für zwei Anregungsintensitäten (100% und 14,6%), und wir sehen, daß die Zerstörung der Photoleitung — ähnlich wie die Zerstörung der Photo-Lumineszenz — schneller erfolgt, wenn die Anregung kleiner ist, daß also die Photoleitung nicht immer der Anregung proportional ist.

Die Abhängigkeit der Photoleitung von der Anregung kommt in Abb. 11 deutlich zum Ausdruck; hier ist der Photostrom als Funktion der Anregungsintensität für mehrere Zerstörungsgrade aufgetragen. Diese Abbildung läßt erkennen, wie sich der Charakter der Funktion durch laufende α-Bestrahlung ändert: Anfänglich ist der Photostrom der Wurzel der Anregungsintensität proportional, nach längerer α-Zerstörung jedoch besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Photostrom und absorbierter Energie. Während also die Photo-Lumineszenz zunächst linear und nach der Zerstörung quadratisch von der Anregungsintensität abhängt (vgl. Kap. 2b), ist der Zusammenhang zwischen Photo-Leitfähigkeit und Anregungsintensität anfänglich wurzelförmig und später linear, also gilt

vor der Bestrahlung mit α-Teilchen:

$$j_0 = c\sqrt{Z}\,, \tag{3}$$

nach längerer Bestrahlung mit α-Teilchen:

$$j = d\,Z\,. \tag{4}$$

3. Der Einfluß von α-Teilchen auf CdS im Rahmen des Bändermodelles

Die Untersuchungen über den Einfluß von α-Strahlen auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von CdS haben eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt, die auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse über den Aufbau von Kristallphosphoren nicht ohne weiteres zu erwarten waren. Um zu einem Verständnis der Meßergebnisse zu kommen, haben wir rechnerisch zu klären versucht, welcher Art die Veränderungen sind, die durch Absorption von α-Teilchen im Kristall hervorgerufen werden. Als Grundlage für unsere Überlegungen diente das von Riehl und Schön[13] angegebene Bändermodell für Kristallphosphore in der von uns in einer früheren Arbeit dargestellten Form[14]. Betrachtungen über den Anregungsvorgang bei Bestrahlung mit α-Teilchen zeigen, welche Unterschiede zwischen α-Erregung und Lichterregung bei der Deutung der Ergebnisse beachtet werden müssen.

a) Das Bändermodell für CdS

Zum besseren Verständnis der späteren, sich auf das Bändermodell stützenden Überlegungen seien zunächst kurz die wichtigsten Eigenschaften dieses Modelles in der von uns für CdS angegebenen Form noch einmal wiedergegeben.

Im unerregten Zustand besitzt ein Realkristall außer dem mit Elektronen voll gefüllten Grundband und dem „leeren" Freien Band noch weitere Termsysteme: Die energetisch etwas oberhalb des Grundbandes gelegenen Aktivatoren (ihre Konzentration sei A), die wie das Grundband mit Elektronen voll besetzt sind, und die unterhalb des Freien Bandes gelegenen unbesetzten Haftstellen (Konzentration H).

Bei Anregung gelangen Elektronen aus den unteren Termgruppen in die oberen Termsysteme, und es bildet sich eine gewisse Konzentration von Elektronen bzw. fehlenden Elektronen (Defektelektronen, Löcher) in jeder der vier Termgruppen. Bezeichnen wir die Elektronenkonzentration im Freien Band mit n^-, in den Haftstellen mit h^-, die Konzentration der Löcher in den Aktivatoren mit a^+, im Grundband mit n^+, so folgt unter der Voraussetzung, daß der Kristall als Ganzes neutral ist, die Neutralitätsbeziehung

$$n^- + h^- = a^+ + n^+\,. \tag{5}$$

Die *Lumineszenz* (Zahl der sekundlich pro Volumeneinheit ausgesandten Lichtquanten) ergibt sich nach der bekannten Vorstellung, nach der die Rekombination von Elektronen aus dem Freien Band mit Defektelektronen aus den Aktivatoren unter Lichtaussendung verläuft zu

$$L = \beta\, n^-\, a^+\,, \tag{6}$$

wobei β der Rekombinationsfaktor ist.

Der *Leitungsvorgang* findet nach unseren Überlegungen im Freien Band und teilweise in dem durch Ineinanderfließen von Haftstellen entstehenden Haftband statt (ein Ladungstransport über die Aktivatoren konnte nicht nachgewiesen werden, und die Löcherleitung im Grundband ist im allgemeinen ver-

[13] N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 682 [1939].

[14] I. Broser u. R. Warminsky, Ann. Physik **6**, 289 [1950].

nachlässigbar klein). Die Größe des Elektronenstromes ist somit festgelegt durch die Konzentration der Elektronen in den beiden „freien" Termsystemen — vorausgesetzt, daß die Nachlieferung von Ladungsträgern aus der Kathode keine Schwierigkeiten bereitet —, so daß die Stromdichte im Freien Band

$$j_F = e\,\mathfrak{E}\,b_F\,n \tag{7}$$

und die Stromdichte im Haftband

$$j_H = e\,\mathfrak{E}\,b_H\,h \tag{8}$$

ist, wobei e die Elementarladung, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke im Kristall und b_F bzw. b_H die Beweglichkeiten der Elektronen im F-Band bzw. in den Haftstellen sind.

Durch die Gln. (6) bis (8) sind Lumineszenz und elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt auf Ladungskonzentrationen in den einzelnen Energieniveaus. Bei Kenntnis der Größe dieser Konzentrationen sowie ihrer Abhängigkeit von den Eigenschaften des Realkristalles (A und H), der Erregungsdichte Z und der Temperatur T sind die optischen und elektrischen Eigenschaften der CdS-Kristalle eindeutig festgelegt.

Die Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentrationen ergeben sich aus der Reaktionskinetik zwischen den verschiedenen Termsystemen. Die quantitative Aufstellung aller quantentheoretisch erlaubten Rekombinationen bzw. Übergänge von Ladungsträgern führt nach unseren Überlegungen[14] bei Anregung im Grundgitter zu folgendem Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dn^-}{dt} = Z - \beta\, n\ a^+ - \delta\, n^-\,(H - h^-) + \varepsilon\, h^-, \tag{9}$$

$$\frac{dh^-}{dt} = \delta\, n^-\,(H - h^-) - \varkappa\, h^-\, n^+ - \varepsilon\, h^-, \tag{10}$$

$$\frac{da^+}{dt} = \alpha\, n^+\,(A - a^+) - \beta\, n^-\, a^+ - \gamma\, a^+, \tag{11}$$

$$\frac{dn^+}{dt} = Z - \varkappa\, h^-\, n^+ - \alpha\, n^+\,(A - a^+) + \gamma\, a^+, \tag{12}$$

wobei α, β, γ, δ, ε und $\varkappa$ für CdS charakteristische Stoffkonstanten sind, die z. Tl. noch von der Temperatur abhängen können. Neben der unter Lichtaussendung verlaufenden Rekombination $\beta n^- a^+$ [vgl. Gl. (6)] halten wir die strahlungslos verlaufende Rekombination $\varkappa h^- n^+$ von Elektronen der Haftstellen mit Löchern des Grundbandes für sehr wichtig[15]; wir glauben, daß die Eigenschaften der CdS-Kristalle stark von der Zahl dieser strahlungslosen Elektronenübergänge ($\varkappa \gg \beta$) abhängen und daß durch ihre Mitbeachtung viele bisher noch offene Probleme erklärbar sind. Außer der Erregungsdichte Z und den beiden genannten Rekombinationen von Ladungsträgern (strahlend und strahlungslos) enthält das Gleichungssystem die unter Energieabgabe verlaufenden Übergänge von Elektronen aus dem Freien Band in die Haftstellen $\{\delta n^-(H - h^-)\}$ und von Defektelektronen aus dem Grundband in die Aktivatoren $\{\alpha n^+(A - a^+)\}$ sowie die stark temperaturabhängigen Übergänge von Elektronen aus den Haftstellen in das Freie Band (εh^-, wichtig zur Deutung von Phosphoreszenz und Ausleuchtung) und von Löchern aus den Aktivatoren in das Grundband (γa^+, wichtig zur Deutung der Tilgung).

Die Gln. (9) bis (12) — wir bezeichnen sie als Grundgleichungen — enthalten neben den Stoffkonstanten und den Ladungskonzentrationen nur noch die Zahl der Aktivatoren A und Haftstellen H sowie die Erregungsdichte Z. Die Konzentrationen n^-, h^-, a^+ und n^+ liegen somit als Funktionen von Anregungsintensität und Kristallaufbau (A und H) fest, so daß durch die Grundgleichungen und die Gln. (5) bis (8) das optische und elektrische Verhalten der Kristalle eindeutig bestimmt wird. Die Lösung des Gleichungssystems (9) bis (12) in geschlossener Form bereitet mathematische Schwierigkeiten. Jedoch konnten wir bereits früher[14] Lumineszenz und Leitvermögen für eine Reihe vereinfachter Sonderfälle berechnen und die gefundenen Gesetzmäßigkeiten experimentell bestätigen.

b) Über die Natur der durch α-Strahlung erzeugten Störstellen

Das wichtigste Problem bei der Behandlung des Einflusses von α-Teilchen auf das optische und elektrische Verhalten der Kristalle ist die Frage nach der Natur der durch die Strahlung verursachten Veränderungen.

Nach unseren obigen Ausführungen über die Eigenschaften des CdS im Rahmen des Bändermodelles kann ein Kristall, der bei gleicher Anregung und Temperatur nach Bestrahlung mit α-Teilchen eine andere Lumineszenz oder Leitfähigkeit zeigt, nur eine Änderung von A oder H erfahren haben. Es bedarf nur noch einer genaueren Prüfung, um welche der Störstellen es sich hierbei handelt, ob durch α-Teilchen Aktivatoren oder aber ob Haftstellen erzeugt werden.

[15] Vgl. hierzu: M. Schön, Ann. Physik **3**, 333 [1948].

Der Einbau von energetisch hoch gelegenen Aktivatoren — mehrere Autoren[16] haben diese Deutung zur Erklärung strahlungsloser Übergänge vorgeschlagen — würde eine Abnahme der im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegenden Lumineszenz zugunsten einer langwelligeren Emissionsbande zur Folge haben. Die ultrarote Lumineszenz wäre meßtechnisch schwer nachweisbar, so daß man also eine scheinbare Abnahme der Lumineszenz (aber keine wahre Abnahme der Quantenausbeute) beobachten würde. Der bimolekulare Charakter des Leuchtvorganges dürfte durch diese Verschiebung der Emissionsbande keine Änderung erfahren. Außerdem müßte die Zerstörungsgeschwindigkeit in hohem Maße abhängen von der Zahl der vorher im Kristall vorhandenen Aktivatoren.

Die Leitfähigkeit der Kristalle könnte durch den Einbau von Aktivatoren allenfalls zunehmen; denn nach unseren Überlegungen wird durch zusätzliche Aktivatoratome die Zahl der Löcher im Grundband vermindert und strahlungslose Rekombinationen ($\varkappa h^- n^+$) werden verdrängt durch Rekombinationen zwischen Elektronen des Freien Bandes mit Löchern der Aktivatoren ($\beta n^- a^+$). Da dieser Vorgang langsamer verläuft, müßte die Lebensdauer der Elektronen im Freien Band und damit das Leitvermögen dieses Bandes zunehmen, da der Prozeß $\varkappa h^- n^+$ seltener wird, würde auch die Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen und damit die Haftleitung steigen.

Nach unseren Meßergebnissen ist es sehr unwahrscheinlich, daß durch Absorption von α-Teilchen Aktivatoren erzeugt werden. Eine neue Emissionsbande im Ultraroten (gemessen wurde bis etwa 12000 Å) konnte nicht nachgewiesen werden. Sowohl aus Lumineszenzmessungen als auch aus Leitfähigkeitsuntersuchungen geht hervor, daß sich der Charakter der Reaktionen im Kristall durch α-Bestrahlung ändert, und zwar muß nach unserem experimentellen Befund [Gln. (1) bis (4)] an Stelle der bimolekularen, mit Lumineszenz verbundenen, allmählich eine monomolekulare, strahlungslose Rekombination treten. Die Zerstörungsgeschwindigkeit liegt selbst bei ganz unterschiedlich lumineszierenden Kristallen noch in der gleichen Größenordnung (Abb. 1 und 4). Das Leitvermögen schließlich zeigte keineswegs nur eine Zunahme, sondern nahm bei empfindlichen Kristallen zunächst stets ab. Hiernach steht also fest, daß der Einfluß von α-Strahlen nicht als Aktivierung (Erzeugung von besetzten Störstellen) gedeutet werden kann.

Wir haben nun eingehend geprüft, ob und wieweit die Annahme, daß durch α-Teilchen unbesetzte Störstellen (Haftstellen) erzeugt werden, eine mögliche Deutung der Untersuchungsergebnisse darstellt. Die unter dieser Voraussetzung vorgenommene rechnerische Erfassung der Kristalleigenschaften bringt keinerlei Widersprüche mit dem Experiment; sowohl die Lumineszenzzerstörung als auch die Leitfähigkeitsänderungen werden richtig wiedergegeben. Wir kommen auf diese Weise einerseits zu einem Verständnis unserer Meßergebnisse und haben andererseits in der Möglichkeit, systematisch Haftstellen bzw. monomolekulare, strahlungslose Rekombinationen zu erzeugen, ein wertvolles Hilfsmittel zur Klärung der Vorgänge in Kristallphosphoren.

c) Der Anregungsvorgang bei Bestrahlung mit α-Teilchen

Jede im Kristall absorbierte Strahlung bewirkt letzten Endes eine Abspaltung von Elektronen von den Atomen. Für unsere Betrachtungen ist es dabei gleichgültig, ob die Elektronen direkt durch die auffallende Strahlung erregt werden (wie bei Anregung mit Licht) oder ob zunächst Elektronen höherer Energie entstehen, die dann durch Sekundärprozesse zur Bildung einer Reihe von Elektronen mit der für die Erregung notwendigen Energie führen (wie bei Anregung mit energiereichen Quanten oder Korpuskularteilchen).

Einen wesentlichen Unterschied zwischen Licht-Erregung und α-Erregung müssen wir aber beachten. Während Lichtquanten einen Stoff räumlich praktisch gleichmäßig anregen, erzeugen α-Teilchen viele Kanäle hoher Erregungsdichte, die sich erst bei sehr großer Anzahl gegenseitig beeinflussen. Man erkennt dies, wenn man den Durchmesser eines derartigen Erregungskanales berechnet.

Aus der durch ein α-Teilchen erzeugten Anfangserregungsdichte Z_0 und der insgesamt erregten Elektronenmenge M ergibt sich das im Kristall erregte Volumen zu

$$V = \frac{M}{Z_0} \tag{13}$$

und daraus, wenn die Eindringtiefe des α-Teilchens T_0 ist, der Durchmesser des Erregungskanales zu

$$d = 2 \sqrt{\frac{V}{\pi T_0}} = 2 \sqrt{\frac{M}{\pi T_0 Z_0}} . \tag{14}$$

[16] M. Schön, Chem. Ber. **1942**, 544; H. A. Klasens, Nature [London] **158**, 483 [1946]; F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, 1948, S. 229 ff. (Zitat entnommen: M. Schön, Ann. Physik [6], **3**, 333 [1948].)

Zur Bestimmung der Erregungsdichte Z_0 betrachten wir den zeitlichen Verlauf eines α-Lichtblitzes in einem gut leuchtenden Kristall. Aus der Gl. (9), die sich für diesen Fall wesentlich vereinfachen läßt (n^- wird praktisch gleich a^+, h^-, H und n^+ sind zu vernachlässigen) erhalten wir für den Abklingvorgang der durch ein einzelnes α-Teilchen erzeugten Lumineszenz

$$l(t) = -\frac{dn}{dt} = \beta (n)^2 . \qquad (15)$$

Wir setzen voraus, daß die Zeit, in der die Erregung der Elektronen erfolgt, klein ist gegen die Zeit, in der eine merkliche Lichtmenge ausgestrahlt wird. Führen wir die Anfangslumineszenz (zur Zeit $t = 0$) $l_0 = \beta Z_0^2$ ein, so erhalten wir durch Integration von Gl. (15)

$$l(t) = \frac{l_0}{(\beta Z_0 t + 1)^2} . \qquad (16)$$

Nun haben an anderer Stelle[17] beschriebene Messungen ergeben, daß bei CdS die Zeit, in der die Lumineszenzintensität auf $^1/_4$ des Anfangswertes gefallen ist, etwa 10^{-5} sec beträgt, so daß sich die Abklingkonstante der Gl. (16) ergibt zu

$$\beta Z_0 = 10^5 \text{ sec}^{-1} .$$

Mit dem früher[14] angegebenen Wert $\beta = 10^{-15}$ cm^3/sec folgt daraus für die anfängliche Erregungsdichte der relativ hohe Wert

$$Z_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3} .$$

Die insgesamt erregte Elektronenmenge M errechnet sich aus der Energie des absorbierten α-Teilchens (etwa 5,4 MeV), der mittleren Energie der ausgestrahlten Lichtquanten ($h\nu \approx 1{,}7$ eV) und der Lichtausbeute des CdS bei α-Erregung (etwa 25%) zu

$$M \approx 8 \cdot 10^5 .$$

Wenn man noch bedenkt, daß die Eindringtiefe eines α-Teilchens in CdS etwa $T_0 = 10^{-3}$ cm beträgt, erhält man nach Gl. (14) für den Durchmesser des Erregungskanales

$$d \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm} .$$

Die Ausdehnung dieser Kanäle wird sich vermutlich infolge einer Diffusion der erregten Elektronen noch etwas vergrößern, doch dürfte der angegebene Wert für den Durchmesser zumindest größenordnungsmäßig richtig sein.

[17] I. Broser, H. Kallmann u. C. Reuber, Z. Naturforschg. **5a**, 79 [1950].

Das obige Ergebnis bedeutet, anders ausgedrückt, daß durch eine Fläche von 1 cm^2 gleichzeitig etwa 10^{11} gleichmäßig verteilte α-Teilchen treten können, ohne daß sich ihre Erregungskanäle gegenseitig überschneiden.

Bei unseren Untersuchungen wurden nur etwa 10^7 α-Teilchen pro cm^2 und sec absorbiert, im Verlaufe einer Sekunde wurde also nur $^1/_{10\,000}$ des der α-Strahlung ausgesetzten Volumens angeregt. Hiernach ist die Wahrscheinlichkeit für ein Überschneiden der Erregungskanäle äußerst gering, denn der größte Teil der Erregung ist im allgemeinen schon im Bruchteil einer Sekunde abgeklungen. Die Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen kann zwar bei hoher Haftstellenkonzentration größer sein als 1 sec, jedoch vergehen nach der obigen Rechnung im Durchschnitt 10^4 sec oder etwa 3 Stdn., ehe eine erregte Stelle wiederum von einem α-Teilchen getroffen wird, so daß also eine gegenseitige Beeinflussung der Erregungskanäle in jedem Fall sehr unwahrscheinlich sein wird. Wir müssen also bei der Deutung der Meßergebnisse beachten, daß die α-Teilchen im allgemeinen einen vorher nicht erregten Kristall durchsetzen; dies ist ein wesentlicher Unterschied zur Erregung mit Licht.

Es sei noch kurz hingewiesen auf die Folgerungen, die sich aus dem oben Gesagten für Lumineszenz und Leitfähigkeit bei α-Erregung ergeben.

Der zeitliche Verlauf eines α-Lichtblitzes ist bereits in Gl. (16) wiedergegeben. Durch Integration ergibt sich daraus die insgesamt durch ein α-Teilchen erzeugte Lumineszenzintensität zu

$$\int_0^\infty l(t)\, dt = Z_0 ,$$

was unserer Voraussetzung entsprechend bedeutet, daß *alle* erregten Elektronen unter Lichtaussendung rekombinieren. Der größte Teil der Lichtemission erfolgt der großen Erregungsdichte wegen innerhalb einer sehr kurzen Zeit. Insbesondere aber bedingt das bimolekulare Rekombinationsgesetz, daß fast alle Lichtquanten schon sehr frühzeitig ausgestrahlt werden und nur sehr wenige Elektronen erst nach längeren Zeiträumen in den Grundzustand zurückkehren. Die durch α-Erregung erzeugte Lumineszenz rührt also stets von Gebieten sehr hoher Leuchtdichte her.

Der zeitliche Verlauf der durch ein einzelnes α-Teilchen erregten Leitfähigkeit (hier wird es sich der hohen Erregungsdichte wegen praktisch nur um Leitfähigkeit im F-Band handeln) ergibt sich nach den

Gln. (7) und (15) zu

$$j_F(t) = e \mathfrak{E} b_F \frac{Z_0}{\beta Z_0 t + 1} \frac{j_{F0}}{\beta Z_0 t + 1}, \quad (17)$$

woraus wir durch Integration über die Zeit für die insgesamt fließende Ladungsmenge

$$\int_0^{\infty} j(t)\, dt \quad (18)$$

erhalten. Dies bedeutet — jedenfalls unter der Voraussetzung einer strengen Gültigkeit von Gl. (17) —, daß die wenigen noch nach längerer Zeit vorhandenen Elektronen einen sehr großen Teil des Ladungstransportes tragen. Bei laufender Anregung mit α-Teilchen rührt also der fließende Strom hauptsächlich von den langlebigen „Erregungsschwänzen" her; er kann schon bei geringer Anregung sehr groß werden, natürlich nicht unendlich. Gl. (17) ist physikalisch nicht vollkommen realisierbar, sie basiert auf mehreren Voraussetzungen, die nur eine sinnvolle Näherung darstellen. Erstens kann die erregte Ladungsmenge nicht beliebig kleine Werte annehmen, wie bei der Ableitung der Gleichung vorausgesetzt wurde; die Elementarladung bestimmt die untere Grenze. Zweitens werden immer einige strahlungslose Übergänge vorhanden sein, die aber selbst in geringster Anzahl sofort eine Konvergenz des Integrals [Gl. (18)] zur Folge haben. Drittens würden bei laufender α-Bestrahlung die „Erregungsschwänze" bei zu großer Lebensdauer schließlich eine gleichmäßig über den Kristall verteilte Konzentration bilden; diese Elektronen folgen dann anderen Rekombinationsgesetzen. Ganz allgemein kann jedoch behauptet werden, daß für die durch α-Teilchen erzeugte Leitfähigkeit hauptsächlich die langlebigen Erregungsschwänze verantwortlich sind, die naturgemäß eine geringe Erregungsdichte darstellen.

Wird also ein Kristall durch α-Teilchen erregt, so bedeutet dies im Hinblick auf die Lumineszenz eine starke, im Hinblick auf die Leitfähigkeit dagegen eine schwache Erregungsdichte.

4. Deutung der Meßergebnisse

Von der Annahme ausgehend, daß α-Teilchen im Kristall Haftstellen erzeugen, haben wir auf der Grundlage des Bändermodelles die Veränderungen von Lumineszenz und Leitfähigkeit durch α-Bestrahlung rechnerisch ermittelt. Dazu mußte gemäß Gl. (6), (7) und (8) jeweils die Ladungskonzentration berechnet werden. Entsprechend unseren Versuchsbedingungen haben wir die Rechnung einmal für Anregung mit α-Teilchen (zur Ermittlung von α-Lumineszenz und α-Leitfähigkeit) und zweitens für Anregung mit Licht (zur Ermittlung von Photo-Lumineszenz und Photo-Leitfähigkeit) durchgeführt, und zwar im wesentlichen für den physikalisch interessanten Fall gut aktivierter Kristalle.

a) Zur Veränderung von α-Lumineszenz und α-Leitfähigkeit

Aus den Ausführungen über die α-Erregung wird ohne weiteres verständlich, warum die Zerstörbarkeit von α-Lumineszenz und α-Leitfähigkeit — im Gegensatz zu Photo-Lumineszenz und Photo-Leitfähigkeit — nicht von der Zahl der anregenden Teilchen abhängt (s. Abb. 3). Die Veränderungen im Kristall wirken auf jeden einzelnen Lichtblitz bzw. Stromimpuls gleich stark und gemessen wird einfach die Summe dieser Wirkungen. Wenn also die Abnahme der α-Lumineszenz bzw. der α-Leitfähigkeit als Funktion der zerstörenden α-Strahlung berechnet werden soll, brauchen nur die Vorgänge bei einem Elementarprozeß näher verfolgt zu werden. Dazu berechnen wir die Veränderung der Elektronenkonzentration n^- mit der Zahl der durch α-Teilchen erzeugten Haftstellen.

Wir gehen aus von Gl. (9) unseres Differentialgleichungssystems. Bei normalen Temperaturen kann für CdS der Übergang εh^- vernachlässigt werden[14] (CdS zeigt keine Phosphoreszenz[15]). Ferner können wir annehmen, daß die Haftstellen nur wenig mit Elektronen besetzt sind, so daß h^- gegen H vernachlässigbar ist. Eine allmähliche Auffüllung durch *wiederholte* Anregung ist kaum zu erwarten, da, wie oben näher diskutiert, die Erregung einer bestimmten Stelle in großen Zeitabständen erfolgt. Ein Vollfüllen der Haftstellen während *eines* Elementarprozesses wird kaum stattfinden, weil bei der großen Erregungsdichte die Wahrscheinlichkeit für die [zu $(n^-)^2$ proportionale] Lumineszenzrekombination erst dann kleiner ist als die für den (zu $n^- H$ proportionalen) strahlungslosen Elektronenübergang in die Haftstellen, wenn sehr viele (nicht mehr füllbare) Haftstellen zur Verfügung stehen.

Für gut aktivierte Kristalle (n^+ vernachlässigbar) lautet die Neutralitätsbedingung für die bei α-Erregung vorliegende große Erregungsdichte (n^- also $\gg h^-$)

$$n \quad a^+ . \quad (19)$$

Berücksichtigen wir noch, daß bei einmaliger Erregung für $t > 0$ stets $Z = 0$ ist, so lautet Gl. (9) ver-

einfacht:

$$\frac{dn}{dt} = -\beta (n)^2 - \delta H n \quad . \tag{20}$$

Führen wir statt der Zahl der Haftstellen (H) die zu ihrer Erzeugung führende α-Intensität N ein (Teilchenzahl/cm³), so folgt unter der Annahme, daß H und N einander proportional sind,

$$H = p N , \tag{21}$$

und die Haftstellenkonzentration vor der Zerstörung vernachlässigbar ist:

$$\frac{dn}{dt} = -\beta (n)^2 - \delta p N n \quad . \tag{22}$$

Durch Integration erhalten wir

$$n (t) = \frac{\delta p N}{\beta} \frac{e^{-\delta p N t}}{1 + \frac{\delta p N}{\beta Z_0} - e^{\delta p N t}} , \tag{23}$$

die Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Elektronenkonzentration im Freien Band von der Zahl der absorbierten α-Teilchen, woraus die Veränderungen von α-Lumineszenz und α-Leitfähigkeit gut aktivierter Kristalle berechnet werden können.

Die *Lumineszenzeigenschaften* zerstörter Kristalle ergeben sich wie folgt:

Der zeitliche Verlauf eines α-Lichtblitzes für einen bestimmten (durch N gekennzeichneten) Zerstörungsgrad ist nach Gl. (6), (19) und (23)

$$l (t) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta p N e^{\delta p N t}}{1 + \frac{\delta p N}{\beta Z_0} - e^{\delta p N t}} \right)^2 . \tag{24}$$

Für den Sonderfall $N = 0$ (unzerstörter Kristall) gilt naturgemäß Gl. (16) und für N groß ergibt sich

$$l (t) = l_0 e^{2 \delta p N t} . \tag{25}$$

Der bei einem unzerstörten Kristall vorhandene hyperbolische Charakter des Lichtblitzes wird somit nach längerer α-Zerstörung exponentiell, die Lumineszenz klingt sehr viel schneller ab.

Die gesamte von einem α-Teilchen erzeugte Lumineszenzintensität ergibt sich durch Integration der Gl. (24) zu

$$L_g = \int_0^\infty l (t) \, dt = Z_0 \left\{ 1 - \ln \left(1 + \frac{\beta Z_0}{\delta p N} \right)^{\frac{\delta p N}{\beta Z_0}} \right\} . \tag{26}$$

Bezeichnen wir die anfänglich ($N = 0$) vorhandene Lumineszenz mit $(L_g)_0 = Z_0$, so erhalten wir die relative Lumineszenz als Funktion der insgesamt aufgefallenen α-Teilchen

$$\frac{L_g}{(L_g)_0} = \frac{L}{L_0} = 1 - \ln \left(1 + \frac{\beta Z_0}{\delta p N} \right)^{\frac{\delta p N}{\beta Z_0}} . \tag{27}$$

Dieser Ausdruck für den Verlauf der Lichtausbeute gilt nach den obigen Ausführungen nicht nur für ein, sondern auch für viele pro Zeiteinheit absorbierte α-Teilchen. Die Größen L und L_0 bedeuten dann die gemessenen Lumineszenzintensitäten. In der Gl. (27) haben wir somit eine mathematische Form für die Zerstörung der α-Lumineszenz eines CdS-Kristalles gefunden.

Wir haben die Gültigkeit dieser Formel an Hand der Meßpunkte der Abb. 2 geprüft, die bereits die theoretische Kurve enthält. Man erkennt, daß die experimentell gefundene Abnahme der α-Lumineszenz in einem großen Bereich mit sehr guter Näherung durch die Gl. (27) wiedergegeben wird. Ein Versuch, den Abfall durch ein rein exponentielles Gesetz darzustellen, führte dagegen bei größeren Werten von N zu merklichen Abweichungen von den Meßpunkten. Der Wert $\frac{\beta Z_0}{\delta p}$ ergibt sich aus der Kurve der Abb. 2 zu

$$\frac{\beta Z_0}{\delta p} = 3{,}3 \cdot 10^{15} \, \text{cm}^{-3} \text{ (für CdS)} .$$

Wir glauben, daß die Gl. (27) auch geeignet ist, die Zerstörung der α-Lumineszenz von ZnS-Phosphoren zu erklären. Die Abklingzeit von α-Szintillationen in ZnS beträgt etwa 10^{-6} sec, also $\beta Z_0 \approx 10^6 \, \text{sec}^{-1}$. Wenn wir annehmen, daß δp für ZnS den gleichen Wert hat wie für CdS, ergibt sich

$$\frac{\beta Z_0}{\delta p} \approx 3{,}3 \cdot 10^{16} \, \text{cm}^{-3} \text{ (für ZnS)} .$$

Dieser im Vergleich zu CdS zehnmal größere Wert bedeutet nach Gl. (27), daß im ZnS etwa 10-mal so viele α-Teilchen wie im CdS absorbiert werden müssen, um den gleichen Zerstörungsgrad hervorzurufen. Genau dieses Verhältnis wurde auch bei einem Vergleich der beiden Kristallphosphore gefunden[8].

Wesentlich schwieriger als bei den CdS-Kristallen mit starker Lumineszenz liegen die Dinge, wenn die Lichtausbeute geringer ist. Nach den Messungen (Abb. 1) gibt es schlechter leuchtende Kristalle, die langsamer, aber auch solche, die schneller zerstört werden als die gut leuchtenden Kristalle. Wir wollen

dies unterschiedliche Verhalten weniger gut leuchtender Kristalle wenigstens qualitativ verständlich machen. Nach unseren Anschauungen über die Lumineszenz von CdS-Phosphoren können Kristalle weniger gut leuchten, weil sie entweder eine große Anzahl von Haftstellen besitzen, wodurch sie trotz guter Aktivierung eine nur geringe Lichtausbeute aufweisen, oder aber sie können nur sehr wenige Aktivatoren enthalten, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Lumineszenzübergänge ebenfalls gering ist.

Die erste Sorte von Kristallen (A und H groß) muß der Gl. (27) gehorchen, die die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Zahl der absorbierten α-Teilchen bzw. eingebauten Haftstellen wiedergibt. Hiernach erfolgt die Abnahme der Lumineszenz langsamer als nach einem Exponentialgesetz, d. h. bei großem N ist die relative Abnahme nicht mehr so stark wie bei kleinem N. Da ein gut aktivierter, nicht maximal leuchtender Kristall zu vergleichen ist mit einem anfänglich maximal leuchtenden, jedoch teilweise zerstörten Kristall, muß dieser weniger leuchtende Kristall eine geringere Zerstörungsgeschwindigkeit zeigen. Die Lumineszenzabnahme muß um so langsamer erfolgen, je mehr Haftstellen er bereits zu Beginn der Messung enthielt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der zweiten Sorte von Kristallen (A und H klein), die selbst bei geringer Haftstellenkonzentration weniger leuchten, weil die Aktivatorkonzentration klein ist. Die Wahrscheinlichkeit für Lumineszenzübergänge ist dadurch sehr gering und somit die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus dem Freien Band in die Haftstellen groß. Eine geringe Erhöhung der Haftstellenkonzentration muß bei einem derartigen Kristall die Lumineszenz viel stärker herabsetzen als bei einem gut aktivierten Kristall.

Auf Grund der unterschiedlichen Zerstörungsgeschwindigkeiten bietet sich hier die Möglichkeit, festzustellen, warum ein bestimmter CdS-Kristall keine maximale Lichtausbeute besitzt: Ergibt die Messung der Zerstörungsgeschwindigkeit, daß der Kristall schnell zerstört wird, so war er wenig aktiviert; geht die Zerstörung langsam vor sich, so besaß er viele Haftstellen. Natürlich sind diese beiden entgegengesetzt wirkenden Einflüsse in allen Kombinationen zu erwarten, und das Verhalten des Kristalles zeigt nur, welcher der Einflüsse überwiegt. Bei Kristallen mit wenig Aktivatoren *und* vielen Haftstellen können sich die Einflüsse auf die Zerstörungsgeschwindigkeit auch gerade gegenseitig aufheben. So ist es also nicht verwunderlich, daß es verhältnismäßig gering leuchtende Kristalle gibt, bei denen die Lumineszenzabnahme etwa ebenso schnell erfolgt wie bei den gut leuchtenden Kristallen.

Die *Leitfähigkeitseigenschaften* zerstörter Kristalle ergeben sich, ausgehend von Gl. (23), wie folgt:

Das Leitvermögen bei α-Erregung gut leuchtender Kristalle ist in hohem Maße von den vorhandenen Haftstellen, über die strahlungslose Übergänge möglich sind, abhängig, wie schon in Abschnitt 3c angedeutet wurde.

Dies folgt bereits aus der Tatsache, daß die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose, monomolekulare Übergänge um so größer wird, je geringer die Erregungsdichte ist, so daß durch den Einbau von Haftstellen gerade die langlebigen „Erregungsschwänze" besonders stark reduziert werden. Der zeitliche Verlauf des durch ein α-Teilchen erzeugten Stromes in einem durch N α-Teilchen zerstörten Kristall ist nach Gln. (7) und (23)

$$j_F(t) = \frac{e \mathfrak{E} b_F \delta p N}{\beta} \cdot \frac{e^{\delta p N t}}{1 + \frac{\delta p N}{\beta Z_0}(e^{\delta p N t} - 1)}. \tag{28}$$

Für den Sonderfall $N = 0$ (unzerstörter Kristall) gilt naturgemäß Gl. (17) und für N groß ergibt sich

$$j_F(t) = e \mathfrak{E} b_F Z_0 e^{-\delta p N t}. \tag{29}$$

Ebenso wie bei der α-Lumineszenz wird auch bei der α-Leitfähigkeit aus dem hyperbolischen ein exponentielles Abklinggesetz.

Durch Integration von Gl. (28) folgt für die bei Anregung durch ein α-Teilchen insgesamt transportierte Ladungsmenge

$$\int_0^\infty j_F(t)\,dt = \frac{e \mathfrak{E} b_F}{\beta} \ln\left(\frac{\beta Z_0}{\delta p N} + 1\right). \tag{30}$$

Man erkennt, daß im Gegensatz zu Gl. (18) bei Vorhandensein von Haftstellen sich für das Integral ein endlicher Wert ergibt, der mit wachsender Zahl der durch α-Bestrahlung erzeugten Haftstellen rasch abnimmt (vgl. ersten Teil der Kurve I in Abb. 8). Den Strom bei Anregung mit vielen α-Teilchen erhält man durch Multiplikation der Gl. (30) mit der Zahl der in einer Sekunde absorbierten Teilchen. Wie schon erwähnt (Abschn. 3c), ist der Fall, daß die Zahl der Haftstellen gleich Null ist, physikalisch nicht realisierbar. Um zu einer sinnvollen Deutung unserer Meß-

ergebnisse an Hand von Gl. (30) zu kommen, dürfen wir die schon vor der α-Zerstörung vorhandene geringe Haftstellenkonzentration H_0 nicht ganz vernachlässigen, müssen also an Stelle von δpN richtiger $\delta p\,(H_0/p + N)$ setzen. Für die relative Abnahme der α-Leitfähigkeit mit wachsendem Zerstörungsgrad ergibt sich dann

$$\left(\frac{j}{j_0}\right)_F = \frac{\ln\left(\frac{\beta Z_0}{\delta(H_0 + pN)} + 1\right)}{\ln\left(\frac{\beta Z_0}{\delta H_0} + 1\right)}. \qquad (31)$$

Wir sehen, daß der Zerstörungsgrad nicht nur durch die Zahl der absorbierten α-Teilchen bestimmt wird, sondern auch in hohem Maße von der Zahl H_0 der schon vorher vorhandenen Haftstellen abhängt. Es muß aus diesem Grunde mit großen Schwankungen der Abnahmegeschwindigkeit der α-Leitfähigkeit von Kristall zu Kristall gerechnet werden, im Gegensatz zum optischen Verhalten gut aktivierter Kristalle. Andererseits gestattet die Gl. (31), aus der Messung der durch α-Teilchen erzeugten Herabsetzung der α-Leitfähigkeit die Zahl der vor der Zerstörung im Kristall vorhandenen Haftstellen zu ermitteln.

Nach Abb. 8 nimmt die α-Leitfähigkeit nur bis zu einem bestimmten Wert ab, geht durch ein Minimum und steigt dann wieder beträchtlich an. Diese Zunahme der Leitfähigkeit läßt sich nicht auf Grund der bisherigen Überlegungen erklären. Die Leitung im Freien Band kann durch den Einbau von Haftstellen nur stetig abnehmen. Für die Zunahme des Stromes mit wachsender Zahl absorbierter α-Teilchen muß also ein anders gearteter Leitungsvorgang verantwortlich gemacht werden. Wir sehen hierin eine starke Stütze unserer Annahme, daß bei höherer Haftstellenkonzentration eine Leitung über die Haftstellen möglich sein kann[14]. Wenn die Zahl der anfänglich lokalisierten Haftstellen stark zunimmt, kann durch Ineinanderfließen dieser Stellen die Wahrscheinlichkeit für Elektronenübergänge schließlich so groß werden, daß ein merklicher Ladungstransport auch über diese Haftstellen möglich wird (Tunnelhaftleitung[18]).

Der Einbau von Haftstellen wirkt auf den Leitungsvorgang in den Haftstellen gerade umgekehrt wie auf die Leitung im Freien Band: Während mit steigender Haftstellenkonzentration die Übergänge aus dem Freien Band in die Haftstellen zunehmen und damit die Leitfähigkeit des Freien Bandes abnimmt, steigt gleichzeitig allmählich die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransport über die Haftstellen. Die Konzentration der Elektronen in den Haftstellen ist dabei um so größer, je langsamer die Rekombination mit den Defektelektronen im Grundband erfolgt, je weniger „Löcher" also dort vorhanden sind. Da die Zahl der Defektelektronen im Grundband um so kleiner ist, je mehr Aktivatoren vorhanden sind, wird die Haftleitung besonders dann eine Rolle spielen, wenn der Kristall stark aktiviert ist.

Der Verlauf der Kurve I in Abb. 8 ist hiernach verständlich. Bevor der Strom das Minimum erreicht, ist die Leitung im Freien Band vorherrschend; danach ist der Anteil der über die Haftstellen gehenden Leitung größer. Das Minimum wird um so später erreicht, je höher die Anregungsintensität ist, da das Fassungsvermögen der Haftstellen begrenzt ist, so daß bei starker Anregung die Haftleitung gegenüber der Leitung im Freien Band keine wesentliche Rolle spielt. So ist zu verstehen, daß die bei starker Lichterregung gemessene Kurve II der Abb. 8 noch keine Zunahme der Leitfähigkeit erkennen läßt.

Nach den obigen Ausführungen ist auch das Verhalten gering leuchtender Kristalle verständlich (Abb. 9). Durch den Einbau von Haftstellen tritt neben die geringe Leitung im Freien Band in immer stärkerem Maße eine Haftleitung. Die Zunahme dieser Leitfähigkeit kann mehr oder weniger groß sein, je nachdem, ob die Kristalle vor der Zerstörung deshalb unempfindlich waren, weil sie trotz guter Aktivierung schon sehr viele Haftstellen enthielten oder aber weil die Aktivatorkonzentration sehr gering war. Dies erklärt die in Abb. 9 dargestellte unterschiedliche Leitfähigkeitszunahme der drei verschiedenen Kristalle. Der durch Kurve I dargestellte Kristall, dessen Leitfähigkeit etwa um das Zehnfache ansteigt, ist nach unseren Anschauungen ein verhältnismäßig gering aktivierter Kristall, dagegen entspricht der durch Kurve III dargestellte Kristall vor der Bestrahlung etwa dem Kristall der Abb. 8 im Minimum, d. h. er besitzt bereits viele Haftstellen und hat eine verhältnismäßig hohe Aktivatorkonzentration. Eine quantitative Behandlung der Veränderung der α-Leitfähigkeit ist in allen den Fällen sehr erschwert, wo beide Arten der Leitfähigkeit (Leitung im Freien Band und Haftleitung) nebeneinander existieren; wir glauben aber, daß auch schon die qualitativen Überlegungen dazu beitragen, die Veränderung der α-Leitfähigkeit unter dem Einfluß von α-Teilchen zu verstehen.

[18] W. Schottky u. C. Wagner, Physik. Z. **36**. 721 [1937].

b) Zur Veränderung von Photo-Lumineszenz und Photo-Leitfähigkeit

Während wir bei der Deutung von α-Lumineszenz und α-Leitfähigkeit von der Annahme ausgehen konnten, daß die anregenden α-Teilchen stets eine unerregte Stelle des Kristalles treffen, müssen wir jetzt bei der Diskussion der unter Lichtanregung gemessenen Vorgänge voraussetzen, daß bei laufender Erregung die freien Ladungsträger so lange zunehmen, bis die Zahl der in der Zeiteinheit verschwindenden Ladungsträger ebenso groß geworden ist wie die Zahl der pro Zeiteinheit erzeugten. Die Lichtquanten treffen also im allgemeinen auf ein bereits vorerregtes Kristallgebiet.

Wenden wir zur Berechnung von Photo-Lumineszenz und Photo-Leitfähigkeit wiederum das Gleichungssystem (9) bis (12) an, so müssen wir jetzt für den stationären Fall die Differentialquotienten gleich Null setzen. Eine allgemeine Lösung des Gleichungssystems ist wiederum nicht möglich. Wir beschränken uns auf die Diskussion gut aktivierter Kristalle, die physikalisch besonders interessant und experimentell leicht zu erfassen sind.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, zeigen auch Kristalle mit gleich guter Lichtausbeute bei der Zerstörung durch α-Teilchen eine verschieden schnelle Abnahme der Photo-Lumineszenz, obwohl bei der α-Lumineszenz keine Unterschiede auftraten. Dies läßt erkennen, daß sich diese beiden gut aktivierten und gut leuchtenden Kristalle in ihrem Aufbau noch unterscheiden. Unserer Meinung nach liegt dies daran, daß bei einem der Kristalle (Kurve III) die Haftstellen nie vollkommen gefüllt werden, so daß ähnliche Verhältnisse wie bei α-Anregung vorliegen, während bei dem zweiten Kristall (Kurve I) die Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen relativ groß ist, wodurch (wenigstens anfänglich) ein Vollfüllen dieser Haftstellen erfolgt. Die rechnerische Behandlung dieser beiden Sonderfälle gut aktivierter Kristalle bringt gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

Im ersten Fall (Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen klein) werden die Haftstellen nie ganz mit Elektronen gefüllt sein, da immer eine schnelle Rekombination mit den Löchern im Grundband erfolgt. Nach unseren Überlegungen ist die Wahrscheinlichkeit für diese strahlungslose Rekombination um so größer, je geringer der Kristall aktiviert ist, bzw. je näher die Aktivatorterme am Grundband liegen.

Wir nehmen also für die folgenden Rechnungen an, daß die Elektronenkonzentration in den Haftstellen gering ist ($h^- < H$, $h^- < n^-$) und beachten, daß für aktivierte Kristalle auch die Konzentration der Defektelektronen im Grundband stets sehr klein ist ($n^+ < a^+$), so daß die Neutralitätsgleichung (5) sich wiederum vereinfacht zu Gl. (19). Vernachlässigen wir in Gl. (9) wiederum den bei CdS praktisch nicht auftretenden Phosphoreszenzübergang εh^-, so erhalten wir

$$Z - \beta (n)^2 - \delta H n = 0 \tag{32}$$

und damit die Elektronenkonzentration im Freien Band als Funktion der Anregung und der Zahl der Haftstellen

$$n = \frac{Z}{\beta}\left(\sqrt{1 + \frac{\delta^2 H^2}{4\beta Z}} - \sqrt{\frac{\delta^2 H^2}{4\beta Z}}\right). \tag{33}$$

Führen wir für die Zahl der Haftstellen wieder die Zahl der sie erzeugenden α-Teilchen ein ($H = pN$) und setzen wir zur Abkürzung

$$K = \frac{\delta p}{2\sqrt{\beta Z}}, \tag{34}$$

so erhalten wir für die Elektronenkonzentration

$$n = \frac{Z}{\beta}\left(\sqrt{1 + K^2 N^2} - K N\right). \tag{35}$$

Die *Lumineszenz* ergibt sich hiernach zu

$$L = \beta (n)^2 = Z\left[1 + 2K^2 N^2\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K^2 N^2}}\right)\right] \tag{36}$$

oder, bezogen auf die Lumineszenzintensität $L_0 = Z$, für $N = 0$

$$\frac{L}{L_0} = 1 + 2K^2 N^2\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K^2 N^2}}\right). \tag{37}$$

Diese die relative Lumineszenzabnahme darstellende Funktion ist in Abb. 4 eingezeichnet (Kurve III); sie gibt mit $K = 0{,}6 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cm}^3$ das Verhalten des Kristalles gut wieder. Für $N = 0$ folgt aus Gl. (37)

$$L = L_0 = Z \tag{38}$$

und für einen hohen Zerstörungsgrad (N groß) ergibt sich

$$L = \frac{\beta}{(\delta p N)^2} Z^2. \tag{39}$$

Aus dem bei einem gut leuchtenden Kristall linearen Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Anregungsintensität wird also nach längerer Zerstörung mit α-Teilchen eine quadratische Funktion. Diese Gesetzmäßigkeit, die nochmals deutlich zum Ausdruck bringt, daß durch den Einfluß von α-Teilchen die Wahrscheinlichkeit für monomolekulare strahlungs-

lose Übergänge zunimmt, konnte immer wieder bestätigt werden (vgl. Abb. 6 und 7). Schreibt man die für großes N gültige Gl. (39) in der Form

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\beta}{(\delta p N^2)} Z = \frac{1}{(2KN)^2}, \tag{40}$$

so erkennt man, daß die (relative) Lumineszenz um so langsamer abnimmt, je stärker die Anregungsintensität ist, und daß der Zusammenhang zwischen L/L_0 und N eine quadratische Hyperbel ist.

Auch die Änderung der *Photo-Leitfähigkeit* läßt sich weitgehend formelmäßig darstellen. Nach Gln. (7) und (35) ist die Stromdichte eines gut aktivierten Kristalles, der mit N α-Teilchen pro cm³ bestrahlt wurde,

$$j_F = e \mathfrak{E} b_F \sqrt{\frac{Z}{\beta}} (\sqrt{1 + K^2 N^2} - KN) \tag{41}$$

und die relative Stromänderung, bezogen auf j_0 für $N = 0$, ist

$$\left(\frac{j}{j_0}\right)_F = \sqrt{1 + K^2 N^2} - KN. \tag{42}$$

Dieser Ausdruck gibt die experimentell gefundene, in Abb. 10 dargestellte Abnahme der Photo-Leitfähigkeit zu einem großen Teil gut wieder. Die beiden Meßkurven wurden bei zwei verschiedenen Intensitäten, die im Verhältnis von 1 zu 0,15 standen, aufgenommen, und zwar entsprach die höhere dieser Intensitäten (Kurve K) der für die Lumineszenzmessung (Abb. 4, Kurve III) verwendeten Intensität. Wichtig erscheint uns, daß sich hier aus den Leitfähigkeitsmessungen für die Konstante K praktisch der gleiche Wert ($K \approx 0{,}6 \cdot 10^{-15}$ cm³) ergibt, den wir aus den Lumineszenzmessungen ermittelt hatten. Dies zeigt wiederum deutlich, daß den Lumineszenz- und Leitungserscheinungen die gleichen Vorgänge im Kristall zugrunde liegen.

Auch die Intensitätsabhängigkeit des Photostromes wird durch Gl. (41) richtig wiedergegeben. Vor der Bestrahlung mit α-Teilchen ($N = 0$) gilt

$$(j_0)_F = e \mathfrak{E} b_F \sqrt{\frac{Z}{\beta}}, \tag{43}$$

nach längerer Bestrahlung mit α-Teilchen (N groß) wird allmählich

$$j_F = e \mathfrak{E} b_F \frac{Z}{\delta p N}. \tag{44}$$

Aus der Wurzelfunktion erhält man also nach stärkerer Einwirkung von α-Teilchen eine lineare Beziehung zwischen Photostrom und Anregungsintensität, wie auch Abb. 11 deutlich erkennen läßt. Schreibt man die für großes N gültige Gl. (44) in der Form

$$\left(\frac{j}{j_0}\right)_F = \frac{\sqrt{\beta Z}}{\delta p N} = \frac{1}{2KN}, \tag{45}$$

so erkennt man, daß auch die (relative) Leitfähigkeit mit zunehmender Zerstörung um so langsamer abnimmt, je größer die Anregungsintensität, je kleiner N ist (lineare Hyperbel). Für großes N liegen die experimentellen Stromwerte etwas höher, als nach Gl. (42) bzw. (45) zu erwarten wäre. Dies kann daran liegen, daß die Voraussetzung einer geringen Elektronenkonzentration in den Haftstellen nicht streng erfüllt ist, die Elektronen also langsamer als nach Gl. (32) die Haftstellen verlassen. Außerdem könnte dann bei höheren Haftstellenkonzentrationen eine Haftleitung auftreten, die wir rechnerisch nicht erfaßt haben. Sonst war im allgemeinen bei der relativ starken Lichtanregung der Anteil der Haftleitung vernachlässigbar gering.

Im zweiten Fall (Lebensdauer der Elektronen in den Haftstellen groß) werden die Haftstellen, wenigstens anfänglich mit Elektronen gefüllt sein ($h^- = H$), da die strahlungslose Rekombination mit den Defektelektronen des Grundbandes selten ist. Ein derartiger Kristall muß nach unseren Überlegungen entweder sehr stark aktiviert sein oder aber eine größere Anzahl sehr hoch gelegener Aktivatoren besitzen. Wenn die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination von Elektronen der Haftstellen mit Löchern des Grundbandes sehr gering ist, wird die Zahl dieser strahlungslosen Übergänge durch neu gebildete Haftstellen kaum zunehmen; die Lichtausbeute solcher Kristalle sollte also durch den Einfluß von α-Strahlen zunächst kaum verändert werden. Wird jedoch die Zahl der Haftstellen sehr groß, so können — besonders bei verschiedener energetischer Lage der Aktivatoren halten wir dies für möglich — weniger Elektronen in die Haftstellen gelangen, als in das Grundband abfließen. Während anfänglich die in den Haftstellen befindlichen Elektronen kompensiert werden durch Defektelektronen in hoch gelegenen Aktivatoren, die durch Autoionisation[15] nicht erreicht werden, sind später nur noch tiefer gelegene Aktivatoren am Reaktionsmechanismus beteiligt. Dann sind mehr Defektelektronen im Grundband vorhanden und die strahlungslosen Übergänge werden häufiger. In diesem Stadium, in dem also die Haftstellen nicht mehr gefüllt sind ($h^- < H$), muß sich der Kristall ähnlich verhalten wie in dem oben quantitativ behandelten

Fall. Werden noch mehr Haftstellen eingebaut, so sind die strahlungslosen Übergänge derart häufig, daß die Elektronenkonzentration im Freien Band klein ist gegen die Elektronenkonzentration in den Haftstellen ($h^- > n^-$) und die Lumineszenzübergänge vernachlässigt werden können.

Eine quantitative Berechnung des Verhaltens derartiger Kristalle bereitet in geschlossener Form erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Wir haben deshalb jedes Stadium — gefüllte Haftstellen ($h^- = H$), nicht volle Haftstellen ($h^- < H$) und große Elektronenkonzentration in den Haftstellen ($h^- > n^-$) — getrennt diskutiert:

Wir gehen wiederum von Gl. (9) aus (εh^- sei vernachlässigt), die für den stationären Zustand lautet:

$$Z - \beta n a^+ - \delta (H - h) n = 0 . \qquad (46)$$

Im ersten Stadium ($h^- = H$) verschwindet der Übergang in die Haftstellen [$\delta (H - h^-) n^-$], die Neutralitätsgleichung wird

$$a^+ = n + H , \qquad (47)$$

und wir erhalten für die Elektronenkonzentration

$$n = \sqrt{\frac{Z}{\beta}} \left(\sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z} + 1} - \sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z}} \right), \qquad (48)$$

für die Lumineszenz

$$L = Z , \qquad (49)$$

bzw.

$$L/L_0 = 1 \qquad (50)$$

und für den Photostrom

$$i_F = e \mathfrak{E} b_F \sqrt{\frac{Z}{\beta}} \left(\sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z} + 1} - \sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z}} \right), \qquad (51)$$

bzw.

$$\left(\frac{i}{i_0} \right)_F = \sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z} + 1} - \sqrt{\frac{\beta H^2}{4Z}} . \qquad (52)$$

Man erkennt also, daß die Lumineszenz trotz Zunahme der Haftstellen unverändert gut bleibt, daß aber die Elektronenkonzentration im Freien Band und damit das Leitvermögen abnimmt, und zwar um so stärker, je mehr Haftstellen erzeugt werden und je geringer die Anregungsintensität ist. Es ist in einem solchen Fall also möglich, die Lebensdauer der Elektronen und damit die Abklingdauer der Lumineszenz zu verkürzen, ohne die Lichtausbeute herabzusetzen. Der erste Teil der Kurve I, Abb. 4, zeigt, daß es tatsächlich Kristalle gibt, deren Lichtausbeute bei nicht zu starker Zunahme der Haftstellenkonzentration kaum sinkt. Das Stadium, in dem mit gefüllten Haftstellen gerechnet werden kann, hört, wie ohne weiteres verständlich ist, um so früher auf, je geringer die Anregungsintensität ist (Abb. 5).

Im zweiten Stadium verhält sich, wie bereits gesagt, der Kristall ähnlich wie ein Kristall mit energetisch tiefer liegenden Aktivatoren, dessen Verhalten oben diskutiert wurde. Da aber jetzt die Haftstellenkonzentration schon verhältnismäßig groß ist, können wir mit den vereinfachten Gln. (39) bzw. (40) und (44) bzw. (45) rechnen, müssen jedoch bedenken, daß der dort auftretende Wert von N erst von dem Zeitpunkt an zu rechnen ist, von dem ab eine merkliche Anzahl von Haftstellen nicht mehr besetzt wird. Eine Reihe experimentell gefundener Gesetzmäßigkeiten läßt sich aber trotzdem gut deuten. Nach Gl. (39) ist verständlich, daß der Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Anregungsintensität, der im ersten Stadium linear ist, nach stärkerer Zerstörung parabelförmig wird (Abb. 6 bzw. 7). Weiterhin muß nach Gl. (40) die Zerstörungsgeschwindigkeit um so größer sein, je geringer die Anregungsintensität ist, und zwar müssen sich die Werte für die relative Lumineszenz verhalten wie die Anregungsintensitäten. Abb. 5 zeigt, daß dies mit guter Näherung erfüllt ist.

Im dritten Stadium ($h^- > n^-$), das nach sehr langer α-Zerstörung erreicht werden sollte, sind die Lumineszenzübergänge bereits so stark durch strahlungslose Übergänge verdrängt worden, daß sie ihnen gegenüber zu vernachlässigen sind. Gl. (9) wird dann

$$Z - \delta H n = 0 \qquad (53)$$

und die Gln. (10) und (11) lauten vereinfacht

$$\delta H n - \varkappa h n^+ = 0 , \qquad (54)$$

$$\delta A \cdot n^+ - \gamma a^- = 0 . \qquad (55)$$

Mit der hier geltenden Neutralitätsbedingung

$$h = a^+ \qquad (56)$$

erhalten wir für die Elektronenkonzentration im Freien Band

$$n = Z/\delta H , \qquad (57)$$

für die Elektronenkonzentration in den Haftstellen bzw. für die Defektelektronenkonzentration auf den Aktivatoren

$$h = a^+ = \sqrt{\frac{\alpha A Z}{\varkappa \gamma}} . \qquad (58)$$

Danach ist die Lumineszenz

$$L = \frac{\beta}{\delta H} \left| \frac{\alpha A}{\gamma K} \right. Z^{3/2}. \tag{59}$$

Das Leitvermögen rührt hier hauptsächlich von den Haftstellen her und beträgt nach Gln. (8) und (58)

$$i_H = e \mathfrak{E} b_H \left| \frac{\alpha A}{\gamma K} \right. Z. \tag{60}$$

Die Lumineszenz derartig zerstörter Kristalle ist nach Gl. (59) also um so geringer, je größer die Haftstellenkonzentration ist und proportional zu $Z^{3/2}$. Wir haben die α-Zerstörung bisher nicht so weit durchgeführt, daß wir für das Vorhandensein einer derartigen Intensitätsabhängigkeit an einem zerstörten Kristall experimentelle Beweise hätten, jedoch wurde diese Gesetzmäßigkeit an einer größeren Anzahl unzerstörter schwach lumineszierender Kristalle gefunden. Wir glauben, daß dieses $Z^{3/2}$-Gesetz für die Lumineszenz einen wichtigen Grenzfall darstellt, der immer dann erreicht wird, wenn ein Kristall trotz hoher Aktivierung sehr wenig leuchtet, also eine große Haftstellenkonzentration besitzt. Das Leitvermögen der Haftstellen ist nach Gl. (60) unabhängig von der Zahl der Haftstellen (die nur groß genug sein muß). Interessant ist, daß der Photostrom eines derartig zerstörten Kristalles wieder proportional zu $\left| Z$ ist, also die gleiche Intensitätsabhängigkeit zeigt wie zu Beginn der Zerstörung (wo allerdings praktisch nur die Leitung im Freien Band eine Rolle spielte), während dazwischen eine lineare Intensitätsabhängigkeit existiert.

Abschließend sei noch kurz eingegangen auf die Frage, wie weit es gerechtfertigt ist, die bei α-Anregung und die bei Licht-Anregung erzielten Ergebnisse auf im Grunde gleiche Vorgänge im Kristall zurückzuführen. Dazu möchten wir einen Vergleich der unterschiedlich ermittelten δ-Werte anführen. Da δ eine charakteristische Konstante für durch α-Strahlung zerstörte Kristalle darstellt, müßte man unabhängig von der Art der Anregung stets den gleichen Wert für δ erhalten.

Aus den Messungen bei α-Anregung erhält man δ aus dem ermittelten Wert $\beta Z_0/\delta p = 3{,}3 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Rechnen wir mit dem in Abschn. 3c angegebenen Wert $\beta Z_0 = 10^5\,\mathrm{sec}^{-1}$, so ergibt sich

$$\delta p \approx 3 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ für } \alpha\text{-Erregung.}$$

Aus den Messungen bei Licht-Anregung erhält man δ aus dem Wert $K = \delta p/2 \left| \beta Z = 0{,}6 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cm}^3$ (bei $Z = 10^{19}$—10^{20}), der sowohl aus Lumineszenz- als auch aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt wurde. Rechnen wir mit einem Wert von $\beta = 10^{-15}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Abschn. 3c), so ergibt sich

$$\delta p \approx 4 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ für Licht-Erregung.}$$

Nach Angaben von Streck[5] werden durch ein α-Teilchen etwa 1000 Zn-Atome aus dem Gitter des ZnS herausgeschlagen. Setzen wir einmal — was größenordnungsmäßig richtig sein dürfte — diese Zahl gleich der Zahl der pro α-Teilchen erzeugten Haftstellen, so wird für den Fall der α-Erregung $p = 1000$ und damit

$$\delta \approx 3 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ für } \alpha\text{-Erregung.}$$

Bei der Ermittlung von δ aus Messungen bei Licht-Anregung müssen wir beachten, daß hier nur eine sehr dünne Schicht unter der Kristalloberfläche, in der die Wirkung der zerstörenden α-Teilchen wesentlich geringer ist als in tieferen Schichten[8], angeregt wurde, so daß p kleiner sein muß. Rechnen wir für den Fall der Licht-Anregung mit $p = 100$, so wird

$$\delta \approx 0{,}4 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ für Licht-Erregung.}$$

Die beiden Werte für δ stimmen — wenn man bedenkt, daß die zur Berechnung verwendeten Zahlenwerte nur größenordnungsmäßig festgelegt sind — verhältnismäßig gut überein. Dies stützt recht gut die Annahme, daß Erregung mit α-Teilchen und Erregung mit Licht im Grunde wesensgleiche Vorgänge in den Kristallen hervorrufen und daß von der Anregungsart abhängige Unterschiede im elektrischen und optischen Verhalten der Kristalle lediglich auf eine unterschiedliche Erregungsdichte oder eine räumlich unterschiedlich verteilte Erregung zurückzuführen sind.

Herrn Prof. H. Kallmann, dem wir wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit verdanken, und Herrn Prof. E. Ruska, der uns die Untersuchungen ermöglichte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Ferner danken wir Frl. I. Klampt für unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Wasserstoff bei hohen Temperaturen

Von IRENE BREDT*

(Z. Naturforschg. 6 a, 103—112 [1951]; eingegangen am 8. November 1950)

Es werden zunächst spezifische Wärmen, Enthalpien, Dissoziations-, Ionisationsgrade und Entropien von Wasserstoff zwischen 1000 und 10000° K, bei Drucken zwischen 10^{-3} und 10^{+6} atm berechnet und graphisch dargestellt, — in der Absicht, die Eigenschaften von Wasserstoff als Arbeitsmedium in Wärmekraftmaschinen hoher Temperaturen quantitativ zu untersuchen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird dann die freiwerdende mechanische Energie bei adiabatischen Entspannungsvorgängen berechnet, unter der Voraussetzung, daß der Wasserstoff im Kessel durch Zufuhr einer nicht näher definierten „Aufheizungsenthalpie" auf beliebige Temperaturen erhitzt werden kann. Für Kesselzustand und Gaszustand am Ende der Entspannungsdüse werden verschiedene theoretisch vorstellbare Grenzfälle der Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt:

1. Vollkommene Gleichgewichtseinstellung überall, entsprechend den zu Beginn der Untersuchung dargestellten Zustandsberechnungen.
2. Einfrieren eines oder mehrerer Freiheitsgrade, die zur Anpassung an das allgemeine Gleichgewichtsniveau längere Zeiten benötigen, als sie durch die Aufenthaltsdauern in Kessel und Düse zur Verfügung stehen könnten.

Zusammenfassend werden die bei den verschiedenen Entspannungsfällen gewinnbaren Ausströmgeschwindigkeiten des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der aufgewendeten Aufheizungsenthalpie graphisch dargestellt.

In gewisser Analogie zur Verwendung des Wasserdampfes als Arbeitsmedium in Wärmekraftmaschinen läßt sich Wasserstoff für ähnliche Zwecke in Erwägung ziehen, wenn der Wärmeinhalt des Arbeitsmediums um mehrere Größenordnungen gesteigert werden soll, wie dies z. B. für gewisse raketentechnische Anwendungen[1] erwünscht sein kann.

Der Arbeitsstoff erleidet dann nicht nur Phasenänderungen wie der Wasserdampf, sondern darüber hinaus Veränderungen chemischer und elektrischer Natur, mit denen sich die vorliegende Betrachtung befaßt.

Gemäß der technischen Zielsetzung werden die Vorgänge der Aufheizung im Kessel und die anschließende Entspannung bei der Ausströmung gesondert behandelt.

1. Kesselzustände

Als Ausgangsmedium im Kessel sei gasförmiger, zweiatomiger gewöhnlicher Wasserstoff bei Normaltemperatur und Kesseldruck gedacht. Er soll auf nicht näher bestimmte Weise schlagartig und gleichmäßig einen hohen Energiebetrag J_0 [kcal/kg] bei konstantem Druck zugeführt bekommen, der weiterhin mit „Aufheizungsenthalpie" bezeichnet wird.

Die Energiemengen $q = J \cdot \Sigma \frac{p_i}{p} M_i/L$, die einem einzigen H_2-Molekül zugeführt werden müssen, um nacheinander seine sämtlichen Freiheitsgrade über die drei Translationen hinaus mit Energie aufzufüllen, betragen etwa:

$$q_{\mathrm{rot}} = 0{,}012 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{mkg}\ (\Theta_{\mathrm{rot}} = 85{,}7^{\circ}\,\mathrm{K})$$

für die Anregung eines Rotationsquants;

$$q_{\mathrm{osz}} = 0{,}86 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{mkg}\ (\Theta_{\mathrm{osz}} = 6130^{\circ}\,\mathrm{K})$$

für die Anregung des ersten Schwingungsquants;

$$q_{\mathrm{dis}} = 7{,}27 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{mkg}\ (Q_{\mathrm{dis}} = 102720\ \mathrm{kcal/kmol\ H_2})$$

für die Dissoziation des nicht angeregten Moleküls in 2 H;

$$2\,q_{\mathrm{el}} = 33{,}2 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{mkg}\ (\Theta_{\mathrm{el}} = 118000^{\circ}\,\mathrm{K})$$

für den Niveauübergang $1 \rightarrow 2$ des Elektrons der beiden H-Atome;

$$2\,q_{\mathrm{ion}} = 44{,}2 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{mkg}\ (Q_{\mathrm{ion}} = 311340\ \mathrm{kcal\ kmol\ H})$$

für die Ionisation der beiden H-Atome[2].

* Courcelle sur Yvette (Seine-Oise), Route de Madrid, Frankreich.

[1] L. R. Shepherd u. A. V. Cleaver, J. Brit. Interpl. Soc. 7, No. 6 [1948].

[2] Sollte die Dissoziation beim Einsetzen spürbarer Ionisierungen noch nicht völlig abgeschlossen sein, so könnten auch Elektronen der H_2-Moleküle abgespalten werden. Ihre Ionisierungsenergie verhält sich zu der der Atome wie 1,17 : 1, so daß alle einander entsprechenden Zustände sich im Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows H_2^+$ erst um bei $\sim 17\%$ höheren Temperaturen einstellen als wie beim Vorgang $H \rightleftarrows H^+$.

Bei völliger Gleichgewichtseinstellung aller Freiheitsgrade lauten die Gleichungen für die wahren Molwärmen im Bereich der Dissoziation, in dem $p = p_H + p_{H_2}$ ist:

$$\frac{dJ_{p,T}}{dT} = C_{p(H_2,H)} = \frac{2}{\left(2 - \frac{p_H}{p}\right)}\left[\left(1 - \frac{p_H}{p}\right)C_{p(H_2)} + \frac{p_H}{p}C_{p(H)} + \frac{\frac{p_H}{p}\left(1 - \frac{p_H}{p}\right)}{\left(2 - \frac{p_H}{p}\right)^2}\frac{Q^2_{dis}}{RT^2}\right] \text{[kcal/}^0\text{kmol H}_2\text{]} \quad (1)$$

$$(0 \leq p_H/p \leq 1),$$

und im reinen Ionisationsbereich[3], in dem $p = p_{H^+} + p_{e^-} + p_H$ ist:

$$\frac{dJ_{p,T}}{dT} = 2\,C_{p(H,H^+)} = \frac{2}{\left(1 - \frac{p_{H^+}}{p}\right)}\left[C_{p(H)} + \frac{\frac{p_{H^+}}{p}\left(1 - \frac{p_{H^+}}{2p}\right)}{\left(1 - \frac{p_{H^+}}{p}\right)^2}\frac{Q^2_{ion}}{RT^2}\right] \text{[kcal/}^0\text{kmol H}_2\text{]} \quad (2)$$

$$(0 \leq p_{H^+}/p \leq 0{,}5).$$

Die bei völligem Gleichgewicht sich einstellenden Partialdrucke wurden zunächst für die Dissoziation gemäß der Gleichung[4]:

$$K_p = \frac{p^2_H}{p_{H_2}} = e^{\left(\frac{Q_{dis}}{RT_0} + \Delta\Sigma i_k + \frac{1}{R}\int_{T=0}^{T_0}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T_0}\Delta\Sigma C_p\,dT\right)} \quad (3)$$

in Abb. 1 aufgetragen. Die voll ausgezogenen Linien stellen p_H/p dar in Abhängigkeit von der Gleichgewichtstemperatur T_0 für verschiedene Gesamtdrucke zwischen 10^{-3} und 10^{+6} atm. Die Druckabhängigkeit der K-Werte bei sehr hohen Drucken, die in diesen Bereichen zu etwas geringeren Werten für K_p führen würde, ist vernachlässigt worden.

Entsprechend wurde dann auch der Partialdruckverlauf von p_{H^+}/p punktiert in Abb. 1 eingezeichnet. Bei seiner Berechnung setzte man als Ausgangsstoff völlig dissoziierten Wasserstoff voraus und behandelte die Ionisation unter Vernachlässigung allfälliger Aktivitätskoeffizienten nach Saha wie eine Dissoziation vom Charakter $AB \rightarrow A + B$.

Der Vergleich beider Kurvenscharen zeigt, daß Ionisation in spürbarem Maß tatsächlich erst nach Beendigung der Dissoziation eintritt, so daß man in den interessierenden Bereichen beide Gleichgewichte voneinander unabhängig berechnen darf.

In Abb. 2 sind dann die mittels dieser Partialdrucke nach den Gln. (1) und (2) berechenbaren molekularen Wärmen ebenfalls in Druck- und Temperaturabhängigkeit zahlenmäßig dargestellt.

Abb. 3 zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur die pro kg Wasserstoff erforderliche Aufheizungsenthalpie $J_{(p_0,T_0)} = pV + Q_{tr} + Q_{rot} + Q_{osz} + Q_{dis} + Q_{ion}$ bei den verschiedenen Kesseldrucken zwischen 10^{-3} und 10^{+6} atm. Ihre zahlenmäßige Berechnung erfolgte nach der Gleichung

$$J_{(p_0,T_0)} = 2(p_H + 2p_{H^+})\int_0^{T_0} C_{p(H)}\,dT + \left(p - \frac{3}{2}p_H - 3p_{H^+}\right)\int_0^{T_0} C_{p(H_2)}\,dT + \frac{1}{2}(p_H + 2p_{H^+})Q_{0\,dis} + p_{H^+}Q_{0\,ion} \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{2}p_H + \frac{1}{2}p_{H^+} + p_{H_2}\right)M_{(H_2)} \quad \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg Gemisch}}\right].$$

Auch hier wurden die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei hohen Drucken nicht beachtet. Sie betragen indes für H_2 bei $T = 1000^\circ$ K und bei Drucken unterhalb von 44 atm weniger als 1%. Bei 100 atm und bei Temperaturen oberhalb von 2900° K bleiben die Abweichungen auch geringer als 1%. Oberhalb von 100 atm steigen sie im Temperaturbereich zwischen 1000 und 10000° K rasch an, und die Kurven sind dort nur als erste Näherungswerte anzusehen.

Es wurde in der Abbildung noch versucht, die Aufteilung der gesamten Aufheizungsenthalpie auf die einzelnen Freiheitsgrade anzudeuten. Die voll durchgezogenen Linien begrenzen nach oben zu bei den verschiedenen Drucken den Ionisationsanteil; die ge-

[3] Es wurden hier in erster Näherung die spezifischen Wärmen für H und H^+ gleich groß angesetzt und die Elektronen wie ein einatomiges Gas behandelt.

[4] Symbolschreibweise nach Eucken.

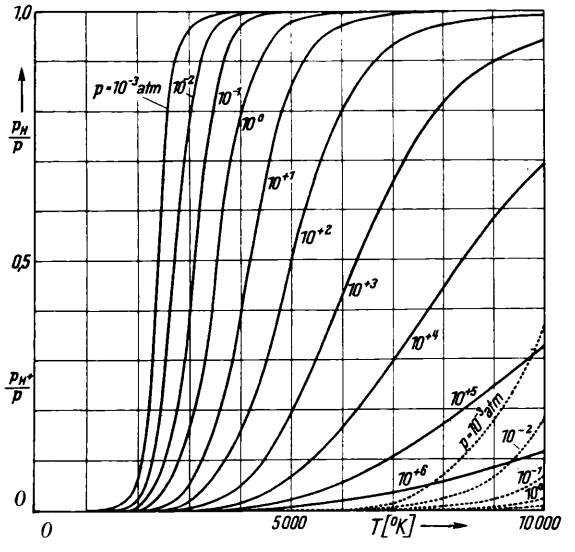


Abb. 1. Partialdrucke eines Wasserstoffgemischs von H_2, H und H^+ im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen und Gesamtdrucken.

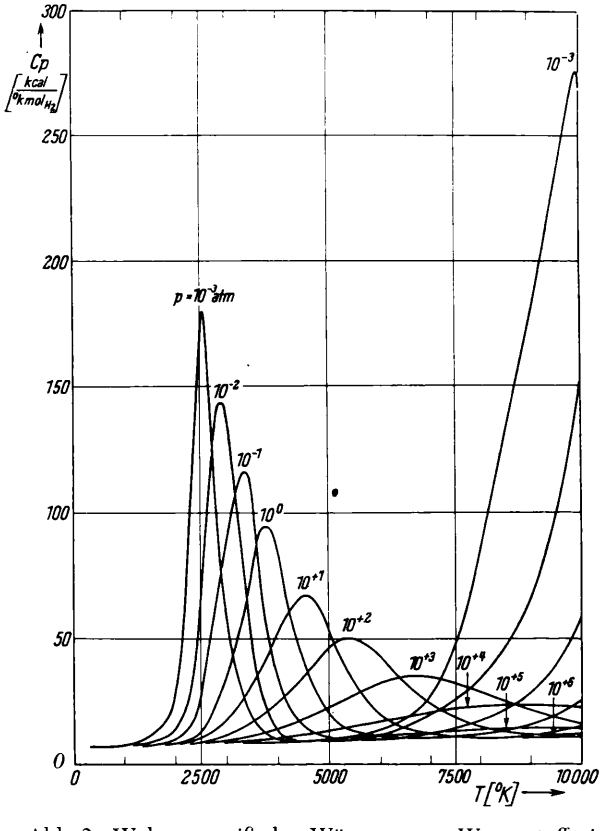


Abb. 2. Wahre spezifische Wärmen von Wasserstoff, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sowie unter Berücksichtigung der zuzuführenden Dissoziations- und Ionisationsenergien.

strichelten Linien die Dissoziationsenergie. Die punktierten Linien trennen die Anteile von Expansionsarbeit, Translation, Rotation und Oszillation einmal im Fall fehlender Dissoziation, d. h. bei $p \to \infty$, und weiterhin nur noch — um die Zeichnung nicht zu sehr zu verwirren — im Fall $p = 10^{-3}$ atm. Mit abnehmenden Drucken werden bei gleichbleibender Temperatur die Rotations- und Schwingungsanteile immer kleiner wegen des zunehmenden Prozentsatzes einatomiger Partikel. So bedarf beispielsweise Wasserstoff, der unter 100 atm Kesseldruck steht, zur Aufheizung auf 10000 ° K im Gleichgewichtszustand einer Energiezufuhr von 107390 kcal/kg, von der 15,1% auf Expansionsarbeit, 30,2% auf Translationsanregung, 0,15% auf Rotationsanregung, 0,15% auf Schwingungsanregung, 53,6% auf Dissoziation und 0,8% auf Ionisation entfallen. Bei unendlich hohem Ofendruck hätten die entsprechenden Werte der Reihe nach 23,67%, 35,51%, 23,67%, 17,15%, 0% und 0% gelautet. Diese Prozentzahlen werden interessant, sobald man Entspannungsvorgänge unter Nichtgleichgewichtsannahmen betrachtet, weil dann die verschiedenen Energiearten verschieden rasch rückgewinnbar und in gerichtete Bewegungsenergie umsetzbar sind.

In Abb. 4 wurden schließlich mit Hilfe der bereits ermittelten Größen die Entropien $S_{(p,T)}$ bei der Aufheizung unter verschiedenen Kesseldrucken gemäß der Beziehung

$$S_{(p,T)} = \frac{S_{298,2} + \int_{T=298,2}^{T} C_p \, dT/T - R \ln p}{\left(\frac{1}{2}\frac{p_H}{p} + \frac{1}{2}\frac{p_{H^+}}{p} + \frac{p_{H_2}}{p}\right) M_{(H_2)}} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg Gemisch}}\right] \tag{5}$$

zahlenmäßig dargestellt.

Alle diese Angaben bezogen sich auf völlig eingespielte thermische Gleichgewichte des Gases im Kessel. Diese Annahme ist jedoch keineswegs immer selbstverständlich. Vor allem Eucken und seine Schüler zeigten, daß die einzelnen Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems endlich große und verschieden lange Zeiten zur Anpassung an eine durch plötzliche Energiezufuhr von außen vorgegebene neue Gleichgewichtslage benötigen. Man kennt heute weitgehend die wirksamen Stoßzahlen für die Anregung der verschiedenen Energiefreiheiten, d. h. die Zahlen, die angeben, der wievielte Stoß auf ein beliebiges Molekül im Durchschnitt dem betrachteten Freiheitsgrad des gestoßenen Teilchens die über dem allgemeinen Gleichgewichtsniveau liegende und z. B.

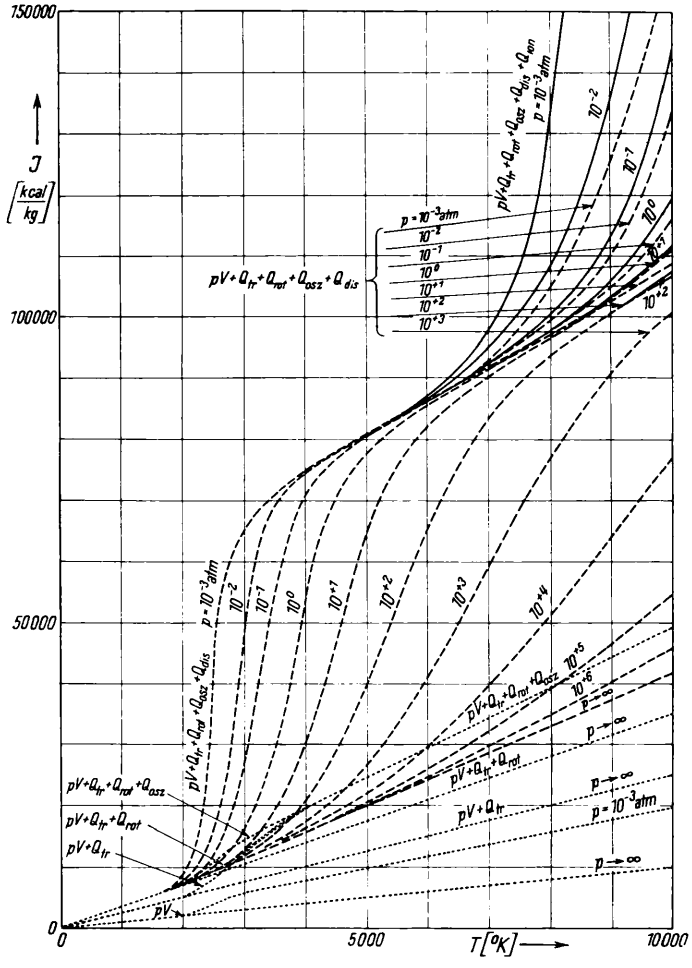


Abb. 3. Aufheizungsenthalpie $J = pV + Q_{tr} + Q_{rot} + Q_{osz} + Q_{dis} + Q_{ion}$ in kcal pro kg Wasserstoff bei verschiedenen Ofendrucken und -temperaturen.

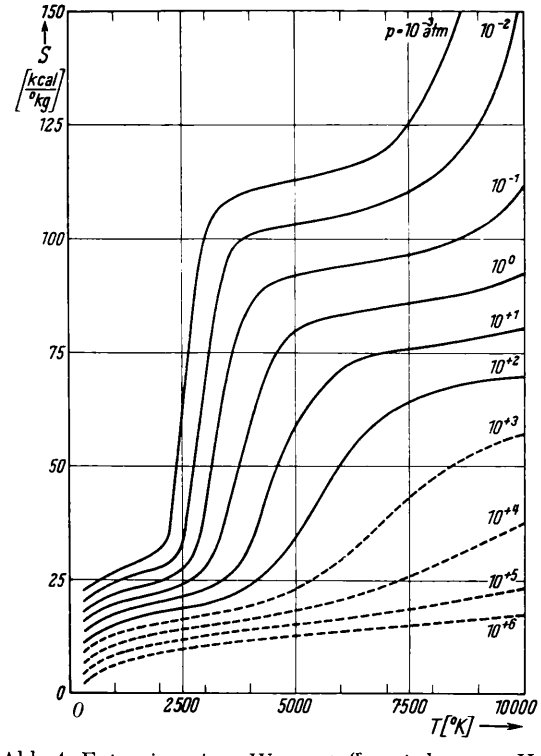


Abb. 4. Entropien eines Wasserstoffgemisches von H_2, H und H^+ im Gleichgewicht, bei verschiedenen Temperaturen und Ofendrucken.

als Translation frei verfügbare Energie übermittelt. Der Grad, in dem sich beispielsweise in einer Raketenbrennkammer Gleichgewicht einstellt, hängt ab vom Verhältnis der wirksamen Stoßzahlen zu den tatsächlichen Stoßzahlen, die ein aufbereitetes gasförmiges Molekül des aufzuheizenden Arbeitsmediums vom Augenblick der Energieübernahme bis zum Verlassen des Kessels empfängt. Für die Entspannung hinterher gelten ähnliche Zusammenhänge; nur daß dann die wirksamen Stoßzahlen für Dämpfungsvorgänge in Frage kommen, und daß die auszugleichenden Störungen des ursprünglichen Gleichgewichts in differential kleinen Beträgen, dafür aber längs des ganzen Strömungswegs stetig erfolgen.

Wenn man von der Vorstellung ausgeht, daß die wirksamen Stoßzahlen für die verschiedenen Freiheiten in der Reihenfolge: Translation, Rotation, Schwingung, Dissoziation usw. ansteigen, also entsprechend der Höhe der notwendigen Anregungsenergien, so wäre als Grenzmöglichkeit der Fall denkbar, daß die gesamte Aufheizungsenthalpie zunächst nur die drei Translationsfreiheitsgrade anregte. Zu dem Zeitpunkt, oder in dem Bereich des Kessels, wo dieser Vorgang soeben abgeschlossen wäre, gälte für die Brennkammertemperatur in Abhängigkeit von der Aufheizungsenthalpie die Gleichung

$$T_0 = \frac{2}{5}\,\frac{M_{(H_2)}}{R}\,J_0 = 0{,}4058\,J_0\,[^\circ\mathrm{K}]\,. \qquad (6\,\mathrm{a})$$

Ihr zahlenmäßiger Verlauf wurde in Abb. 5 punktiert als Kurve [a] eingetragen.

Würde sich die zugeführte Energie nach einer ausreichenden Zahl von weiteren Stößen zwischen den aufgeheizten Wasserstoffmolekülen auch auf die Rotationsfreiheitsgrade nach dem Äquipartitionsprinzip verteilt haben, dann lautete die Beziehung zwischen Aufheizungsenthalpie und Kesseltemperatur

$$T_0 = \frac{2}{7}\,\frac{M_{(H_2)}}{R}\,J_0 = 0.2899\,J_0\,[^\circ\mathrm{K}]\,. \qquad (6\,\mathrm{b})$$

Die hiernach erhaltenen Temperaturen wurden in Abb. 5 unter [b] ebenfalls punktiert eingetragen.

Würde die Aufheizungsenthalpie sich anschließend dann den Schwingungsfreiheitsgraden der H_2-Moleküle mitteilen und noch später zu deren Dissoziation führen, so wären ein drittes und viertes Stadium zu erwarten, in denen die Beziehungen zwischen Aufheizungsenthalpie und Kesseltemperatur durch den Ausdruck

$$J_0 = \frac{\int_0^{T_0} C_{p(H_2)}\,dT}{M_{(H_2)}} = \left(\frac{7}{2} + \frac{\Theta_{osz}/T_0}{e^{\Theta_{osz}/T_0} - 1}\right)\frac{R\,T_0}{M_{(H_2)}}\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}\right]; \tag{6c}$$

bzw. durch die druckabhängige Gleichung

$$J_0 = \frac{2\,p_H\int_0^{T_0} C_{p(H)}\,dT + \left(p - \frac{3}{2}\,p_H\right)\int_0^{T_0} C_{p(H_2)}\,dT + \frac{1}{2}\,p_H\,Q_{0\,dis}}{\left(\frac{1}{2}\,p_H + p_{H_2}\right)M_{(H_2)}} \cdot \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}\right] \tag{6d}$$

wiedergegeben würden. Die entsprechenden Kurven wurden gleichfalls in Abb. 5 unter [c] und [d] (für $p_0 = 100$ atm) eingetragen.

Gewisse Lumineszenz- und Ionisationserscheinungen bei gewöhnlichen Verbrennungsraketen verleiten indes zu der Annahme, daß bei diesen schon in der ersten Phase nach erfolgter Energiezufuhr die Aufheizungsenthalpie sich nicht allein den Translationsfreiheitsgraden, sondern auch denen der Elektronenanregung bis zur schließlichen Ionisation mitteilt[5]. Während jedoch die Elektronenanregungen fast augenblicklich zurückgehen und sich verzögerungsfrei dem sinkenden Niveau der Translationsenergie anpassen, könnte die hinsichtlich Dämpfung weitgehend träge Ionisationserregung ihren endgültigen Gleichgewichtszustand wohl erst hinter dem der Dissoziation erreichen, wahrscheinlich erst nach dem Verlassen der Düsenmündung. Nimmt man zunächst schematisch an, daß sich die Ionisation überhaupt nicht zurückbildet, so wäre bei der Berechnung der Kesseltemperatur in den verschiedenen Stadien [a], [b] und [c] zunächst der Aufheizungsenthalpie immer der volle Betrag der anfänglichen Ionisation als Verlust abzuziehen. Im Stadium [a] beispielsweise würde der Zusammenhang zwischen J_0 und T_0 dann lauten:

$$J_0 = \frac{\frac{5}{2}\,R\,T_0 + \frac{p_{H_2^+}}{p}\,Q_{0\,ion\,(H_2)}}{M_{(H_2)}}\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}\right]; \tag{7a}$$

im Stadium [d]:

$$J_0 = \frac{2\,p_H\int_0^{T_0} C_{p(H)}\,dT + \left(p - \frac{3}{2}\,p_H\right)\int_0^{T_0} C_{p(H_2)}\,dT + \frac{1}{2}\,p_H\,Q_{0\,dis} + p_{H_2^+}\,Q_{0\,ion\,(H_2)}}{\left(\frac{1}{2}\,p_H + p_{H_2} + p_{H_2^+}\right)M_{(H_2)}}\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg Gemisch}}\right]. \tag{7d}$$

Der auftretende Ionisierungsgrad $p_{H_2^+}/p$ läßt sich unter einer Reihe stark vereinfachender Annahmen abschätzen zu:

$$\frac{p_{H_2^+}}{p - p_{H_2^+}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\sqrt{\frac{3\,Q_{0\,ion}}{2\,Q_0}}\,e^{-\frac{3\,Q_{ion}}{2\,J_0}} + \int_x^{\infty} e^{-x^2}\,dx\right); \tag{7}$$

bei $J_0 = 0{,}274 \cdot Q_{ion} = 100\,000$ kcal/kg, also beispielsweise zu: $p_{H_2^+}/p = 0{,}027$.

Die bei dieser Berechnungsart (7) vorausgesetzten Vereinfachungen sind im einzelnen:

1. Die zugeführte Aufheizungsenthalpie soll bei beginnender Ionisierung tatsächlich nur auf die drei Translationsfreiheitsgrade verteilt sein.

2. Alle gaskinetischen Stöße mit höherer relativer Energie als der Ionisierungsenergie q_{ion} sollen zur Ionisierung des ersten Elektrons des gestoßenen H_2-Teilchens führen, und zwar nur solche Stöße.

3. Gaskinetische Stöße zwischen bereits ionisierten Molekülen sollen vernachlässigbar sein.

4. Das zweite der gemeinsamen Elektronen von H_2 und damit der Molekülverband sollen erhalten bleiben.

5. Die ständigen Nachbildungen des durch die Ionisierungen aufgezehrten oberen Endes der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung bei sinkendem T_0 sollen vernachlässigbar sein, obwohl sie die Ionisierungsverluste auf ein Mehrfaches steigern könnten.

[5] E. Saenger, I. Bredt u. P. Goercke, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 949 [1950]; ZAMP [Zürich], Vol. I, fasc. 3 [1950].

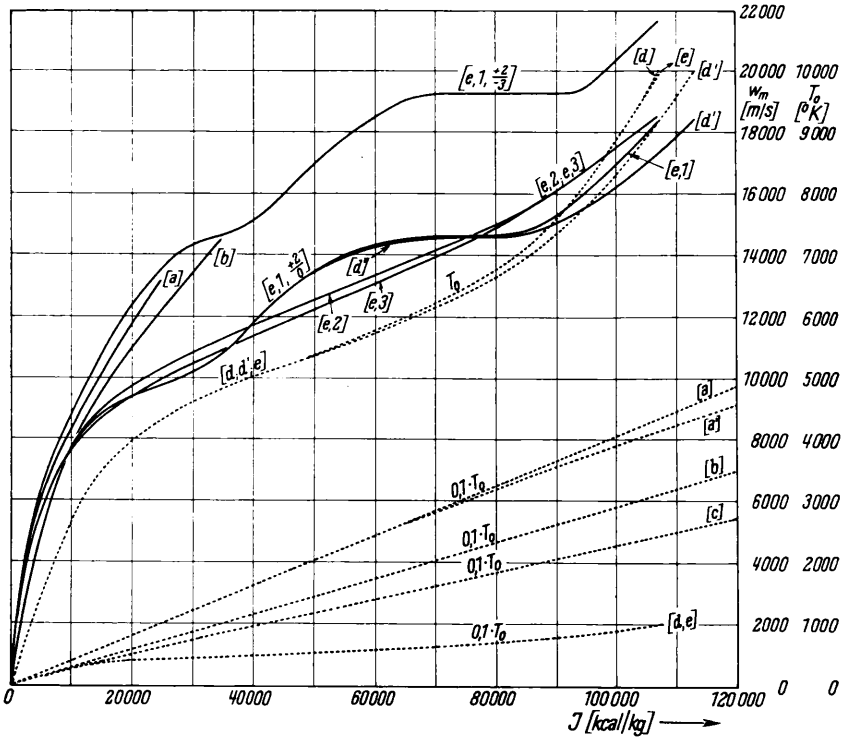


Abb. 5. Mündungsgeschwindigkeiten (——) und Ofentemperaturen (· · ·) einer Wasserstoff-Rakete in Abhängigkeit von der Aufheizungsenthalpie für verschiedene Gleichgewichtsbedingungen.

Bei den Kesseltemperaturen:

[a] Kesseltemperaturen bei Aufteilung der Aufheizungsenthalpie gemäß dem Äquipartitionsprinzip allein auf die drei Translationen.

[b] Kesseltemperatur bei Aufteilung der Aufheizungsenthalpie gemäß dem A.-P. auf Translationen und Rotationen.

[c] Kesseltemperatur bei Aufteilung der Aufheizungsenthalpie gemäß dem A.-P. auf Translationen, Rotationen und Schwingungen.

[d] Kesseltemperatur bei Aufteilung der Aufheizungsenthalpie gemäß dem A.-P. auf Translationen, Rotationen, Schwingungen und Dissoziationen bei 100 atm Ofendruck.

[a'] Kesseltemperatur bei Aufteilung der restlichen Aufheizungsenthalpie — nach Abzug von initialen Ionisationsverlusten — auf die Translationen.

[d'] Kesseltemperatur bei Aufteilung der restlichen Aufheizungsenthalpie — nach Abzug von initialen Ionisationsverlusten — auf Translationen, Rotationen, Schwingungen und Dissoziationen.

[e] Kesseltemperatur bei Aufteilung der Aufheizungsenthalpie gemäß dem A.-P. auf alle Freiheitsgrade bei 100 atm Ofendruck.

Bei den Mündungsgeschwindigkeiten:

$\left[e,1,\begin{matrix}+2\\0\end{matrix}\right]$ Vom völligen Gleichgewicht im Kessel ausgehende isentropische Entspannung von 10^{+2} auf 10 atm.

$\left[e,1,\begin{matrix}+2\\-3\end{matrix}\right]$ Vom völligen Gleichgewicht im Kessel ausgehende isentropische Entspannung von 10^{+2} auf 10^{-3} atm.

[e, 2] Vom Kesselgleichgewicht ausgehende Entspannung von 100/1 atm bei Einfrieren aller Gleichgewichte außer Translationen, Rotationen und Schwingungen.

[e, 3] Vom Kesselgleichgewicht ausgehende Entspannung von 100/1 atm bei Einfrieren aller Gleichgewichte außer Translationen und Rotationen.

[a] Entspannung 100/1 vom Kesselzustand [a] ausgehend bei Einfrieren aller Gleichgewichte außer Translationen.

[b] Entspannung 100/1 vom Kesselzustand [b] ausgehend bei Einfrieren aller Gleichgewichte außer Translationen und Rotationen.

[d'] Entspannung 100/1 vom Kesselzustand [d'] ausgehend bei — mit Ausnahme der Ionisation — völliger Gleichgewichtsanpassung in der Düse.

Unter Berücksichtigung eines anfänglichen Ionisierungsverlustes gemäß Gl. (7) wurde in Abb. 5 unter den Bezeichnungen [a'] bzw. [d'] dann der Verlauf der Kesseltemperatur in Abhängigkeit der Aufheizungsenthalpie in den Stadien [a] bzw. [d] eingetragen.

Schließlich wurde der Temperaturverlauf in dem Gl. (4) entsprechenden Stadium der verlustfreien völ-

ligen Gleichgewichtseinstellung bei einem Kesseldruck von 100 atm ebenfalls in Abhängigkeit von der Aufheizungsenthalpie in Abb. 5 eingetragen und diese Kurve mit [e] bezeichnet.

Der Vergleich der Kurven [d'] und [e] zeigt merkbare Unterschiede beider Temperaturen erst bei Aufheizungsenthalpien oberhalb von $J_0 = 50\,000$ kcal/kg. Dies entspricht ungefähr gerade der oberen Grenze der Aufheizung, die auf rein chemischem Weg, nämlich durch Rekombination von 100-proz. einatomigem Wasserstoff, noch möglich ist. Erfolgt die Aufheizung nicht mehr durch freiwerdende klassische Reaktionsenergie, die sich dem Wasserstoff in Form zusätzlicher Translationsgeschwindigkeit zunächst aufprägt, so sind die Betrachtungen, die zu den Gln. (7a—d) führten, nicht mehr ohne weiteres begründet. Beim Beschießen des H_2 mit fremden Kernspaltstücken z. B. können diese rein vorstellungsmäßig den Wasserstoff unmittelbar ionisieren, bevor sie ihm ihre hohen Energien in kinetischer Form mitgeteilt haben. Es soll hier nicht näher auf den speziellen Mechanismus der Energieübertragung bei kernphysikalischer Aufheizung eingegangen werden, der, angefangen vom Aufbau schweren Wasserstoffs, bei Neutronenbeschuß eine unübersehbare Fülle von Möglichkeiten eröffnet. Man mag nur darauf hinweisen, daß das Ionisierungsvermögen leichter Kerntrümmer geradezu zum Nachweis dieser Teilchen in Nebel- und Ionisierungskammern ausgenutzt wird. Nach Riezler[6] werden in normaler Luft pro cm Weg von einem Elektron 30 bis $\sim 10^2$, von einem Wasserstoffteilchen $\sim 10^4$ und von einem α-Teilchen $2 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^5$ Ionenpaare erzeugt. Hiernach kann also günstigenfalls jedes zehnte Luftmolekül längs des Strahlenwegs ionisiert werden. Schreibt man das höhere Bremsvermögen von H_2 gegenüber Luft der erhöhten Paarbildung zu, so rückt die Annahme, daß jedes Molekül längs des Strahlweges von α-Teilchen beispielsweise ionisiert werden kann, in den Bereich des Möglichen. Es müßten dann rund 200 000 kcal/(kg-Wasserstoff) von vornherein der Aufheizungsenthalpie abgezogen werden für den Vorgang $H_2 \rightarrow H^+ + H^+$, deren Wiedergewinnung in Brennkammer oder Düse fraglich ist, oder zum mindesten außerordentlich große Abmessungen dieser Konstruktionselemente erfordern würde.

2. Ausströmung

Bei der Ausströmung des aufgeheizten komprimierten Gases auf einen niedrigeren Außendruck macht sich die Frage der Gleichgewichtseinstellung wahrscheinlich noch stärker als im Kessel bemerkbar.

Als Normalfall wird zu gelten haben, daß sich die Gleichgewichte den Gaszuständen während der Entspannung trägheitslos anpassen, nachdem sich im Kessel allgemeines Gleichgewicht bereits eingestellt hatte.

In diesem Fall lassen sich die bei der Ausströmung in gerichtete kinetische Energie umwandelbaren Energiedifferenzen $\Delta J_0 = J_0 - J_m$ für beliebige, der Brennkammer zugeführte Energien J_0 aus den Abb. 3 und 4 ablesen, indem man, von der auf Abb. 3 dem J_0 bei p_0 zugeordneten Gleichgewichtstemperatur T_0 ausgehend, im Entropiediagramm, Abb. 4, bei konstanter Entropie vom Kesseldruck p_0 auf den Mündungsdruck p_m entspannt. Abb. 4 liefert dann die Mündungstemperatur T_m, und die dem Zustand (T_m, p_m) entsprechende Gesamtenergie J_m findet man wieder auf Abb. 4. Die Mündungsgeschwindigkeit w_m ist dann

$$w_m = \sqrt{(J_0 - J_m)\, 2\, g}\ . \tag{8}$$

In Abb. 5 wurden die so gefundenen Mündungsgeschwindigkeiten, abhängig von der aufgewendeten Aufheizungsenthalpie J_0, als Kurve $\left[\mathrm{e},\ 1,\ \begin{matrix}+2\\0\end{matrix}\right]$ für die Entspannung von 100 atm auf 1 atm eingezeichnet. Die w_m-Kurve erscheint solange als Parabel

$$w_m = \sqrt{2\, g\, J_0 \left[1 - \left(\frac{p_m}{p}\right)^{2/n}\right]},$$

wie die spezifischen Wärmen in Kessel und Düse gleich groß und konstant über der Temperatur bleiben. Wenn mit größeren J_0 die spezifische Wärme zunächst infolge zunehmender Schwingung und dann infolge beginnender Dissoziation im Kessel ansteigt, bauscht sich die Kurve jedesmal auf, solange die Energie der betreffenden Freiheitsgrade in der Düse noch völlig zurückgewinnbar sind. Steigt aber J_0 so hoch an, daß auch die Mündungstemperatur T_m schon im Bereich hoher örtlicher spezifischer Wärmen infolge von Schwingung oder Dissoziation liegt, so ist trotz weiter ansteigender Energiezufuhr keine zusätzliche Mündungsgeschwindigkeit mehr zu erzielen, weil die gesamte Mehrenergie als Schwingung oder Dissoziation in der Düsenmündung nutzlos bleibt. Beispielsweise liegt die Rekombinationsenergie der Reaktion $2H \rightarrow H_2 + 51\,000$ kcal/kg für die Entspan-

[6] W. Riezler, Einführung in die Kernphysik, Hübener-Verlag, Berlin-Buxtehude 1950.

nung 100/1 atm gerade im Bereich günstigster Geschwindigkeitszunahme und hat 5400° K Kesseltemperatur zur Folge.

Bei Feuergastemperaturen zwischen 5800 und 7000° K, d. h. Wärmezufuhren zwischen 60000 und 85000 kcal/kg, findet keine spürbare Zunahme der Mündungsgeschwindigkeit statt. Merkbar höhere Ausströmgeschwindigkeiten, z. B. durch Atomheizung, lassen sich erst oberhalb von 85000 kcal/kg erreichen. Die Ionisation spielt in diesen Bereichen bei dem genannten Kesseldruck noch keine Rolle.

Entspannt man von 100 atm Kesseldruck statt auf 1 atm auf niedrigere Drucke, so finden alle beschriebenen Erscheinungen in gleicher Weise bei geringer Verlagerung statt, wie die w_m-Kurve $\left[\text{e, 1, } \begin{matrix}+2\\-3\end{matrix}\right]$ für $p_m = 10^{-3}$ atm Mündungsdruck zeigt. Die absoluten Mündungsgeschwindigkeiten steigen dem größeren Gefälle entsprechend an.

Gleiches gilt natürlich auch für Erhöhung des Kesseldruckes bei festgehaltenem Mündungsdruck.

Die erreichbare Ausströmgeschwindigkeit ist aber nicht allein durch p_0/p_m bestimmt, sondern auch abhängig von den Absolutdrucken. Bei gleichem Entspannungsverhältnis können unter Umständen sogar geringere Absolutdrucke zu höheren Mündungsgeschwindigkeiten führen. Zum Beispiel findet man bei $T_0 = 10000°$ K und bei einer Entspannung

von 10^{+2} auf 10^{0} atm $w_m = 18350$ m/sec,
von 10^{+1} auf 10^{-1} atm $w_m = 19400$ m/sec,
von 10^{0} auf 10^{-2} atm $w_m = 20600$ m/sec,
von 10^{-1} auf 10^{-3} atm $w_m = 23300$ m/sec.

Neben diesem Normalfall vollständiger Gleichgewichtseinstellung in Kessel und Düse sind eine Reihe von Sonderfällen mit nur teilweiser Gleichgewichtseinstellung möglich und z. Tl. sogar häufig[7]. Sie werden im folgenden stark schematisiert beschrieben und die zugehörigen Mündungsgeschwindigkeiten berechnet.

a) Im Kessel herrsche völliges Gleichgewicht; bei der Entspannung friere die Ionisation gänzlich ein; alle andern Gleichgewichte folgen den Gaszuständen trägheitsfrei. — Der Verlauf der erreichbaren Düsenmündungsgeschwindigkeiten w_m über der Aufheizungsenthalpie gleicht der entsprechenden Kurve [e, 1] isentropischer Entspannung im Bereich von Aufheizungsenthalpien, die noch keine spürbaren Ionisierungen im Kessel ergeben; d. h. beispielsweise bei einer Entspannung 100/1 atm bis zu $J_0 \simeq 95000$ kcal/kg aufwärts. Bei höheren Beträgen kann man den möglichen Gewinn an kinetischer Energie bei der Entspannung quasiisentropisch berechnen, indem die Ionisierungsenergie gleich anfangs von der Aufheizungswärme abgezogen wird und die Entropien unter Ausschluß des Ionisationsanteils berechnet werden.

b) Die Gleichgewichte im Kessel seien völlig eingestellt; bei der Entspannung frieren Ionisation und Dissoziation ein; während Schwingung, Rotation und Translation den Gaszuständen trägheitsfrei folgen. — Die mechanisch nutzbare Energie ist dann aus der Differenz der Enthalpien

$$J = \int (R + C_{tr} + C_{rot} + C_{osz})\, dT$$

in Kessel und Düsenmündung gewinnbar:

$$w_m^2/2\,g = J_0 - J_m, \tag{9}$$

und die Düsenströmung gehorcht den Gesetzen adiabatischer Entspannung mit variablem $\varkappa$, wie sie für einheitliche Gase streng gelten. Für ein Wasserstoffgemisch, dessen Partialdrucke im Kesselzustand

$$p_{H_2} + p_H + p_{H^+} + p_{e^-} = p_0$$

betragen, gilt dann

$$p_{H_2}/p_0 = p_{H_2}/p_m; \quad p_H/p_0 = p_H/p_m, \quad \text{usw.}$$

Die Bestimmungsgleichung für die Düsenmündungstemperatur bei bestimmtem Entspannungsverhältnis p_0/p_m lautet:

$$\left(\frac{5}{2} + \frac{p_{H_2}}{p_0}\right) \cdot \ln T_0 + \frac{p_{H_2}}{p_0}\left[\frac{\Theta_{dis}/T_0}{e^{\Theta_{dis}/T_0} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\Theta_{dis}/T_0}\right)\right] - \ln\frac{p_0}{p_m}$$
$$= \left(\frac{5}{2} + \frac{p_{H_2}}{p_0}\right) \ln T_m + \frac{p_{H_2}}{p_0}\left[\frac{\Theta_{dis}/T_m}{e^{\Theta_{dis}/T_m} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\Theta_{dis}/T_m}\right)\right]. \tag{9a}$$

In Abb. 5 wurden die Zahlenwerte für die Düsenmündungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von J_0 bei einem Entspannungsverhältnis 100/1 als Kurve [e, 2] aufgezeichnet.

c) Die Gleichgewichte im Kessel sind völlig eingestellt; die Entspannung geschieht so rasch, daß nur Rotationen und Translationen sich den Zustandsände-

[7] E. Saenger u. I. Bredt, Über einen Raketenantrieb für Fernbomber, Deutsche Luftfahrtforschung UM 3538, Ainring 1944, (Kopien Kongreßbücherei Washington).

rungen noch völlig anzupassen vermögen; alle andern Freiheitsgrade verharren in den durch die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen des Kessels vorgegebenen Erregungszuständen. — Die Entspannung findet dann nach den Gesetzen der Adiabaten mit konstantem $\varkappa$ statt, wobei $\varkappa$ aus den spezifischen Wärmen für Translation und Rotation im Kessel

$$C_{p\,\mathrm{tr}} + C_{p\,\mathrm{rot}} = (5/2 + p_{\mathrm{H_2}}/p)\,R$$

gebildet wird:

$$\left(\frac{5}{2} + \frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_0}\right) \ln T_0 - \ln \frac{p_0}{p_\mathrm{m}} = \left(\frac{5}{2} + \frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_0}\right) \ln T_\mathrm{m}\,. \quad (10)$$

Die in der Düsenmündung gewinnbare kinetische Energie beträgt

$$w_\mathrm{m}^2/2\,g = \frac{\left(\frac{5}{2}\,p_0 + p_{\mathrm{H_2}}\right) R\,T_0}{\left(\frac{1}{2}\,p_\mathrm{H} + \frac{1}{2}\,p_{\mathrm{H^+}} + p_{\mathrm{H_2}}\right) M_{(\mathrm{H_2})}} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_\mathrm{m}}{p_0}\right)^{\frac{p_0 \frac{5}{2} + p_{\mathrm{H_2}}}{p_0}}\right]. \quad (10\,\mathrm{a})$$

Für ein Entspannungsverhältnis 100/1 wurden die Zahlenwerte der Düsenmündungsgeschwindigkeit nach Gl. (10a) in Abb. 5 unter der Kennziffer [e, 3] in Abhängigkeit von der Aufheizungsenthalpie eingetragen.

Vergleicht man die Entspannungsfälle [e, 1], [e, 2] und [e, 3] untereinander, so ist vor allem der Gang der Düsenmündungstemperatur bei gleichem Entspannungsverhältnis und bei gleicher Ofentemperatur auffallend. Sie steigt mit zunehmender Gleichgewichtsanpassung der Strömung in der Düse steil an; beispielsweise bei $T_0 = 5000^\circ\mathrm{K}$ und $p_0/p_\mathrm{m} = 100$ von $T_\mathrm{m} \simeq 1078^\circ\mathrm{K}$ im Fall [3] über $T_\mathrm{m} \simeq 1250^\circ\mathrm{K}$ im Fall [2] auf $T_\mathrm{m} \simeq 3330^\circ\mathrm{K}$ im Fall [1]. Der mittlere Adiabatenkoeffizient der Entspannung fällt also entsprechend den steigenden spezifischen Wärmen mit zunehmender Gleichgewichtseinstellung stark ab bis auf Werte, die knapp über Eins liegen, sich also schon der isothermen Entspannung nähern. Dies hat zur Folge, daß in Bereichen mit hohen Feuergastemperaturen die in der Düse zurückgewonnenen Dissoziationsenergien zum größeren Teil der Enthalpie in der Mündung zugeführt werden müssen und dort nicht als kinetische Energie verfügbar werden. In diesen Bereichen sind dann die Entspannungsfälle mit eingefrorenen Dissoziationsgleichgewichten günstiger.

d) In Kessel und Ausströmdüse nehmen Translations- und Rotationsfreiheitsgrade am Kräftespiel teil; alle übrigen Freiheitsgrade verbleiben in dem Erregungszustand, den sie vor der Aufheizung hatten. Dann gilt für den Zusammenhang zwischen Aufheizungsenthalpie und Kesseltemperatur Gl. (6b), und die nutzbare Energie in der Düsenmündung wird

$$w_\mathrm{m}^2/2\,g = \frac{7}{2}\,\frac{R\,T_0}{M_{(\mathrm{H_2})}} \left[1 - \left(\frac{p_\mathrm{m}}{p_0}\right)^{2/7}\right] = 0{,}7317\,J_0 \quad (11)$$

bei einer Entspannung von 100/1 atm.

e) In Kessel und Ausströmdüse haben nur die Translationsfreiheitsgrade Zeit, sich den jeweiligen Zustandsbedingungen anzupassen; alle übrigen Freiheitsgrade bleiben unberührt. — Für die Kesseltemperatur gilt dann Gl. (6a) und für die kinetische Energie in der Düsenmündung

$$w_\mathrm{m}^2/2\,g = \frac{5}{2}\,\frac{R\,T_0}{M_{(\mathrm{H_2})}} \left[1 - \left(\frac{p_\mathrm{m}}{p_0}\right)^{2/5}\right] = 0{,}8415\,J_0 \quad (12)$$

bei einer Entspannung von 100/1 atm.

Die Werte für w_m wurden in beiden Fällen über J_0 in Abb. 5 eingetragen, und diese vollausgezogenen Kurven wie die zugehörigen punktierten T_0-Kurven mit [a] bzw. [b] bezeichnet.

Man sieht, daß eine Kesseltemperatur von 10000° K mit einer Energiezufuhr bereits erreicht wird, die 32 bzw. 23% der bei völliger Gleichgewichtseinstellung notwendigen Aufheizung beträgt. Die entsprechenden Mündungsgeschwindigkeiten erreichen 79 bzw. 71% des w_m-Wertes bei allerorts völligem Gleichgewicht. Auf gleiche Energiezufuhren statt auf gleiche Temperaturen bezogen, erreichen sie indes, z. B. bei $J_0 = 51000$ kcal/kg etwa 130 bzw. 140% des Gleichgewichtswertes. Dies bedeutet, daß man völlige Gleichgewichtszustände in Kessel und Düse anstreben möchte, solange man aus kühlungstechnischen Gründen mit den Feuergastemperaturen, nicht aber mit den verfügbaren Aufheizungsenthalpien nach oben zu beschränkt ist.

f) Wenn bei der Atomheizung des Wasserstoffs die Energie im Kessel zunächst überwiegend an die Ionisierung des Wasserstoffs verloren geht und die Aufenthaltsdauern des beheizten Gases in Kessel und Düse nicht zur Ionenrekombination und gleichmäßigen Energieverteilung auf alle andern Freiheitsgrade ausreicht, dann kann die Ausströmgeschwindigkeit trotz Energiezufuhren bis zu etwa 200000 kcal/kg beliebig klein bleiben. In Abb. 5 wurden unter Kennziffer [d'] die Zahlenwerte vermerkt, die w_m bei einer Entspannung von 100/1 annehmen würde, wenn ein Ionisierungsverlust entsprechend den Gln. (7) und

(7 d) im Kessel entstünde und sich während der Ausströmung nicht rückgängig machen ließe.

Zusammenfassend läßt sich hinsichtlich der gewinnbaren Mündungsgeschwindigkeiten durch Aufheizen von Wasserstoff sagen:

Bei Gleichgewichtsverhältnissen lassen sich durch Rekombination von 100-proz. einatomigem Wasserstoff mit anschließender Entspannung von 100 auf 1 atm Mündungsgeschwindigkeiten von 13600 m/sec erzielen; bei noch höheren Energiezufuhren ist — bei mehr als doppelter Aufheizungsenthalpie — eine Steigerung auf 18350 m/sec, also auf das 1,35-fache, möglich, wenn man als äußerste Ofentemperatur 10000° K zuläßt.

Alle Möglichkeiten von Nichtgleichgewichtszuständen im Ofen führen zu kleineren Mündungsgeschwindigkeiten, wenn die Vergleichswerte auf gleiche Ofentemperaturen und nicht auf gleiche Energiemengen bezogen werden.

Wenn man von erfolgter Gleichgewichtseinstellung im Ofen ausgeht, so ist die Überlegenheit isentroper Entspannung nicht überall erwiesen. Bei klassischen chemischen Aufheizungsmethoden ist es tatsächlich am vorteilhaftesten, die Aufenthaltsdauern in der Düse so lang zu wählen, daß sich die Gleichgewichte überall völlig einstellen. Bei Raketen, die ohne nennenswerte Ionisationsverluste im Ofen auf höhere Energien aufgeheizt werden können, empfiehlt es sich (ab ~ 75000 kcal/kg), die Düsenaufenthaltsdauern nach Möglichkeit so kurz zu bemessen, daß sich die Dissoziationen nicht mehr rückzubilden vermögen.

Bei Zufuhr der Energie durch kernphysikalische Prozesse besteht die Gefahr, daß ein überragender Bruchteil der zugeführten Energie an Ionisation verloren geht.

Wesentliche weitere Steigerungen der Mündungsgeschwindigkeit scheinen daher nur möglich, wenn infolge neuer Kühlmethoden viel höhere Feuergastemperaturen beherrschbar werden, und wenn die Rekombination ionisierter Wasserstoffteilchen so beschleunigt werden könnte, daß sie noch vor Verlassen der Raketendüse erfolgen würde.

Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen

Von Erich Hückel und Brigitte Krause
Physikalisches Institut, theoretische Abteilung, der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 112—116 [1951]; eingegangen am 24. Januar 1951)

Auf Grund spektrometrischer Messungen hat Clar geschlossen, daß bei den im Titel genannten Verbindungen zwischen den beiden tautomeren Formen ein Gleichgewicht besteht, das bei kleinerer Ringzahl zugunsten der Methyl-, bei höherer Ringzahl und symmetrischer Substitution zugunsten der Methylenverbindung liegt. — Durch Berechnung der Resonanzenergien der π-Elektronen nach der Methode der molekularen Elektronenzustände gelingt eine recht befriedigende Deutung dieser Verhältnisse.

Wie Clar[1,2] aus spektrometrischen Beobachtungen geschlossen hat, sind innerhalb der Reihe der Methylacene einerseits und der Methylendihydroacene andererseits bei kleiner Anzahl der Ringe die Methyl-, bei größerer Anzahl der Ringe die Methylenverbindungen stabil. (Genauer wird dies am Schluß dieser Arbeit diskutiert.) Im Falle des 6-Methylpentacens (V_m) bzw. des 6-Methylen-6.13-dihydropentacens (V'_m) ist die Methylenverbindung die weit stabilere, doch konnte Clar durch Aufnahme des Spektrums bei höherer Temperatur, bei welcher das für die Methylverbindung zu erwartende Spektrum nachweisbar war, schließen, daß hier ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorliegt, das reversibel ist.

Clar gibt auch schon eine Deutung dieses Verhaltens, die wir hier in folgender Weise darstellen.

Es wird angenommen, daß der Energieunterschied zweier solcher Tautomerer sich aufteilen läßt in zwei Anteile: einen, der von der Änderung der Elektronenkonfiguration der π-Elektronen herrührt und als Änderung ihrer sogenannten Resonanzenergie interpretiert werden kann; und einen zweiten, der unabhängig hiervon durch die andersartige Bindung der H-Atome bedingt ist.

Es sei W der gesamte Energieinhalt eines Methylacens; W_0 derjenige Anteil von W, der nicht von

[1] E. Clar u. J. W. Wright, Nature [London] **163**, 921 [1949].
[2] E. Clar, Chem. Ber. **82**, 495 [1949].

(7 d) im Kessel entstünde und sich während der Ausströmung nicht rückgängig machen ließe.

Zusammenfassend läßt sich hinsichtlich der gewinnbaren Mündungsgeschwindigkeiten durch Aufheizen von Wasserstoff sagen:

Bei Gleichgewichtsverhältnissen lassen sich durch Rekombination von 100-proz. einatomigem Wasserstoff mit anschließender Entspannung von 100 auf 1 atm Mündungsgeschwindigkeiten von 13600 m/sec erzielen; bei noch höheren Energiezufuhren ist — bei mehr als doppelter Aufheizungsenthalpie — eine Steigerung auf 18350 m/sec, also auf das 1,35-fache, möglich, wenn man als äußerste Ofentemperatur 10000° K zuläßt.

Alle Möglichkeiten von Nichtgleichgewichtszuständen im Ofen führen zu kleineren Mündungsgeschwindigkeiten, wenn die Vergleichswerte auf gleiche Ofentemperaturen und nicht auf gleiche Energiemengen bezogen werden.

Wenn man von erfolgter Gleichgewichtseinstellung im Ofen ausgeht, so ist die Überlegenheit isentroper Entspannung nicht überall erwiesen. Bei klassischen chemischen Aufheizungsmethoden ist es tatsächlich am vorteilhaftesten, die Aufenthaltsdauern in der Düse so lang zu wählen, daß sich die Gleichgewichte überall völlig einstellen. Bei Raketen, die ohne nennenswerte Ionisationsverluste im Ofen auf höhere Energien aufgeheizt werden können, empfiehlt es sich (ab ~ 75000 kcal/kg), die Düsenaufenthaltsdauern nach Möglichkeit so kurz zu bemessen, daß sich die Dissoziationen nicht mehr rückzubilden vermögen.

Bei Zufuhr der Energie durch kernphysikalische Prozesse besteht die Gefahr, daß ein überragender Bruchteil der zugeführten Energie an Ionisation verloren geht.

Wesentliche weitere Steigerungen der Mündungsgeschwindigkeit scheinen daher nur möglich, wenn infolge neuer Kühlmethoden viel höhere Feuergastemperaturen beherrschbar werden, und wenn die Rekombination ionisierter Wasserstoffteilchen so beschleunigt werden könnte, daß sie noch vor Verlassen der Raketendüse erfolgen würde.

Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen

Von Erich Hückel und Brigitte Krause
Physikalisches Institut, theoretische Abteilung, der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 112—116 [1951]; eingegangen am 24. Januar 1951)

Auf Grund spektrometrischer Messungen hat Clar geschlossen, daß bei den im Titel genannten Verbindungen zwischen den beiden tautomeren Formen ein Gleichgewicht besteht, das bei kleinerer Ringzahl zugunsten der Methyl-, bei höherer Ringzahl und symmetrischer Substitution zugunsten der Methylenverbindung liegt. — Durch Berechnung der Resonanzenergien der π-Elektronen nach der Methode der molekularen Elektronenzustände gelingt eine recht befriedigende Deutung dieser Verhältnisse.

Wie Clar[1,2] aus spektrometrischen Beobachtungen geschlossen hat, sind innerhalb der Reihe der Methylacene einerseits und der Methylendihydroacene andererseits bei kleiner Anzahl der Ringe die Methyl-, bei größerer Anzahl der Ringe die Methylenverbindungen stabil. (Genauer wird dies am Schluß dieser Arbeit diskutiert.) Im Falle des 6-Methylpentacens (V_m) bzw. des 6-Methylen-6.13-dihydropentacens (V'_m) ist die Methylenverbindung die weit stabilere, doch konnte Clar durch Aufnahme des Spektrums bei höherer Temperatur, bei welcher das für die Methylverbindung zu erwartende Spektrum nachweisbar war, schließen, daß hier ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorliegt, das reversibel ist.

Clar gibt auch schon eine Deutung dieses Verhaltens, die wir hier in folgender Weise darstellen.

Es wird angenommen, daß der Energieunterschied zweier solcher Tautomerer sich aufteilen läßt in zwei Anteile: einen, der von der Änderung der Elektronenkonfiguration der π-Elektronen herrührt und als Änderung ihrer sogenannten Resonanzenergie interpretiert werden kann; und einen zweiten, der unabhängig hiervon durch die andersartige Bindung der H-Atome bedingt ist.

Es sei W der gesamte Energieinhalt eines Methylacens; W_0 derjenige Anteil von W, der nicht von

[1] E. Clar u. J. W. Wright, Nature [London] **163**, 921 [1949].
[2] E. Clar, Chem. Ber. **82**, 495 [1949].

der Resonanzenergie der π-Elektronen herrührt, und P die Resonanzenergie der π-Elektronen ($P < 0$), also $W = W_0 + P$. Die entsprechenden Größen für das zugehörige Methylendihydroacen seien W', W'_0, P' ($P' < 0$), also $W' = W'_0 + P'$. Dann gilt unter der Voraussetzung, daß die Entropiefaktoren für beide tautomeren Formen als gleich angesehen werden dürfen (s. hierüber am Schluß dieser Arbeit), und unter Vernachlässigung sekundärer Einflüsse — wie etwa eines solchen des Lösungsmittels — für das Verhältnis der Molekülzahlen n, n' im Temperaturgleichgewicht

$$\frac{n}{n'} = e^{-\frac{W-W'}{RT}} = e^{\frac{W_0-W_0'}{RT}} \cdot e^{\frac{P-P'}{RT}},$$

wobei die Energien pro Mol gerechnet sind.

Nun ist stets für das Methylacen der Absolutbetrag $|P|$ der Resonanzenergie P größer als derjenige $|P'|$ der Resonanzenergie P' des entsprechenden Methylendihydroacens. (Dies ist wegen der höheren Symmetrie der ersteren Verbindung zu erwarten und wird durch die Rechnung bestätigt.) Es ist mithin $P' - P > 0$, und wir schreiben deshalb

$$\frac{n}{n'} = e^{\frac{W_0-W_0'}{RT}} e^{\frac{P'-P}{RT}}. \qquad (1)$$

Hierin ist also $P' - P$ der *Gewinn* an Resonanzenergie beim Übergang von der CH_2- zur CH_3-Verbindung, und $W_0 - W'_0$ der *Energieaufwand* für die Umwandlung von CH_2 nach CH_3 ohne Rücksicht auf die Resonanzenergie. Da in dem eingangs genannten Falle (V_m, V'_m) V'_m stabiler ist, und n/n' mit T zunimmt, so ist hier $P' - P - (W_0 - W'_0) < 0$; d. h. die Differenz $W_0 - W'_0$ muß > 0 und größer als der Gewinn an Resonanzenergie beim Übergang von der CH_2- zur CH_3-Verbindung sein.

Sieht man $W_0 - W'_0$ als unabhängig von der Zahl der Ringe und der Stellung der CH_2- bzw. CH_3-Gruppe an, so gestattet die Berechnung von $P' - P$ für verschiedene Verbindungen Aussagen zu machen über die relative Lage der Gleichgewichte und deren Abhängigkeit von T.

Clar hat auch für die Differenzen der Resonanzenergien bis zum Pentacen bestimmte Werte angegeben. Indessen sind diese Werte nicht richtig, da ihre Berechnung in irrtümlicher Weise vorgenommen wurde[3].

Es soll deshalb hier die Berechnung der Resonanzenergien nach der Methode der molekularen Elektronenzustände[4] vorgenommen werden, wobei alle C-C-Abstände sowie Coulomb-Integral α und Resonanzintegral β für alle Paare von Nachbaratomen als gleich angesehen werden[5]. Vernachlässigt man zunächst das sog. Überlappungsintegral[5] S, so erhält man in bekannter Weise zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie ΔE_i der Elektronen in den einzelnen molekularen Elektronenzuständen eine Säkulardeterminante, in der nur das Verhältnis $\frac{\Delta E_i + \alpha}{\beta} = \varrho$ auftritt. Nullsetzen dieser Determinante, die hier stets vom $N/2$-ten Grade in ϱ^2 ist (N Zahl der C-Atome, die ein π-Elektron besitzen, zugleich Zahl der π-Elektronen), liefert N Werte ϱ_i (und damit ΔE_i), wobei diese Werte je paarweise symmetrisch zu Null liegen, d. h. die eine Hälfte bindet, die andere lockert. Doppelte Besetzung aller bindenden Zustände ($\varrho_i < 0$) ergibt den Elektronengrundzustand, für welchen die gesamte Wechselwirkungsenergie der π-Elektronen erhalten wird zu:

$$\Delta E = 2 \sum_i \Delta E_i = 2\beta \sum_i \varrho_i - 2N\alpha = P_0 - 2N\alpha; \ (P_0 < 0).$$

(Die Summe ist über alle N Werte $\varrho_i < 0$ zu erstrecken.)

Gilt dies etwa für ein Methylacen, so gilt analog für das zugehörige Methylendihydroacen:

$$\Delta E' = 2 \sum_i \Delta E_i' = 2\beta \sum_i \varrho_i' - 2N\alpha = P_0' - 2N\alpha \ (P_0' < 0)$$

(Die Summe ist über alle N Werte $\varrho'_i < 0$ zu erstrecken.)

[3] Zum Beispiel berechnet Clar diese Differenz für die Verbindungen (II) und (II'$_1$) folgendermaßen: Methylverbindung: Resonanzenergie gleich derjenigen des Naphthalins, 72,96 kcal/Mol. Resonanzenergie der Methylenverbindung gleich derjenigen des Benzols, 38,83 kcal/Mol. Differenz: 34,13 kcal/Mol. Diese Art der Berechnung ist aber — für die zweite Verbindung — nicht richtig, da zur Ermittlung der Resonanzenergie das aromatisch-ungesättigte System als Ganzes behandelt werden muß. Infolge der Clarschen Berechnungsweise fallen bei ihm alle Differenzen wesentlich zu groß aus. (Im übrigen wird dort der Begriff „Resonanzenergie" in anderem Sinne gebraucht, als dies hier geschieht; es ist dort im Sinne von Pauling darunter der Unterschied der — *hier* als Resonanzenergie bezeichneten — Energie der π-Elektronenwechselwirkungsenergie gegenüber demjenigen Werte verstanden, der sich für eine entsprechende Zahl isolierter Doppelbindungen ergeben würde. Für die Differenzen $P' - P$ ist es, wie leicht ersichtlich, gleichgültig, welche der beiden Definitionen der Resonanzenergie zugrunde gelegt wird.)

[4] E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931]; **76**, 628 [1932]; dort als „zweite Methode" bezeichnet.

[5] $\alpha = -\int 2 V_f \psi_f \psi_{f+1} \, d\tau$; $\beta = -\int \psi_f V_f \psi_{f+1} \, d\tau$; $S = \int \psi_f \psi_{f+1} \, d\tau$. ($V_f$ Potential, ψ_f Eigenfunktion des Atoms f; f, f + 1 Nachbaratome; $d\tau$ Volumenelement). Im Gegensatz zu der sonst manchmal gebrauchten Übung definieren wir also α und β so, daß es positive Größen sind.

und somit

$$\Delta E' - \Delta E = P_0' - P_0 ,$$

wobei sich die Coulombsche Wechselwirkung heraushebt.

Die Berücksichtigung des Überlappungsintegrals S ändert, wie Coulson und Rushbrooke[6] in anderen Fällen gezeigt haben, die ΔE_i-Werte unter Umständen erheblich. Indessen ist es hierbei nach Wheland[7] nicht notwendig, ein neues Säkularproblem zu lösen. Vielmehr erhält man jetzt die Energien ΔE_i der Elektronenzustände aus denselben ϱ_i-Werten gemäß

$$\Delta E_i = -\alpha + \gamma \frac{\varrho_i}{1 - \varrho_i S} , \qquad (2)$$

wo $\gamma = \beta - S\alpha$ als „fiktives" Resonanzintegral bezeichnet werden kann. Dementsprechend wird nun

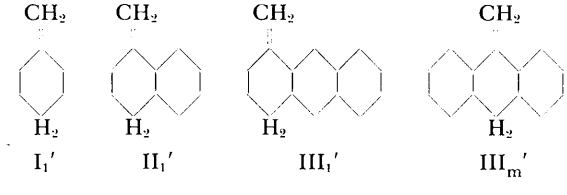
$$\Delta E' - \Delta E = P' - P = 2\gamma \left\{ \sum_i \frac{\varrho_i'}{1 - \varrho_i' S} - \sum_i \frac{\varrho_i}{1 - \varrho_i S} \right\}.$$

(Summen über alle Werte $\varrho' i < 0$, $\varrho_i < 0$.) (3)

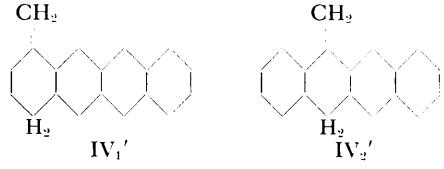
Diese Formeln werden wir der Berechnung der Resonanzenergien und ihrer Differenzen zugrunde legen.

Die behandelten Moleküle. Ergebnisse der Berechnungen und ihre Diskussion

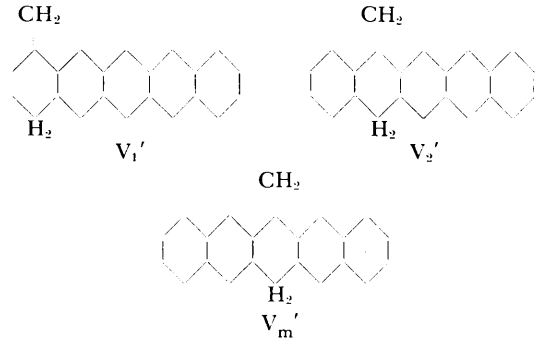
Nach der angegebenen Methode haben wir die ϱ_i'- und ϱ_i-Werte und damit P', P für folgende Methylendihydroacene und die entsprechenden Methylacene berechnet (letztere seien in derselben Weise bezeichnet, jedoch ohne den Strich);



I_1' II_1' III_1' III_m'



IV_1' IV_2'



V_1' V_2' V_m'

außerdem für die Verbindungen mit 7, 9 und 11 Ringen, bei denen die CH_2- bzw. CH_3-Gruppe am mittleren Ring steht. Diese sind weiterhin mit VII', IX', XI' bzw. VII, IX, XI bezeichnet.

Für die Methylacene sind die Säkularprobleme dieselben wie für die Acene selbst. Ihre Lösung ist für alle Ringzahlen ν bereits von Heisenberg[8] sowie von Coulson[9] in geschlossener Form angegeben worden. Sie lautet

$$\varrho_i = \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi i}{\nu + 1}} , \quad \nu \text{ Ringzahl}; \; i = 1, 2, \ldots, \nu .$$

Hierbei gelten alle Vorzeichenkombinationen. Diese Formel liefert 4ν Eigenwerte. Die beiden noch fehlenden der insgesamt $N = 4\nu + 2$ Eigenwerte ergeben sich mit $i = \nu + 1$, wobei aber nur die beiden Vorzeichenkombinationen $+ +$, $- - -$ gelten. Dies liefert die beiden Werte $\varrho_{\nu+1} = \pm 1$. Die ϱ_i-Werte sind auch bereits von Bradburn, Coulson und Rushbrooke[9,10] numerisch berechnet worden, doch geben diese Autoren für größere Ringzahlen nur die Mittelwerte der Energien aller besetzten Zustände (mit und ohne Berücksichtigung von S) an. Diese stimmen mit den von uns erhaltenen innerhalb der Rechengenauigkeit überein.

Für die Methylendihydroacene lassen sich die Lösungen der Säkularprobleme wegen der geringeren Symmetrie dieser Moleküle nicht in geschlossener Form angeben[11]. Eine Berechnung der Säkulardeter-

[6] C. A. Coulson u. G. S. Rushbrooke, Proc. Roy. Soc. Edinburgh (A) **62**, 350 [1948].

[7] G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2025 [1942].

[8] W. Heisenberg, unveröffentlichtes Manuskript [1946?].

[9] C. A. Coulson, Proc. physic. Soc. **60**, 527 [1948].

[10] M. Bradburn, C. A. Coulson u. G. S. Rushbrooke, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **62**, 336 [1948]. Siehe auch G. Berthier, C. A. Coulson u. A. Pullmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**, 1906 [1948].

[11] Für einige von diesen mit kleinerer Ringzahl sind die Resonanzenergien bereits von J. K. Sirkin u. M. E. Diakana berechnet worden. Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. chim. **1946**, 153. Brit. chem. physiol. Abstr., A. I, **1946**, 365. Die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich.

Molekül	I	I_1'	II	II_1'	III	III_1'	III_m'	IV	IV_1'	IV_2'
$\lvert\varrho_i\rvert$- bzw. $\lvert\varrho_i'\rvert$-Werte	2 1 1	1,9319 1 0,5176	2,3028 1,6180 1,3028 1 0,6180	2,2142 1,6752 1 1 0,5392	2,4142 2 1,4142 1,4142 1 1 0,4142	2,3650 1,9696 1,4693 1,2856 1 0,6481 0,4897	2,3072 1,5345 1 0,5646 u.Werte von I	2,4667 2,1935 1,7775 1,4667 1,2950 1,1935 1 0,7775 0,2950	2,4399 2,1406 1,7958 1,4143 1,3181 1 1 0,5961 0,3838	2,3900 2,1696 1,7904 1,4143 1,2736 1 1 0,7008 0,5120
$-\frac{P}{\gamma}$ bzw. $-\frac{P'}{\gamma}$	5,866	5,122	9,864	9,362	13,808	13,362	13,600	17,738	17,310	17,602
$\frac{P'-P}{\gamma}$	—	0,744	—	0,502	—	0,446	0,202	—	0,428	0,136

Molekül	V	V_1'	V_2'	V_m'	VII	VII_m'	IX	IX_m'	XI	XI_m'
$\lvert\varrho_i\rvert$- bzw. $\lvert\varrho_i'\rvert$-Werte	2,4955 2,3028 2 1,6181 1,4955 1,3028 1,2197 1 1 0,6181 0,2197	2,4798 2,2590 1,9780 1,6507 1,4623 1,2427 1,1814 1 0,7944 0,5664 0,2830	2,4468 2,2486 2 1,6655 1,4143 1,2822 1 1 1 0,6244 0,3857	2,4190 1,9860 1,3766 1,2220 0,7627 0,4872 u.Werte von III	2,5243 2,4142 2,2365 2 1,7185 1,5243 1,4142 1,4142 1,2365 1,1342 1 1 0,7185 0,4142 0,1342	2,4699 2,1931 1,7500 1,4142 1,4142 1,1958 1 0,6809 u.Werte von III	2,5377 2,3508 2 1,5377 1,5365 1,3508 1,0898 1 0,5365 0,0898 u.Werte von IV	2,4972 2,3051 1,9910 1,5878 1,4573 1,2112 1,1041 0,8373 0,6100 0,2735 u.Werte von IV	2,5450 2,4142 2 1636 1,8162 1,5450 1,4142 1,4142 1,1636 1,0640 0,8162 0,4142 0,0640 u.Werte von V	2,5148 2,3736 2,1389 1,8280 1,5049 1,4515 1,2940 1,0950 1 0,7381 0,5373 0,2089 u.Werte von V
$-\frac{P}{\gamma}$ bzw. $-\frac{P'}{\gamma}$	21,666	21,240	21,550	21,602	29,518	29,496	37,368	37,360	45,224	45,212
$\frac{P'-P}{\gamma}$	—	0,426	0,116	0,064	—	0,022	—	0,008*	—	0,012*

* Diese Werte liegen an der Grenze der Rechengenauigkeit

Tab. 1. Absolutbeträge $\lvert\varrho_i\rvert$ bzw. $\lvert\varrho_i'\rvert$ der Eigenwerte der Säkularprobleme für die verschiedenen Methyl- bzw. Methylendihydroacene; gesamte Resonanzenergien ($-P/\gamma$ bzw. $-P'/\gamma$) und Gewinne an Resonanzenergie beim Übergang von der Methylen- in die Methylform $(P-P)'/\gamma$. [Beides als Vielfaches des fiktiven Resonanzintegrals γ; vgl. (3)].

minanten als Polynome $(2\nu+1)$-ten Grades in ϱ^2 gelingt aber durch geeignete Entwicklung unter Benutzung von Rekursionsformeln, welche sich für die Determinanten bzw. gewisse ihrer Unterdeterminanten aufstellen lassen. Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser ziemlich umständlichen allgemeinen Berechnungen und begnügen uns damit, die durch numerische Berechnung der Nullstellen dieser Polynome erhaltenen Absolutbeträge der paarweise entgegengesetzt gleichen ϱ_i-Werte in Tab. 1 für die verschiedenen Verbindungen wiederzugeben. (Die mit I, II, III, ... bezeichneten Moleküle sind die Acene mit 1, 2, 3, ... Ringen, für welche die ϱ_i-Werte dieselben wie für die Methylacene gleicher Ringzahl sind, unabhängig von der Stellung der CH_3-Gruppe.)

Ferner enthält die Tabelle die Summen

$$-\frac{P}{\gamma}=\left|2\sum_i\frac{\varrho_i}{1-\varrho_i S}\right| \text{ und } -\frac{P'}{\gamma}=\left|2\sum_i\frac{\varrho_i'}{1-\varrho_i' S}\right|,$$

(beide Summen zu erstrecken über alle negativen ϱ_i- bzw. ϱ_i'-Werte). Für S ist dabei der Wert $S=0{,}25$ angenommen[10]. Schließlich enthält die Tabelle noch für jeweils zusammengehörige Molekülpaare die Differenzen $(P'-P)/\gamma$ [vgl. (3)].

Der Wert von γ beträgt nach Wheland[7] etwa 38 kcal/Mol. Mullikan u. Mitarbeiter[12] nehmen einen etwas größeren Wert an. Wir rechnen im folgenden mit dem runden Wert $\gamma=40$ kcal/Mol.

[12] R. S. Mullikan, C. A. Rieke u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 [1941].

In der Abb. 1 sind die berechneten Differenzen $(P' - P)/\gamma$ in Abhängigkeit von der Ringzahl r aufgetragen, und zwar gilt Kurve 1 für Stellung der CH_3- bzw. CH_2-Gruppe am ersten, Kurve 2 für Stellung am zweiten und Kurve m für Stellung am mittleren Ring.

Alle drei Kurven gehen offensichtlich mit wachsendem r gegen einen von Null verschiedenen Grenzwert, der um so größer ist, je unsymmetrischer die Acene substituiert sind.

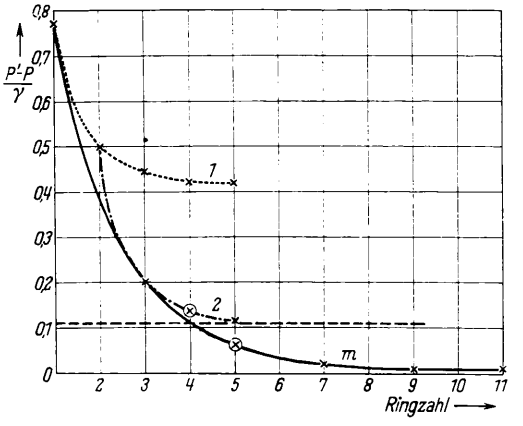


Abb. 1. Gewinn an Resonanzenergie $(P' - P)/\gamma$ beim Übergang von den Methylen- zu den Methylformen in Abhängigkeit von der Ringzahl und der Stellung der CH_2- bzw. CH_3-Gruppe.

Ein [im Rahmen der Gültigkeit von (1) temperaturunabhängiges] Gleichgewicht mit den Konzentrationen

$$x = \frac{n}{n+n'} = x' = \frac{n'}{n'+n} = \frac{1}{2}$$

würde vorliegen, wenn $P' - P = W_0 - W'_0$ ist. Ist $P' - P < W_0 - W'_0$, so liegt das Gleichgewicht zugunsten der Methylen-, ist $P' - P > W_0 - W_0'$, so liegt es zugunsten der Methylverbindung.

Nach Clar ist III_m stabiler als III'_m und auch noch IV_2 stabiler als IV'_2, hingegen V'_m stabiler als V_m; (V_2 und V'_2 sind anscheinend nicht bekannt). Der Wert von $P' - P = W_0 - W'_0$, welcher einem Gleichgewicht mit $x = x' = 1/2$ entsprechen würde, muß also zwischen den Werten für die Verbindungspaare IV_2, IV'_2 und V_m, V'_m liegen, die in der Abb. 1 durch Kreise gekennzeichnet sind. Nehmen wir hierfür (etwas willkürlich) den in der Abb. durch eine horizontale Gerade gekennzeichneten Wert $0{,}11\,\gamma$ an, so errechnen sich mit den in der Tab. 1 angegebenen oder aus der Abb. 1 abzulesenden $(P' - P)/\gamma$-Werten und mit $\gamma = 40$ kcal/Mol für die verschiedenen Verbindungspaare bei 18° C bzw. 218° C die in Tab. 2 aufgeführten Gleichgewichtskonzentrationen in %.

	18° C		218° C	
	x (Methylform)	x' (Methylenform)	x	x'
III, III'	99,83	0,17	99,77	0,23
IV_2, IV_2'	86	14	74	26
V_2, V_2'	60	40	54	46
V_m, V_m'	4	96	13	87

Tab. 2. Abgeschätzte Gleichgewichtskonzentrationen x und x' in % für einige der behandelten Tautomeren.

Für alle Verbindungspaare, die in der Abb. 1 oberhalb III_m, III'_m liegen, ist das Gleichgewicht weit zugunsten der Methyl-, für alle, die unterhalb V_m, V'_m liegen, weit zugunsten der Methylenform verschoben. Bei V_2, V'_2 liegt es nahe der Mitte. Bei IV_2, IV'_2 errechnet sich ein merklicher Anteil an Methylenform, was mit den Beobachtungen von Clar nicht in Widerspruch ist. Die berechneten Konzentrationen für V_m, V'_m sind nicht völlig in Übereinstimmung mit den Angaben Clars, wonach bei 18° C keine nachweisbare Menge der Methylform vorhanden, und bei 218° C ihre Konzentration nicht größer als 1% sein soll.

Abgesehen davon, daß der einfache Ansatz (1) sekundäre Einflüsse nicht berücksichtigt, und daß man an die Genauigkeit der nach der Methode der molekularen Elektronenzustände vorgenommenen Energieberechnungen keine allzugroßen Ansprüche stellen darf, ist jener Ansatz vor allem insofern unvollständig, als er dem Entropiefaktor $e^{\frac{S-S'}{R}}$ nicht Rechnung trägt. (S Entropie der Methyl-, S' der Methylenform.) Da aber über die Differenz $S - S'$ sich nicht leicht etwas Quantitatives aussagen läßt, so haben wir es vorgezogen, nur die Energieunterschiede für unsere Abschätzung der Gleichgewichte zu berücksichtigen, die deshalb und wegen der notwendigerweise etwas willkürlichen Wahl des Wertes für $W_0 - W'_0$ nicht mehr als eine Illustration darstellen sollen.

NACHRICHTEN

Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie

Die 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie findet vom 18. bis 20. Mai 1951 in Hamburg statt. Auskünfte erteilt das Sekretariat des Tropeninstitutes, Hamburg 4, Bernhard-Nocht-Straße 74.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Sonnenaktivität und kosmische Strahlung

Von E. G. v. Roka

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 117—122 [1951]; eingegangen am 16. Dezember 1950)

Mit der Methode der überlagerten Stichtage wurde an Hand von Tagesmitteln die Korrelation zwischen Sonnenfleckenrelativzahlen und kosmischer Strahlung untersucht. Die 27-Tage-Welle der kosmischen Strahlung bleibt mit einer Phasenverschiebung von etwa 4—6 Tagen hinter der Welle der Sonnenfleckenrelativzahlen zurück und zwischen den beiden Variationen besteht eine gute negative Korrelation. Die 27-Tage-Welle der kosmischen Strahlung kann nicht auf eine solare Komponente der kosmischen Strahlung zurückgeführt werden.

Nachdem in den letzten Jahren festgestellt wurde, daß die Sonne zeitweise Ultrastrahlungsstöße aussendet[1,2], tritt die Frage wieder in den Vordergrund, ob nicht ein ständiger Anteil der an der Erde beobachteten kosmischen Strahlung von der Sonne erzeugt wird.

Entsprechend den gegenwärtigen theoretischen Vorstellungen über den Erzeugungsmechanismus der kosmischen Strahlung an der Sonne, nach E. Bagge und L. Biermann[3,4], ist zu erwarten, daß die Entstehungswahrscheinlichkeit von solarer Ultrastrahlung mit zunehmender Sonnentätigkeit wächst. Wenn eine meßbare solare Komponente auf der Erde vorhanden ist, so sollte ihre Intensität — wenigstens im statistischen Mittelwert — parallel mit der Sonnentätigkeit verlaufen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, im Zusammenhang mit diesem Problem, an Hand von Tagesmitteln die Existenz und Vorzeichen der Korrelation zwischen Sonnenfleckenrelativzahlen und kosmischer Strahlung zu untersuchen.

In bezug auf frühere Arbeiten und ihre Diskussion in Verbindung einer solaren Ultrastrahlungskomponente sei auf eine ausführliche theoretische Arbeit „Über einen indirekten Einfluß der Sonnenaktivität auf die Intensität der kosmischen Strahlung“[5] hingewiesen.

Als statistisches Verfahren diente in der folgenden Untersuchung die Methode der ausgewählten Stichtage. Bei dieser Methode, auch als Synchronisierung oder als Chree-Methode bezeichnet, werden zuerst geeignete Stichtage, z. B. jeden Monat fünf Tage mit dem höchsten Wert der kosmischen Strahlung, ausgesucht. Die Tage nach und vor jedem einzelnen Stichtag werden durchnumeriert und als $+1.$, $+2.$ ... bzw. $-1.$, $-2.$... Tag bezeichnet. (Der Stichtag selbst wird auch Nulltag genannt.) Dann werden die Mittelwerte aus sämtlichen Tagen mit identischen Nummern gebildet. Wenn die ausgewählten Werte an Stichtagen, etwa die Höchstwerte, Wiederholungsneigung haben, so treten in der Mittelwertskurve in regelmäßigem Abstand von dem Stichtag sog. Vor- und Nachpulse auf. Auf diese Weise konnte Chree zeigen, daß die erdmagnetischen Störungen eine starke 27-Tage-Wiederholungstendenz haben[6,7,8].

Will man die Korrelation zweier Meßreihen untersuchen, so bildet man mit Hilfe der Stichtage, die durch erste Reihen gegeben sind, auch für die zweite Reihe eine Mittelwertkurve. Es werden z. B. Stichtage mit höchster Intensität der kosmischen Strahlung gewählt und mit denselben Stichtagen die Kurve auch für die Sonnenfleckenrelativzahlen bestimmt.

Die Intensitätswerte der kosmischen Strahlung wurden aus den Ionisationskammer-Registrierungen in Huancayo (12,05° S, 75,3° W, 3350 m) entnommen[9]. Die Nulltage lagen in der Zeitspanne vom 1. Januar 1940 bis 31. Dezember 1941. Berechnet wurden 60 Tage vor und nach den Stichtagen. (Ein Teil der den Stichtagen vorhergehenden und nach-

[1] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946].
[2] A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].
[3] E. Bagge u. L. Biermann, Naturwiss. **35**, 120 [1948].
[4] L. Biermann u. E. Bagge, Z. Naturforschg. **4a**, 303 [1949].
[5] E. G. v. Roka, Z. Naturforschg. **5a**, 517 [1950].
[6] C. Chree, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **212**, 75 [1912].
[7] C. Chree, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **213**, 245 [1913].
[8] C. Chree, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **101**, 368 [1922].
[9] J. Lange u. S. E. Forbush, Cosmic-ray results from Huancayo Observatory, Peru. June 1936 — December 1946. Carnegie Inst. Wash. Pub. **175**, Vol. XIV. Washington 1948.

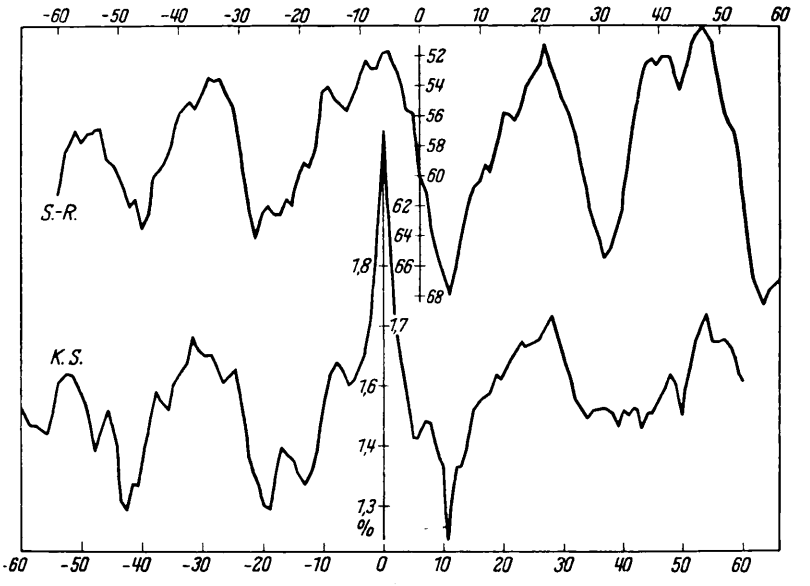


Abb. 1. Stichtage: Tage mit Höchstwerten der kosmischen Strahlung. Sonnenfleckenrelativzahlen (S.-R.) sind mit nach unten gerichteter Ordinatenachse eingezeichnet.

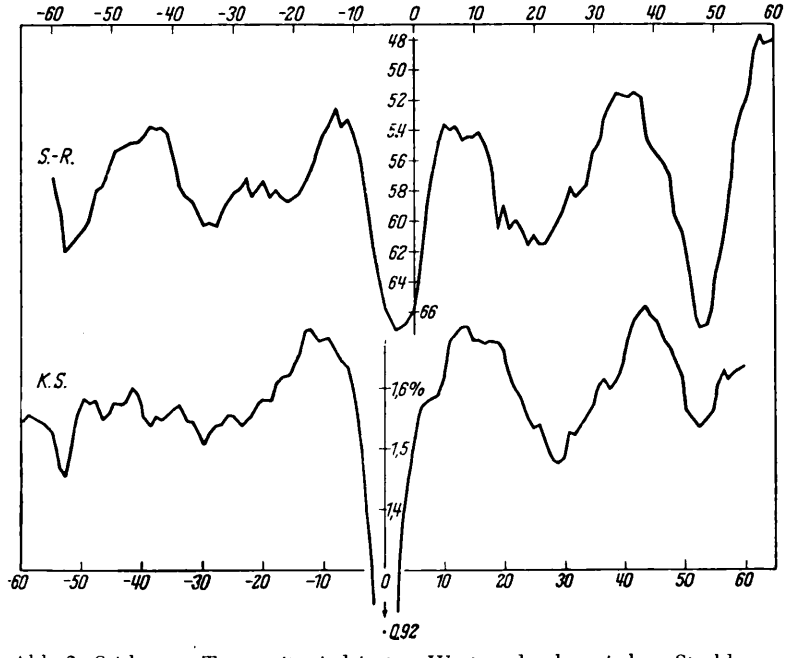


Abb. 2. Stichtage: Tage mit niedrigsten Werten der kosmischen Strahlung.

folgenden Tagen fiel auf November und Dezember 1939 bzw. Januar und Februar 1942.)

Die Ionisationskammer in Huancayo war von dem Typ „Carnegie Institution's Model C" mit einer allseitigen Abschirmung von 11,7 cm Pb-Äquivalent. Die Messung der Intensität der kosmischen Strahlung erfolgte durch Vergleich der allgemeinen Ionisation mit der Ionisation eines Standard-Uranpräparates. Veröffentlicht sind [9] die Abweichungen gegenüber der Ionisation des Normalpräparats, ausgedrückt in Prozenten der kosmischen Strahlung. Die Meßergebnisse wurden auf Luftdruck und Hoffmannsche Stöße korrigiert. Eine Korrektion auf Apparat-Temperatur war, infolge geeigneter Konstruktion, nicht erforderlich.

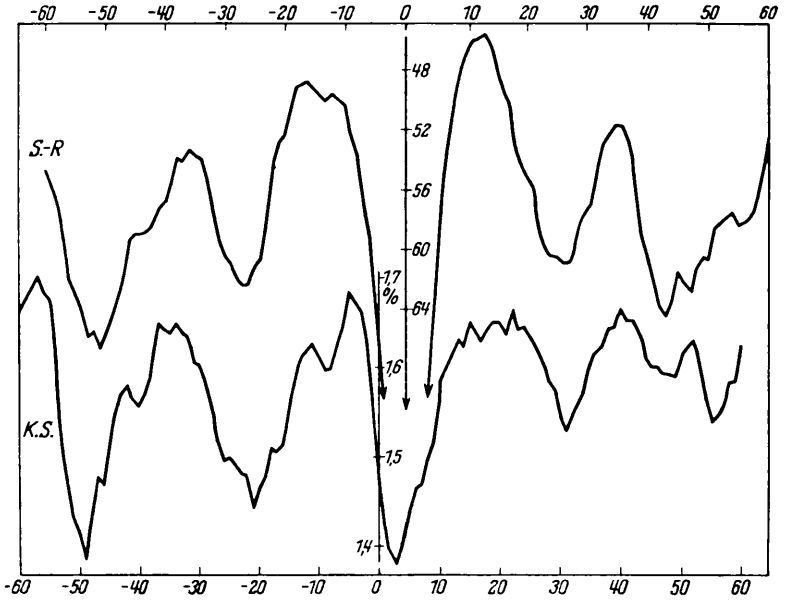


Abb. 3. Stichtage: Tage mit Höchstwerten der Sonnenfleckenrelativzahlen.

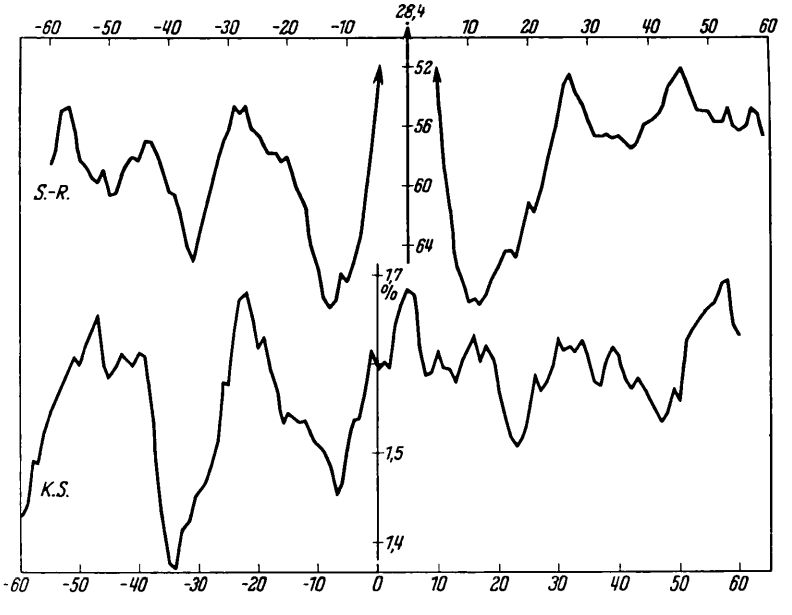


Abb. 4. Stichtage: Tage mit den niedrigsten Werten der Sonnenfleckenrelativzahlen.

Als Sonnenfleckenrelativzahlen haben wir die „Züricher Sonnenfleckenrelativzahlen für die ganze Scheibe" verwendet [10].

Bei Abb. 1 wurden jeden Monat fünf Tage mit der höchsten Intensität der kosmischen Strahlung als Stichtage gewählt. In dem oberen Teil der Zeichnung ist die Kurve der Sonnenfleckenrelativzahlen mit nach unten gerichteter Ordinatenachse eingetragen. Die kosmische Strahlung zeigt klar erkenntlich eine 27-Tage-Wiederholungstendenz. Die 27-Tage-Variation der Sonnenfleckenrelativzahlen eilt etwa um 6 Tage der kosmischen Strahlung voraus. Die Korrelation beider Kurven ist recht gut und negativ.

[10] Quarterly Bulletin on Solar Activity Nr. 47—57.

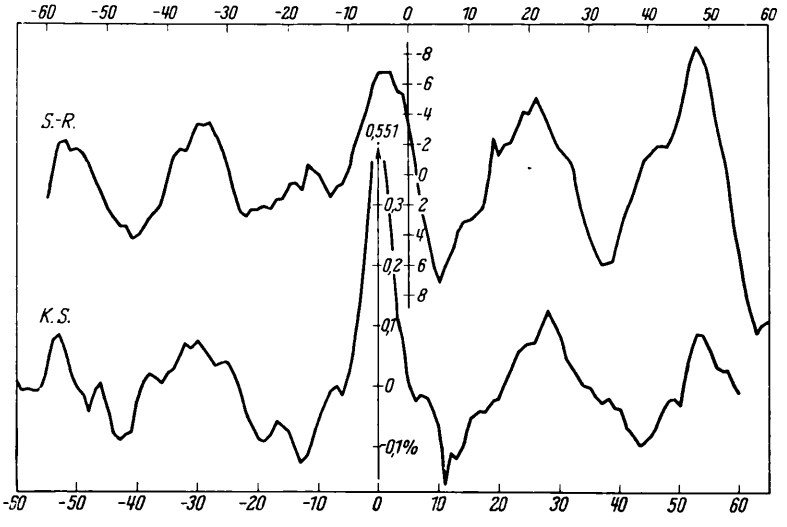


Abb. 5. Differenzkurve. Stichtage: Tage mit Extremwerten der kosmischen Strahlung.

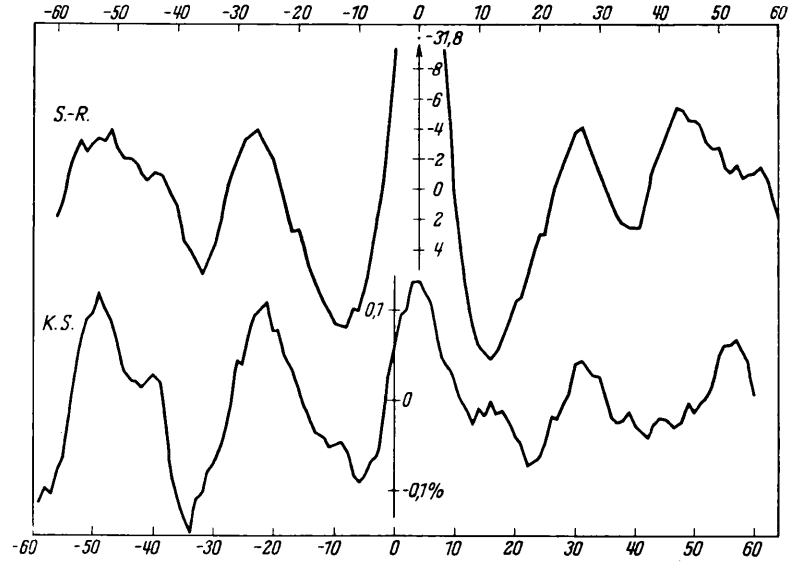


Abb. 6. Differenzkurve. Stichtage: Tage mit Extremwerten der Sonnenfleckenrelativzahlen.

Höchstwert der kosmischen Strahlung entspricht dem Minimum in den Sonnenfleckenrelativzahlen.

Bei Abb. 2 waren die Stichtage die fünf Tage mit der niedrigsten Intensität der kosmischen Strahlung in jedem Monat. Durch Minimum und Maximum der Sonnenfleckenrelativzahlen wurden die Stichtage in Abb. 3 und 4 bestimmt. Abb. 5 zeigt die sog. Differenzenkurve für Stichtage mit Extremwerten der kosmischen Strahlung. Hierbei wurden die Tagesmittelwerte der kosmischen Strahlung, die zu dem Minimum der kosmischen Strahlung gehören, aus den Tagesmittelwerten beim Maximum der kosmischen Strahlung abgezogen und durch 2 dividiert, d. h. die Mittel aus der Kurve in Abb. 1 und mit dem umgekehrten Vorzeichen genommene Kurve in Abb. 2 gebildet. Dieselbe Differenzbildung wurde auch für die Sonnenfleckenrelativzahlen durchgeführt. (Obere Kurve in Abb. 5). Die Differenzkurven für die Stichtage mit Extremwerten der Sonnenfleckenrelativzahlen sind in Abb. 6 wiedergegeben.

Alle sechs Abbildungen zeigen deutlich eine negative Korrelation. Die Phasenverschiebung scheint auch

von der Größe der Impulse abzuhängen. Größeren Impulsen in den Sonnenfleckenrelativzahlen folgt die kosmische Strahlung schneller. Die Phasenverschiebung beträgt im Mittel etwa 4—6 Tage.

Der mittlere Fehler eines Tagesmittels in Abb. 1—4 (berechnet aus der Streuung der Abweichungen der einzelnen Tageswerte gegenüber den jeweiligen Zeilenmitteln) beträgt ± 0,04% für die kosmische Strahlung und ± 2,2 Einheiten für die Sonnenfleckenrelativzahlen. Noch viel mehr als diese Zahlen zeigt der parallele Verlauf der beiden Kurven in den Abbildungen, daß die Amplituden als reell zu betrachten sind.

In der Kurve der kosmischen Strahlung ist ein leichter systematischer Gang angedeutet. Die Frage, ob nicht durch die systematische Zunahme während des Monats die Auswahl der Stichtage verfälscht wurde, kann jedoch verneint werden. Während eines Monats nimmt die Intensität bei der Kurve der kosmischen Strahlung im Mittel weniger als um 0,03% zu, während die Tageswerte nur mit einer Genauigkeit von 0,1% angegeben sind.

Neben der gegebenen Interpretation der Kurven in Abb. 1—6 ist noch eine zweite Deutung möglich. Wenn man nur die hier vorliegenden Zeichnungen berücksichtigt, kann man es auch so auffassen, daß zwischen der kosmischen Strahlung und den Sonnenfleckenrelativzahlen eigentlich nicht eine Phasenverschiebung existiert, sondern eine starke Änderung in den Sonnenfleckenrelativzahlen meistens mit einem Extremwert der kosmischen Strahlung verbunden ist. Diese Auffassung würde für eine ständige solare Komponente der kosmischen Strahlung sprechen, in dem Sinn, daß bei einer starken Zunahme der Sonnentätigkeit die Sonne besonders viele, bzw. bei starker Abnahme besonders wenig kosmische Strahlung aussenden würde.

Eine Entscheidung ist auf Grund der Abb. 1—6 mit Tageswerten allein nicht möglich. Die Untersuchung von Jahresmitteln [5], bei denen natürlich eine Phasenverschiebung von einigen Tagen bedeutungslos ist, zeigt eindeutig, daß zwischen der kosmischen Strahlung und den Sonnenfleckenrelativzahlen eine ausgezeichnete negative Korrelation herrscht. Der Korrelationskoeffizient beträgt — 0,91, wohl einer der besten Werte, der bisher zwischen kosmischer Strahlung und irgendeinem anderen physikalischen Phänomen gefunden wurde. Damit wird die erste Auffassung über die Phasenverschiebung gerechtfertigt.

Der gefundene Zusammenhang zwischen Sonnentätigkeit und kosmischer Strahlung läßt sich auf Grund schon bekannter Tatsachen zwanglos erklären [11, 5].

Die negative Korrelation zwischen Sonnentätigkeit und kosmischer Strahlung spricht gegen eine solare Ultrastrahlungskomponente als Ursache der 27-Tage-Variation der kosmischen Strahlung. Wenn eine *ständige* solare Komponente der kosmischen Strahlung vorhanden ist, so hat sie nur eine so geringe Intensität, daß sie durch andere Einflüsse, die eine negative Korrelation zwischen Sonnentätigkeit und kosmischer Strahlung verursachen, überdeckt wird.

Anhang

Eine weitere Untersuchung wurde über den statistischen Zusammenhang zwischen der ionosphärisch wirksamen Wellenstrahlung bzw. der Partikelstrahlung der Sonne (magnetische Störungen) und der kosmischen Strahlung durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Befunden und können als ein weiteres, starkes Argument für ihre Richtigkeit betrachtet werden. Wir werden sie deshalb hier noch kurz beschreiben.

In dieser Untersuchung wurden die Rotationsmittel (27-Tage-Mittel) der kosmischen Strahlung, der Wellenstrahlung und Partikelstrahlung betrachtet. Für die kosmische Strahlung haben wir ebenfalls die Ionisationskammerregistrierungen von Huancayo verwendet [9]. Die Wellenstrahlung wurde in den Bartelsschen Maßzahlen ausgedrückt [12, *]. Als Maßzahl für die Partikelstrahlen der Sonne (erdmagnetische Störungen) wurde die Bartelssche C_8-Skala angewandt [12]. Die Zeitspanne erstreckte sich vom 26. Juni 1936 bis 25. Dezember 1944, mit Ausnahme der Sonnenrotationen vom 24. September 1943 bis 16. November 1943 und vom 4. September 1944 bis 1. November 1944, während deren die Registrierungen der kosmischen Strahlung nicht vollständig waren. Mit dem 26. Juni 1936 als ersten Tag beginnend haben wir sukzessive 27-Tage-Mittel gebildet. Das erste Rotationsmittel umfaßte also die Zeitspanne vom 26. Juni bis 22. Juli 1936, das zweite vom 23. Juli bis 18. August 1936 usw. (Sonnenrotationsnummer 1413 bzw. 1414 usw. nach erdmagnetischer Zählung).

[11] E. G. v. Roka, Naturwiss. **36**, 24 [1949].

[12] J. Bartels, Terr. Magnetism Atmosph. Electr. **51**, 181 [1946].

* Hr. Prof. Bartels hat freundlicherweise das z. Tl. noch unveröffentlichte Zahlenmaterial zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

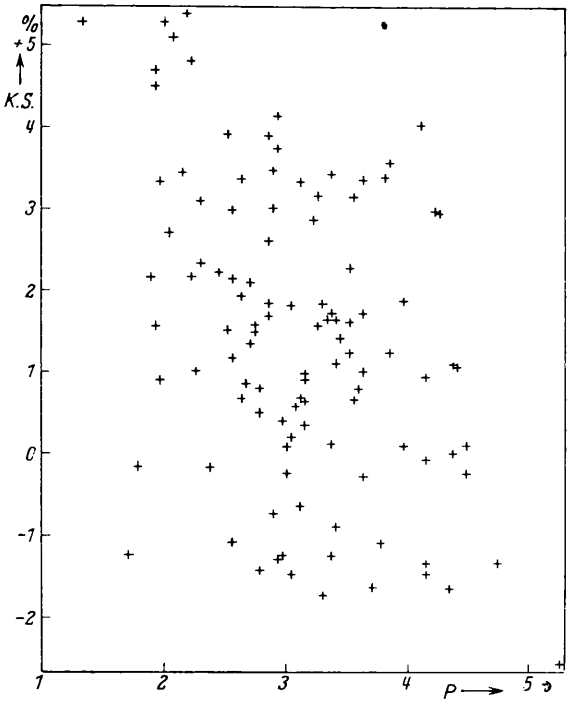


Abb. 7. Punktwolke für die Rotationsmittel der kosmischen Strahlung (K. S.) und der solaren Partikelstrahlung (P).

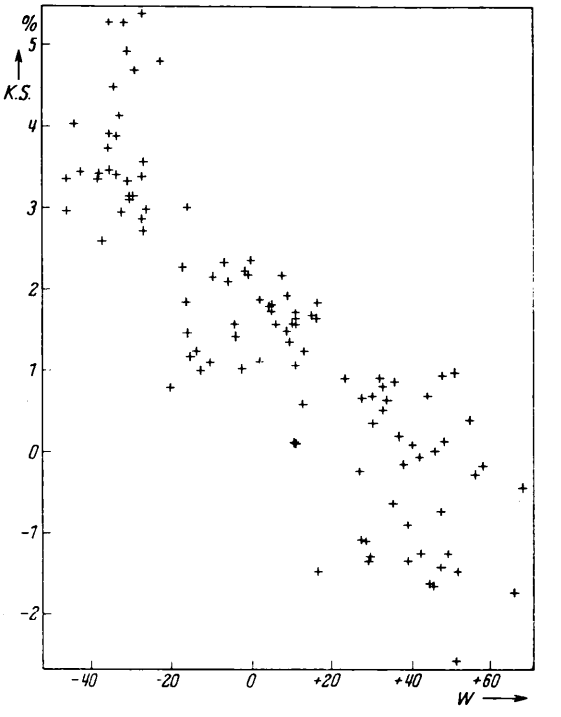


Abb. 8. Punktwolke für die Rotationsmittel der kosmischen Strahlung (K. S.) und der ionosphärisch wirksamen solaren Wellenstrahlung (W).

In der Abb. 7 sind die Rotationsmittel der kosmischen Strahlung als Funktion der Rotationsmittel der magnetischen Störungen P (Rotationsmittel von C_8) eingetragen. Das Bild zeigt, mehr andeutungsweise, eine schwache negative Korrelation. Dieser Zusammenhang ist an und für sich schon aus verschiedenen früheren Arbeiten bekannt.

In Abb. 8 wurde das Rotationsmittel der kosmischen Strahlung als Funktion der Rotationsmittel der ionosphärisch wirksamen Wellenstrahlung der Sonne aufgezeichnet. Die Korrelation ist sehr gut; sie ist entschieden besser als mit den magnetischen Störungen.

Zwischen den Sonnenfleckenrelativzahlen und der Wellenstrahlung der Sonne besteht ein eng paralleler Verlauf [12]. Die bei den Tageswerten gefundene negative Korrelation (in dem ersten Teil dieser Arbeit) zwischen Sonnenfleckenrelativzahlen und kosmischer Strahlung kann auf die Korrelation zwischen Wellenstrahlen der Sonne und der kosmischen Strahlung zurückgeführt werden.

Die Ansicht, daß die 27-Tage-Variation der kosmischen Strahlung ausschließlich durch magnetische Störungen erzeugt wird, erscheint also neben anderen Gründen auch auf Grund der Korrelation der Rotationsmittel unwahrscheinlich.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Wellenstrahlung und der Partikelstrahlung der Sonne auf die Intensität der kosmischen Strahlung sind gegenwärtig noch im Gange.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. L. Biermann für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Förderung dieser Arbeit danken. Die Rechnungen wurden mit Hilfe der Hollerith-Abteilung der Max-Planck-Gesellschaft durchgeführt; Hrn. Dipl.-Ing. W. Heimerdinger danke ich für freundliche Mitarbeit.

Zum Formalismus linearer Feldtheorien

Von HELMUT STEINWEDEL
Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 123—133 [1951]; eingegangen am 21. Dezember 1950)

Im Rahmen der von Bopp und Feynman entwickelten linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik werden die Beziehungen zwischen den Feldgleichungen, deren allgemeinen Lösungen sowie dem sich aus ihnen ergebenden statischen Potential näher untersucht sowie für „hyperbolische" Feldgleichungen explizit angegeben. Die benutzten Methoden lassen sich leicht auch auf andere Feldtypen (skalare Felder, Spinorfelder sowie geladene Felder) anwenden; die Forderung der Divergenzenfreiheit der Theorie führt auf die bekannten Regularisierungspostulate von Pauli und Villars.

Die bekannten Divergenzen der Quantenelektrodynamik bzw. der Mesonentheorie zeigen, daß eine Revision der Maxwellschen bzw. Yukawaschen Feldgleichungen durchgeführt werden muß. Angesichts der Fülle der Möglichkeiten wird man jedoch bemüht sein, diese Revision auf das Notwendigste zu beschränken und möglichst viel von den gewohnten Methoden beizubehalten. Wegen der Schwierigkeiten, die nichtlinearen Theorien (besonders bei der Quantisierung) entgegenstehen, wäre also zunächst zu prüfen, ob nicht eine divergenzenfreie Theorie auf dem Boden einer verallgemeinerten linearen Theorie möglich ist. Da ferner zumindest ein Teil der Divergenzen der quantisierten Feldtheorien auch in den entsprechenden klassischen Theorien auftritt, ist es zweckmäßig, sich zunächst mit den letzteren zu befassen, zumal eine Quantisierung auch sehr allgemeiner linearer Feldtheorien keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bietet [1–5].

Ein sehr allgemeiner Rahmen für lineare Theorien wurde vor einiger Zeit von Bopp [6] angegeben und von Feynman [7] weiter ausgebaut. Feynman geht dabei aus von dem Prinzip der kleinsten Wirkung von Schwarzschild [8], Tetrode [9] und Fokker [10] (vgl. auch [11]) für die Bewegung punktförmiger geladener Teilchen [12]:

$$\delta S = \delta \left\{ - \sum_a m_a c \int \mathrm{d}\alpha + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \frac{e_a e_b}{c} \cdot \int\int \delta\,(\Gamma_{ab})\,(\dot{a}_\mu \dot{b}'')\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta \right\} = 0 . \tag{1}$$

Die Buchstaben a, b, ... beziehen sich dabei auf die einzelnen Teilchen: Teilchen a hat die Masse m_a, Ladung e_a und die Koordinaten $a_1 = a^1$, $a_2 = a^2$, $a_3 = a^3$, $a_4 = -a^4$ (= Zeit × Lichtgeschwindigkeit c). In üblicher Weise wird über doppelte Indizes summiert und es ist $\Gamma_{ab} = -(a_\mu - b_\mu)(a'' - b'')$. Die a_μ usw. seien dabei jeweils als Funktionen eines Parameters gegeben, für den man am zweckmäßigsten die Eigenzeit wählt: $a_\mu = a_\mu(\alpha)$, $b_\mu = b_\mu(\beta)$ usw. Ein Punkt bedeutet Differentiation nach der Eigenzeit, $\delta(\Gamma)$ ist die Diracsche δ-Funktion. Setzt man zunächst formal

[1] M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **62**, 470 [1949].
[2] T. S. Chang, Proc. Cambridge philos. Soc. **42**, 132 [1946]; **44**, 76 [1948].
[3] H. S. Green, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **197**, 73 [1949].
[4] W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **5 a**, 251 [1950].
[5] J. S. de Wet, Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 546 [1948],
[6] F. Bopp, Ann. Physik **42**, 573 [1943].
[7] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].
[8] K. Schwarzschild, Göttinger Nachr. (**1903**) 128, 132.
[9] H. Tetrode, Z. Physik **10**, 317 [1922].
[10] A. D. Fokker, Z. Physik **58**, 386 [1929]; Physica **9**, 33 [1929]; **12**, 145 [1932].
[11] J. A. Wheeler u. R. P. Feynman, Rev. mod. Physics **17**, 157 [1945]; **21**, 425 [1949].
[12] Normalerweise werden im zweiten Term auf der rechten Seite die Glieder $a = b$ fortgelassen, d. h. Wirkungen eines Teilchens auf sich selbst nicht zugelassen. Da man diesen Kunstgriff jedoch bei Quantisierung des Elektronfeldes nicht anwenden kann und die fraglichen Terme gerade die Divergenzen in die Theorie bringen [Selbstenergie usw., vgl. unten nach Gl. (3)], sind es also gerade die Terme, die uns interessieren. (Vgl. dazu Feynmann [7]). Die Integrale sind über die gesamte Bahn der Teilchen zu erstrecken; dadurch wird S zwar unendlich, was jedoch keine wesentlichen Konsequenzen hat. Nur genügen nicht alle Integrale der Bewegungsgleichungen (3) dem Prinzip der kleinsten Wirkung $\delta S = 0$, vgl. dazu Feynman [7], Appendix.

$$A_\mu^{(b)}(x) = e_b \int \delta(\Gamma_{xb})\, \dot{b}_\mu \, d\beta,$$
$$F_{\mu\nu}^{(b)}(x) = \frac{\partial A_\nu^{(b)}(x)}{\partial x^\mu} - \frac{\partial A_\mu^{(b)}(x)}{\partial x^\nu}, \qquad (2)$$

so genügen die „Potentiale" $A_\mu(x)$ und die „Feldstärken" $F_{\mu\nu}(x)$ den Maxwellschen Gleichungen. Die $A_\mu(x)$ sind dabei die halbe Summe aus den avancierten und retardierten Potentialen[13]. Aus (1) ergeben sich in bekannter Weise die Bewegungsgleichungen:

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \Big\{ \sum_{b \neq a} F_{\mu\nu}^{(b)}(a) + F_{\mu\nu}^{(a)}(a) \Big\} \dot{a}^\nu. \qquad (3)$$

$F_{\mu\nu}^{(a)}(a)$ ist natürlich divergent; diese Divergenz rührt her von der in (1) und (2) auftretenden singulären Funktion $\delta(\Gamma)$. Setzt man daher in (1) und (2) an ihrer Stelle eine weniger singuläre Funktion $f(\Gamma)$ ein[14], so daß statt (2)

$$A_\mu^{(b)}(x) = e_b \int f(\Gamma_{xb})\, \dot{b}_\mu \, d\beta \qquad (4)$$

wird, so wird man bei geeigneter Wahl von $f(\Gamma)$ einerseits die von der Wechselwirkung Elektron ⟷ elektromagnetisches Feld herrührenden Divergenzen beseitigen können und andererseits nur geringe Abweichungen von der Maxwellschen Elektrodynamik (z. B. vom Coulombschen Gesetz bei größerer Entfernung der Punktladungen[15]) erhalten, was natürlich in jedem Fall zu fordern ist.

Diese Ideen führten Feynman schließlich zu seiner bekannten Neuformulierung der Quantenelektrodynamik[16], für die es nicht notwendig ist, eine bestimmte Wahl für $f(\Gamma)$ zu treffen. Die Resultate, die sich (nach Abseparation der Divergenzen) auf Grund des Grenzübergangs $f(\Gamma) \to \delta(\Gamma)$ ergaben, zeigen vielmehr, daß eine genaue Festlegung dieser Funktion vermutlich nur durch Experimente bei extrem hohen Energien möglich ist. Immerhin erscheint es plausibel, daß aus anderen Gesichtspunkten eine gewisse „Vorselektion" der in Frage kommenden Theorien möglich ist. Auf jeden Fall wird man dabei auf eines der drei folgenden nichttrivialen Probleme stoßen:

1. Gegeben $f(\Gamma)$. Wie lauten die Feldgleichungen[17]?
2. Gegeben die Feldgleichungen. Welches $f(\Gamma)$ ergibt sich aus ihnen?
3. Gegeben eine Modifikation des Coulombschen Gesetzes. Wie lauten die Feldgleichungen, und welches $f(\Gamma)$ ergibt sich?

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Probleme für Feldgleichungen mit „hyperbolischem" Charakter[18] explizit durch Quadraturen zu lösen und die bisherigen Verfahren zur Elimination der Divergenzen auf Grund dieser Lösungen zu diskutieren. Unter Feldgleichungen mit hyperbolischem Charakter verstehen wir dabei solche, bei denen die Wechselwirkung zwischen Punktladungen nur längs zeitartiger Abstände stattfindet, d. h. solche, für die $f(\Gamma) \equiv 0$ für $\Gamma < 0$[19]. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, so wäre die gewohnte Aufteilung von A_μ in einen avancierten und einen retardierten Anteil nicht mehr möglich[20]; wie man leicht überlegt, müßten dann die bisherigen Vorstellungen über Kausalität revidiert werden.

Das bisher Gesagte läßt sich natürlich fast wörtlich auf das klassische Yukawa-Feld übertragen[21]. Man muß nur in (1) und (2) die Substitution

$$\delta(\Gamma) \longrightarrow \frac{d}{d\Gamma}\left\{\varepsilon(\Gamma) J_0(\varkappa\sqrt{\Gamma})\right\} = \delta(\Gamma) - \frac{\varkappa}{2}\frac{J_1(\varkappa\sqrt{\Gamma})}{\sqrt{\Gamma}}$$
$$\text{mit} \quad \varepsilon(\Gamma) = \begin{cases} 0 & \text{für } \Gamma < 0 \\ 1 & \text{für } \Gamma > 0 \end{cases};$$

J_0, J_1 = Bessel-Funktion nullter bzw. erster Ordnung

machen, damit die durch (2) definierten „Potentiale" A_μ und Feldstärken $F_{\mu\nu}$ nunmehr den klassischen Yukawa-

[13] Dies ist für die weitere Diskussion bedeutungslos, da man bei „hyperbolischen" Feldgleichungen (s. unten) immer zwischen retardierten und avancierten Potentialen unterscheiden kann und bei geeigneter Wahl der Integrationsgrenzen in (2) entweder nur die retardierten oder nur die avancierten Potentiale erhält.

[14] Bei dieser Substitution wird der letzte Term in (3), wie Feynman[7] zeigt, bei nicht zu großen Beschleunigungen proportional $\ddot{a}_\nu$. Es wäre also möglich, in der klassischen Elektronentheorie in relativistisch invarianter Weise die gesamte Ruhmasse des Elektrons der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld zuzuschreiben.

[15] Bei vorgegebenem $f(\Gamma)$ ist das statische Potential natürlich gemäß (4) als $A_4^{(b)}(x) = e_b \int f(\Gamma_{xb})\, db_4$ mit $b_1, b_2, b_3 = \text{const.}$ gegeben.

[16] R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 749, 769 [1949].

[17] Es sind hier und im folgenden die allgemeinen Feldgleichungen für den nichtstatischen Fall gemeint.

[18] Vgl. jedoch unten den Abschnitt „statisches Potential", dessen Methoden prinzipiell auch auf nichthyperbolische Feldgleichungen anwendbar sind.

[19] Vgl. dazu auch A. Pais und G. E. Uhlenbeck, Physic. Rev. **79**, 145 [1950], die diese Eigenschaft von Feldgleichungen auch als „propagation charakter" bezeichnen.

[20] Vgl. jedoch A. Pais und G. E. Uhlenbeck[19], welche zeigen, daß der hyperbolische Charakter bei gewissen allgemeinen Feldgleichungen „im Mittel" vorliegen kann.

[21] H. Steinwedel, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. (**1950**) 281.

Gleichungen [22–24] genügen. Zur Vermeidung von Divergenzen muß man $(\mathrm{d}/\mathrm{d}\Gamma)\{\varepsilon(\Gamma) J_0(\varkappa\sqrt{\Gamma})\}$, wie oben $\delta(\Gamma)$, durch eine geeignete weniger singuläre Funktion $g(\Gamma)$ ersetzen. Die in der Quantenelektrodynamik so erfolgreichen Methoden von Feynman (bzw. äquivalenten Verfahren), die eine Festlegung der dort auftretenden Funktion $f(\Gamma)$ bislang unnötig machen, haben bekanntlich in der Mesonentheorie zu Resultaten geführt, die zum Teil nicht im Einklang mit den Experimenten sind [16, 25, 26]. Man kann also vielleicht hoffen — sofern die zukünftige divergenzenfreie Theorie überhaupt die dargelegte Gestalt hat —, daß es leichter sein wird, die Funktion $g(\Gamma)$ aus experimentellen Daten festzulegen, als die entsprechende Funktion $f(\Gamma)$ der Elektrodynamik.

(1) bis (4) gelten offensichtlich für vektorielle Felder, d. h. die Potentiale A_μ bilden einen Vierervektor. Die Theorie läßt sich aber ohne weiteres auch für skalare Felder formulieren: Wir brauchen in (1) lediglich den Faktor $(a_\mu \dot{b}_\mu)$ zu streichen und erhalten mit der Substitution $\delta(\Gamma) \to f(\Gamma)$

$$\delta S = \delta\left\{-\sum_a m_a c \int \mathrm{d}\alpha + \frac{1}{2}\sum_a \sum_b \frac{e_a e_b}{c} \int\int f(\Gamma_{ab})\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\right. . \tag{5}$$

Daraus ergibt sich statt (3) bzw. (4):

$$A^{(b)}(x) = e_b \int f(\Gamma_{xb})\,\mathrm{d}\beta\,, \qquad F_{\mu}^{(b)}(x) = \frac{\partial A^{(b)}(x)}{\partial x^\mu}\,, \tag{6}$$

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a\left\{\sum_{b \neq a} F_\mu^{(b)}(a) + F_\mu^{(a)}(a)\right\}. \tag{7}$$

Die Problemstellungen 1 und 3 finden sich bereits bei Bopp [6], der sie in die Form von linearen Integralgleichungen erster Art kleidete. Bopp gibt auch schon eine Lösungsmethode für diese Integralgleichungen an, die über die Fourier-Transformation führt, die jedoch bei schlechter Konvergenz der Integrale nicht immer übersichtlich und leicht in der Handhabung ist und daher auch bei Bopp im Falle 3 [Bestimmung von $f(\Gamma)$ aus dem statischen Potential] zu einer inkorrekten Methode führt.

§ 1. Diskussion der Resultate

Die Feldgleichungen, denen die Potentiale A_μ genügen. Der allgemeinste lineare Zusammenhang zwischen Viererpotential A_μ und Vierererstrom j_μ läßt sich in die Form einer linearen Integralgleichung kleiden [6]

$$\int K(x, x')\, A_\mu^{(b)}(x')\,\mathrm{d}^4x' = -4\pi j_\mu^{(b)}(x) \quad \text{mit} \quad \mathrm{d}^4x' = \mathrm{d}x'_1\,\mathrm{d}x'_2\,\mathrm{d}x'_3\,\mathrm{d}x'_4\,. \tag{8}$$

Für eine Punktladung ist nun

$$j_\mu^{(b)}(x) = e_b \int \delta(x_1 - b_1)\,\delta(x_2 - b_2)\,\delta(x_3 - b_3)\,\delta(x_4 - b_4)\,\dot{b}_\mu(\beta)\,\mathrm{d}\beta\,. \tag{9}$$

In einer skalaren Theorie hätten wir statt (8) und (9) natürlich

$$\int K(x, x')\, A^{(b)}(x')\,\mathrm{d}^4x' = -4\pi j^{(b)}(x)\,, \tag{10}$$

$$j^{(b)}(x) = e_b \int \delta(x_1 - b_1)\,\delta(x_2 - b_2)\,\delta(x_3 - b_3)\,\delta(x_4 - b_4)\,\mathrm{d}\beta\,. \tag{11}$$

Entsprechend wäre im folgenden zu verfahren. Diese trivialen Abänderungen brauchen jedoch nicht explizit durchgeführt zu werden.

Aus (4), (8) und (9) folgt, daß $K(x, x')$ und $f(\Gamma_{x'b})$ zueinander reziproke Kerne sind

$$\int K(x, x')\, f(\Gamma_{x'b})\,\mathrm{d}^4x' = -4\pi\,\delta(x_1 - b_1)\,\delta(x_2 - b_2)\,\delta(x_3 - b_3)\,\delta(x_4 - b_4) \equiv -4\pi\,\delta(x - b)\,, \tag{12}$$

$$A_\mu^{(b)}(x) = \int f(\Gamma_{xb})\, j_\mu^{(b)}(b)\,\mathrm{d}^4 b\,. \tag{13}$$

(13) ist wegen (9) natürlich mit Gl. (4) identisch. Es ist bereits aus (12) ersichtlich, daß der Kern $K(x, x')$ im allgemeinen in hohem Maße singulär sein muß: Da $f(\Gamma)$ keine δ-funktionsartigen Singularitäten besitzen soll, müssen diese in $K(x, x')$ enthalten sein, damit sich die rechte Seite ergibt, und zwar wird K um so stärker singulär, je stetiger der Verlauf von $f(\Gamma)$ wird. Man kann nun (jedenfalls in den uns hier interessierenden Fällen) die Integralgleichungen (4) und (6) durch Differentialgleichungen ersetzen:

$$D(\Box)\, A_\mu^{(b)}(x) = -4\pi j_\mu^{(b)}(x) \tag{14}$$

$$\text{mit} \quad \Box = \frac{\partial^2}{\partial x_\mu\,\partial x^\mu}$$

$$D(\Box)\, f(\Gamma_{xb}) = -4\pi\,\delta(x - b)\,. \tag{15}$$

$D(z)$ ist zunächst eine beliebige Funktion, $D(\Box)$ sei vorläufig durch eine entsprechende Reihenentwick-

[22] H. A. Bethe, Physic. Rev. **57**, 260 [1940].
[23] D. J. Iwanenko u. A. Sokolow, J. Physics USSR. **3**, 57 [1940].
[24] H. Jensen, Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **20**, 113 [1939].
[25] K. M. Case, Physic. Rev. **76**, 1 [1949].
[26] J. M. Luttinger, Physic. Rev. **75**, 309, 1277 [1949].

lung definiert. Negative Potenzen kann man leicht durch

$$\Box w(x) = v(x); \quad w(x) = \Box^{-1} v(x)$$

bei geeigneten Randbedingungen für $w(x)$ definieren[27]. Im allgemeinen ist (14) also eine Differentialgleichung unendlich hoher Ordnung[28]; zumindest für eine bestimmte Klasse von Differentialoperatoren $D(\Box)$ (nämlich auf jeden Fall für die hier zu betrachtenden hyperbolischen Operatoren) läßt sich aber die Lösung von (14) durch eine Verallgemeinerung der Methode von Herglotz[29] und Sommerfeld[30] gewinnen.

Lösung der Feldgleichungen. Diese Methode beruht darauf, daß man (14) zunächst nicht in dem pseudoeuklidischen Raum der Relativitätstheorie, sondern im vierdimensionalen euklidischen Raum[31] ($x_4 = x^4$) löst, indem man die Greensche Funktion für die nunmehr „elliptische" Differentialgleichung

$$\overset{+}{D}(\Box)\,\chi(x) = \gamma(x) \tag{16}$$

$$\text{mit} \quad \overset{+}{\Box} = \frac{\partial^2}{\partial x_K \partial x^K} = \sum_{K=1}^{4} \frac{\partial^2}{\partial x_K^2}$$

bestimmt. Die Greensche Funktion

$$q(R) \quad \text{mit} \quad R^2 = \sum_{k=1}^{4} (x_k - \xi_k)^2$$

genügt dann der Differentialgleichung

$$\overset{+}{D}(\Box)\, q(R) = \frac{\delta(R)}{2\pi^2 R^3} \tag{17}$$

$$\text{mit} \quad \int_0^\infty \delta(R)\, dR = 1.$$

Daraus ergibt sich $q(R)$ durch Entwicklung nach den Eigenfunktionen des Operators $\overset{+}{\Box}$ zu

$$q(R) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{D(-k^2)} \frac{J_1(kR)}{R}\, dk \tag{18}$$

und somit als Lösung von (16)

$$\chi(x) = \int q(R)\, \gamma(\xi)\, d^4\xi. \tag{19}$$

Wollen wir aus (19) nun die Lösung von (14) gewinnen, so ist uns $\gamma(\xi)$ nur im pseudoeuklidischen Raum gegeben, d. h. nur für rein imaginäre Werte von ξ_4[32]. Gelingt es also, das Integral (19) über die reelle Achse der komplexen ξ_4-Ebene in ein Integral über die imaginäre Achse umzuformen, so haben wir damit eine quellenmäßig dargestellte Lösung von (14) und somit die Funktion $f(I')$ gewonnen. *Diese Umformung ist aber für hyperbolische Differentialoperatoren stets möglich.* Eine nähere Untersuchung liefert außerdem folgende Ergebnisse für hyperbolische Operatoren:

1. Jeder hyperbolische Differentialoperator $D(\Box)$ läßt sich darstellen durch

$$\frac{1}{D(-k^2)} = -\int_0^\infty \frac{\varrho(\eta)\, d\eta}{k^2 + \eta}; \tag{20}$$

$\varrho(\eta)$ ist (abgesehen von der zu fordernden Konvergenz des Integrals) zunächst beliebig, kann also z. B. auch eine Summe von δ-Funktionen sein.

2. Die zum Operator $D(\overset{+}{\Box})$ gehörige Greensche Funktion $q(R)$ ist

$$\begin{aligned} q(R) &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty d\eta \int_0^\infty dk\, \frac{k^2 \varrho(\eta)}{k^2 + \eta} \frac{J_1(kR)}{R} \\ &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty d\eta\, \frac{\sqrt{\eta}\, \varrho(\eta)\, K_1(R\sqrt{\eta})}{R}. \end{aligned} \tag{21}$$

3. Die Funktion $f(I')$ ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} f(I') &= \frac{d}{dI'} \{\varepsilon(I')\, F(I')\} \\ &= \frac{d}{dI'} \left\{ \varepsilon(I') \int_0^\infty d\eta\, \varrho(\eta)\, J_0(\sqrt{\eta}\, I') \right\}. \end{aligned} \tag{22}$$

4. Ist $f(I')$ bzw. $F(I')$ gegeben, so ergibt sich $D(\Box)$ aus

$$\frac{1}{D(-k^2)} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty F(I')\, K_0(k\sqrt{I'})\, dI'. \tag{23}$$

Das statische Potential. Das statische Potential einer ruhenden Punktladung ergibt sich

[27] $w(x)$ sei z. B. die halbe Summe von retardiertem und avanciertem „skalaren Potential" der „Ladungsdichte" $v(x)/(-4\pi)$.

[28] Die Äquivalenz von Integralgleichungen mit Differentialgleichungen unendlich hoher Ordnung ist bekannt, vgl. z. B. Heisenberg, Vorlesungen über Quantentheorie der Wellenfelder, oder Pais und Uhlenbeck[19].

[29] G. Herglotz, Göttinger Nachr. 1904.

[30] A. Sommerfeld in Frank-Mises, Diff.-Gln. der Physik, 2. Aufl., Bd. II, S. 780 ff. Verlag Vieweg, Braunschweig 1935.

[31] Die Koordinaten des euklidischen Raumes seien im Gegensatz zu denen des pseudoeuklidischen mit lateinischen Buchstaben indiziert.

[32] Die indefinite Metrik der Relativitätstheorie kann natürlich statt durch $x_4 = -x^4$ auch durch $x_4 = it$ (t reell) definiert werden.

nach (4) bzw. (9) und (13) zu[15]

$$A_4^{(b)}(x) = e_b \int_{-\infty}^{+\infty} f(t^2 - r^2)\,\mathrm{d}t, \tag{24}$$

wobei $r^2 = \sum_{\mu=1}^{3} (x_\mu - b_\mu)(x'' - b'')$ ist. Mit den Substitutionen

$$r^2 = z; \quad r^2 - t^2 = \sigma; \quad A_4^{(b)}(x)/e_b \to Z(z)$$

ergibt sich daraus[6]

$$Z(z) = \int_{-\infty}^{z} \frac{f(-\sigma)}{\sqrt{z-\sigma}}\,\mathrm{d}\sigma. \tag{25}$$

Dies ist eine einfache Abelsche Integralgleichung mit der Lösung[33]

$$f(-\sigma) = \frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\sigma}\int_{\infty}^{\sigma} \frac{Z(z)}{\sqrt{\sigma - z}}\,\mathrm{d}z. \tag{26}$$

Ihrer Herleitung nach ist die Gl. (26) nicht auf Funktionen $f(-\sigma) \equiv 0$ für $\sigma > 0$ beschränkt, gilt also ganz allgemein auch für solche $f(\sigma)$ bzw. $f(\Gamma)$, die zu einem nichthyperbolischen $D(\Box)$ gehören. Ebenso bleiben die Gln. (27)—(31) auch für nichthyperbolische $D(\Box)$ gültig.

Durch (26) ist somit eine weitere Methode zur Bestimmung von $f(\Gamma)$ gegeben, denn aus der Greenschen Funktion $\varphi(R)$ für den euklidischen Raum [vgl. (17), (18)] kann man das statische Potential gemäß

$$A_4^{(b)}(x) = e_b \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(r^2 + t^2)\,\mathrm{d}t \tag{27}$$

berechnen. Oder man berechnet das statische Potential direkt als kugelsymmetrische Lösung der Differentialgleichung

$$D(\Delta) A_4^{(b)}(x) = -\frac{e_b\,\delta(r)}{r^2}$$
$$\text{mit} \quad \Delta = \sum_{K=1}^{3} \frac{\partial^2}{\partial x_K^2} \quad \text{und} \quad \int_0^{\infty} \delta(r)\,\mathrm{d}r = 1, \tag{28}$$

auf Grund einer entsprechenden Entwicklung nach Eigenfunktionen des Operators Δ zu

$$A_4^{(b)}(x) = -\frac{2}{\pi} e_b \int_0^{\infty} \frac{k}{D(-k^2)} \frac{\sin k r}{r}\,\mathrm{d}k. \tag{29}$$

Umgekehrt ist bei vorgegebenem statischen Potential A_4 der Operator $D(\Box)$ gegeben durch

$$\frac{1}{D(-k^2)} = \frac{1}{e_b k} \int_0^{\infty} A_4^{(b)}(x)\, r \sin k r\,\mathrm{d}r. \tag{30}$$

[33] Whittaker-Watson, A Course of Modern Analysis, 4. Aufl., S. 229. Cambridge Univ. Press 1950.

Zu (26) ist allerdings noch zu bemerken, daß $Z(z)$ für negative z (rein imaginäre r) zunächst nicht definiert ist. Damit (26) gilt, müssen wir $Z(-z)$ wie folgt definieren[34]

$$Z(-z) = \frac{1}{2}\{\mathfrak{Z}(-z) + \mathfrak{Z}^*(-z)\}, \tag{31}$$

wobei $\mathfrak{Z}(-z)$ eine beliebige analytische Fortsetzung von $Z(z)$ ist und der Stern das konjugiert Komplexe bedeutet. Mit dieser Definition bleibt $Z(-z)$ und damit $f(\Gamma)$ automatisch reell, wie es auch sein muß.

Die Regularisation. Alle bisherigen relativistisch invarianten Methoden zur Elimination von Divergenzen aus Feldtheorien lassen sich auf die Methode der „Regularisation“[35] zurückführen. Diese Methode beruht in ihrer einfachsten Form darauf, daß man verschiedene Felder derart an die gleichen Quellen koppelt, daß sich die Divergenzen, d. h. also die Singularitäten der einzelnen Funktionen $f(\Gamma)$ gegenseitig kompensieren. Je nachdem, ob man diesen „Hilfsfeldern“ physikalische Realität beimißt oder sie nur als Rechenhilfsmittel betrachtet, indem man zuletzt geeignete Grenzübergänge durchführt, spricht man von „realer“ oder „formaler“ Regularisation. Fordern wir z. B. in (22) für die Funktion $\varrho(\eta)$ das Bestehen der Bedingungen

$$\int_0^{\infty} \eta^m \varrho(\eta)\,\mathrm{d}\eta = 0; \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n, \tag{32}$$

so zeigt die Reihenentwicklung der Bessel-Funktion

$$J_0(\sqrt{\eta\Gamma}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\eta\Gamma)^l}{2^{2l}(l!)^2}, \tag{33}$$

daß (32) äquivalent ist mit

$$F(0) = 0; \quad \left(\frac{\mathrm{d}^m F}{\mathrm{d}\Gamma^m}\right)_{\Gamma=0} = 0; \quad m = 1, 2, \ldots, n. \tag{34}$$

$\varrho(\eta)$ kann wegen (32) dargestellt werden als[36]

$$\varrho(\eta) = e^{-\eta} \sum_{\nu=n+1}^{\infty} a_\nu L_\nu(\eta), \tag{35}$$

wobei $L_\nu(\eta)$ die Laguerreschen Polynome sind.

[34] Diese Definition ist von Bopp[6] durch $Z(-z) \equiv 0$ ersetzt worden, was zwar für das Coulomb-Potential richtig ist, aber im allgemeinen sicher nicht gestattet ist.

[35] W. Pauli u. F. Villars, Rev. mod. Physics **21**, 434 [1949].

[36] Diesen Hinweis verdanke ich Hrn. A. Schoch, Heidelberg.

Wie schon oben betont, kann $\varrho(\eta)$ auch in eine Summe von δ-Funktionen ausarten. In diesem Falle hätten wir statt (22)

$$f(\Gamma) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Gamma}\{\varepsilon(\Gamma) F(\Gamma)\} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Gamma}\left\{\varepsilon(\Gamma)\sum_\nu c_\nu J_0(\sqrt{\eta_\nu}\,\Gamma)\right\} \tag{36}$$

und statt (32)

$$\sum_\nu c_\nu \eta_\nu^m = 0; \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n, \tag{37}$$

so daß wiederum (34) gilt.

Die Bedingungen (32) bzw. (37) sorgen also gemäß (34) dafür, daß die Singularitäten der Funktion $f(\Gamma)$ weitgehend verschwinden und mit ihnen die Divergenzen der Selbstenergie usw. (37) ist automatisch erfüllt, wenn man

$$D(\Box) = \prod_{\nu=1}^{n+2}\left(\frac{\Box}{\eta_\nu} - 1\right), \text{ mit } \eta_\nu \neq \eta_\mu \text{ für } \nu \neq \mu, \tag{38}$$

setzt[37]; daraus ergibt sich

$$c_\nu = (-1)^n \frac{\prod_{\mu=1}^{n+2}\eta_\mu}{\prod_{\substack{\mu=1\\ \mu\neq\nu}}^{n+2}(\eta_\mu - \eta_\nu)} = (-1)^n \eta_\nu \prod_{\substack{\mu=1\\ \mu\neq\nu}}^{n+2}\frac{\eta_\mu}{\eta_\mu - \eta_\nu}. \tag{39}$$

Bei der Quantisierung liefert (38) natürlich $n+1$ verschiedene „Mesonen" mit den bzw. Ruhmassen $m_\nu = \hbar\sqrt{\eta_\nu}/c$. Die Bedingungen (32) bzw. (37) sind für $n = 1$ die von Pauli und Villars[35] aufgestellten Regularisationspostulate. Daß hier in (32) als untere Grenze des Integrals 0 und nicht, wie bei den genannten Autoren, $-\infty$ steht, liegt an der hier vorausgesetzten Beschränkung auf hyperbolische $D(\Box)$, [d. h. $f(\Gamma) \equiv 0$ für $\Gamma < 0$]. Die Umkehrbarkeit der Hankel-Transformation (s. unten) garantiert, daß alle zu hyperbolischen $D(\Box)$ gehörigen $f(\Gamma)$ durch (22) gegeben sind. Operatoren der Art (38) haben übrigens die unangenehme Eigenschaft, daß die Feldenergie nicht positiv definit wird[7, 20]. Man kann nun dieser für die reale Regularisation ernsthaften Schwierigkeit entweder dadurch entgehen, daß man als „elementare" Felder nicht Bose-, sondern nur Dirac-Felder zuläßt, bei denen negative Feldenergien durch eine geeignete Definition des Vakuums beseitigt werden können[4], oder daß man die Regularisation auf geeignete Weise nach (32) mit stetigen Funktionen $\varrho(\eta)$ vornimmt [was i. allg. Operatoren $D(\Box)$ unendlich hoher Ordnung entspricht], so daß $f(\Gamma)$ keine oszillierenden Anteile besitzt[7] und die Feldgleichungen bei der Quantisierung kein reelles Massenspektrum wie (38) liefern. Wie wir sehen, ist die Regularisation in jedem Falle einer Feldtheorie äquivalent, deren Feldgleichungen Differentialgleichungen höherer (im allg. unendlicher) Ordnung sind. Daß man alle bisher erfolgreichen relativistisch invarianten Methoden zur Elimination der Divergenzen als Regularisation auffassen kann[35], ist vielleicht ein Anzeichen dafür, daß eine lineare Theorie in der angegebenen Weise durchführbar ist.

[37] W. Thirring, Physic. Rev. 77, 570 [1950].

§ 2. Durchführung der Rechnungen

Wir gehen aus von den Potentialgleichungen des klassischen Yukawa-Feldes[22–24]:

$$(\Box - \eta) A_\mu = -4\pi j_\mu = \mathfrak{D}(\Box) A_\mu, \tag{40}$$

die wir nach dem Verfahren von Herglotz-Sommerfeld lösen wollen. Nach (17) suchen wir die Greensche Funktion $\psi(R)$, die der Differentialgleichung

$$(\overset{+}{\Box} - \eta)\psi(R) = -\frac{\delta(R)}{2\pi^2 R^3} \tag{41}$$

im vierdimensionalen euklidischen Raum genügt. Die normierten Eigenfunktionen[38] $E(k, R)$, die der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$(\overset{+}{\Box} + k^2) E \equiv \frac{1}{R^3}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^3\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}\right) + k^2 E = 0 \tag{42}$$

genügen, sind

$$E(k, R) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}}\sqrt{k}\,\frac{J_1(kR)}{R} \tag{43}$$

(J_1 = Bessel-Funktion erster Ordnung).

Sie erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\int_0^\infty E(k, R)\, E(l, R)\, \mathrm{d}V_R = \delta(k - l), \tag{44}$$

wobei $\mathrm{d}V_R$ das vierdimensionale Volumenelement ist

$$\mathrm{d}V_R = 2\pi^2 R^3 \mathrm{d}R.$$

[38] In dem vorliegenden einfachen Fall wäre die Eigenfunktionsdarstellung (37) bis (43) von $\psi(r)$ natürlich nicht nötig, da man $\psi(R)$ auch direkt aus (36) erhält. Wir haben jedoch die Eigenfunktionsentwicklung hier durchgeführt, da sie auch bei Feldgleichungen unendlich hoher Ordnung ohne Änderung zum Ziel führt (s. u.).

Die Entwicklung nach den Eigenfunktionen (43) ist, bei geeigneter Wahl der Variablen, somit die bekannte Hankel-Transformation. Die Hankel-Transformierte (H.T.) der rechten Seite von (41) ist

$$T(k) = \int_0^\infty \frac{\delta(R)}{2\pi^2 R^3} E(k, R)\, 2\pi^2 R^3 \,\mathrm{d}R = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{k^3}{2} \right. . \tag{45}$$

Die H.T. der Greenschen Funktion $\psi(R)$ wird damit wegen $\overset{+}{\mathbf{D}}(\Box) E = \mathbf{D}(-k^2) E$:

$$\psi(k) = \frac{T(k)}{\mathbf{D}(-k^2)} = -\frac{1}{2\pi} \left| \frac{k^3}{2} \right. \cdot \frac{1}{k^2+\eta} . \tag{46}$$

Damit ergibt sich $\psi(R)$ zu [vgl. (18)]

$$\begin{aligned} \psi(R) &= -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{k^2+\eta} \frac{J_1(kR)}{R} \,\mathrm{d}k \\ &= -\frac{1}{4\pi^2} \sqrt{\eta}\, K_1(R\sqrt{\eta}) \end{aligned} \tag{47}$$

(K_1 = modifizierte Hankel-Funktion erster Art).

Die Lösung von (40) können wir gemäß (19) zunächst formal als

$$A_\mu(x) = \int \psi(R)\, j_\mu(\xi)\, \mathrm{d}^4\xi \tag{48}$$

$$\text{mit} \quad R^2 = \sum_{K=1}^{4} (x_K - \xi_K)^2$$

schreiben. Zur gewünschten Deformation des Integrationsweges in der komplexen ξ_4-Ebene ist zu beachten, daß für kleine z

$$K_1(z) \approx \frac{1}{z}$$

und für K_1 die Umlaufsrelation

$$K_1(e^{i\pi} z) - K_1(z) = -i\pi I_1(z) = -\pi J_1(iz)$$

besteht. Da $K_1(z)$ für $|z| \to \infty$, $-\pi/2 \leq \arg z \leq \pi/2$ hinreichend stark verschwindet, liefern die Wegstücke

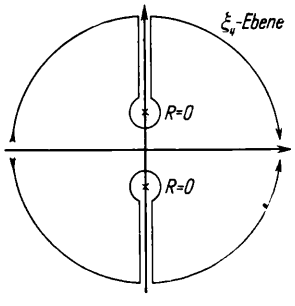


Abb. 1. Integrationswege Gl. (48), (49).

$|\xi_4| = \infty$ keinen Beitrag; wir können also den Integrationsweg in der komplexen Ebene (Abb. 1) entweder nach oben oder nach unten deformieren und erhalten nach kurzer elementarer Rechnung, je nach Integrationsweg, die avancierten bzw. retardierten Potentiale:

$$\begin{aligned} A_\mu^{\mathrm{av}}(x) = &\int \frac{[j_\mu(\xi)]_{t\ \ r}}{r} \,\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2\,\mathrm{d}\xi_3 \\ &- \sqrt{\eta} \int_{t>r} \frac{J_1(\sqrt{\eta\, \Gamma})}{\sqrt{\Gamma}} \,\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2\,\mathrm{d}\xi_3\,\mathrm{d}t , \\ A_\mu^{\mathrm{ret}}(x) = &\int \frac{[j_\mu(\xi)]_{t\ \ -r}}{r} \,\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2\,\mathrm{d}\xi_3 \\ &- \sqrt{\eta} \int_{t<r} \frac{J_1(\sqrt{\eta\, \Gamma})}{\sqrt{\Gamma}} \,\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2\,\mathrm{d}\xi_3\,\mathrm{d}t , \end{aligned} \tag{49}$$

$$\text{mit } r^2 = \sum_{K=1}^{3} (x_K - \xi_K)^2;\ t = -i(x_4 - \xi_4);\ \Gamma = t^2 - r^2 .$$

Setzen wir in Übereinstimmung mit (4)

$$A_\mu = \frac{1}{2}\left(A_\mu^{\mathrm{av}} + A_\mu^{\mathrm{ret}}\right),$$

so ergibt sich aus (49)[21]

$$A_\mu^{(b)}(x) = \int \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Gamma_{xb}} \left\{ \varepsilon(\Gamma_{xb})\, J_0\left(\sqrt{\eta\, \Gamma_{xb}}\right) \right\} j_\mu^{(b)}(b)\, \mathrm{d}^4 b . \tag{50}$$

Setzen wir gemäß (22)

$$F(\Gamma) = \int_0^\infty \mathrm{d}\eta\, \varrho(\eta)\, J_0\left(\sqrt{\eta\, \Gamma}\right), \tag{51}$$

so folgt aus der Theorie der Hankel-Transformation, daß

$$\varrho(\eta) = \frac{1}{4} \int_0^\infty J_0\left(\sqrt{\eta\, \Gamma}\right) F(\Gamma)\, \mathrm{d}\Gamma \tag{52}$$

und daß wir durch (51) alle Funktionen $F(\Gamma)$ erhalten, für die $f(\Gamma) \equiv 0$ für $\Gamma < 0$, d. h. also alle Funktionen $f(\Gamma)$, die zu hyperbolischen Operatoren $D(\Box)$ gehören. (20) und (21) folgen dann zwangsläufig, ebenso wie die Tatsache, daß für alle hyperbolischen Operatoren die oben beschriebene Deformation des Integrationsweges in der ξ_4-Ebene möglich ist. Aus (20) und (52) folgt wegen

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\eta \frac{J_0\left(\sqrt{\eta\, \Gamma}\right)}{k^2+\eta} = 2\, K_0\left(k\sqrt{\Gamma}\right) \tag{53}$$

sofort (18).

Der Beweis von (29) verläuft analog zum Beweis von (21) und braucht daher nicht explizit durchgeführt

zu werden. Die normierten Eigenfunktionen $\mathbf{E}(r, k)$ des Operators Δ sind:

$$\mathbf{E}(r, k) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{\sin k r}{r} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{\pi}} \frac{J_{1/2}(k r)}{\sqrt{r}}. \quad (54)$$

(22) folgt aus (14) mit $\gamma(\xi) = \delta(\xi_1)\,\delta(\xi_2)\,\delta(\xi_3)$.

Die Definition (31) läßt sich wie folgt begründen: Aus (25) sowie der Forderung, daß $f(-\sigma)$ reell für reelle σ ist [sonst wäre die Realität der A_μ gemäß Gl. (4) nicht gewährleistet], folgt, daß $Z(z)$ für alle reellen z reell sein muß. Da das statische Potential A_4 der gewöhnlichen Differentialgleichung (28) genügt (A_4 hängt nur von r ab!), deren Koeffizienten reell sein müssen, ist für komplexes r sicher auch A_4^* neben A_4 eine Lösung von (28), da die $\delta(r)$-Singularität der rechten Seite im reellen liegt. Folglich ist die einzige reelle Fortsetzung von $Z(z)$ nach negativen z eindeutig durch (31) gegeben.

Der Beweis von (37) und (39) wurde bereits von Thirring[37] gegeben. Der Vollständigkeit halber wollen wir ihn in etwas anderer Form nochmals wiederholen. Es seien

$$p(x) = \frac{\prod_{\nu=1}^{n+2}(x - x_\nu)}{\prod_{\nu=1}^{n+2} x_\nu} = \prod_{\nu=1}^{n+2}\left(\frac{x}{x_\nu} - 1\right) \quad (55)$$

$$\text{mit} \quad x_\nu \neq x_\mu \quad \text{für} \quad \nu \neq \mu,$$

$$q(x) = x^{m+1}, \qquad 1 \leq m \leq n.$$

Dann ist (Partialbruchzerlegung)

$$\frac{1}{\prod_{\nu=1}^{n+2} x_\nu} \frac{q(x)}{p(x)} = \sum_{\nu=1}^{n+2} \frac{q(x_\nu)}{\prod_{\substack{\mu=1 \\ \mu\neq\nu}}^{n+2}(x_\nu - x_\mu)} \frac{1}{x - x_\nu} \quad (56)$$

und

$$\frac{q(0)}{p(0)} = -\prod_{\varrho=1}^{n+2} x_\varrho \cdot \left\{\sum_{\nu=1}^{n+2} \frac{q(x_\nu)}{x_\nu \prod_{\substack{\mu=1 \\ \mu\neq\nu}}^{n+2}(x_\nu - x_\mu)}\right\} = 0. \quad (57)$$

Dann ergibt sich wegen

$$\frac{1}{D(-k^2)} = (-1)^n \left\{\prod_{\nu=1}^{n+2}\left(\frac{k^2}{\eta_\nu} + 1\right)\right\}$$

aus der Partialbruchzerlegung (56) und aus (36) sofort (39) und (37).

§ 3. Beispiele

Zur Illustration sollen zunächst die gewonnenen Methoden an der Maxwellschen Elektrodynamik und an der von Bopp[6] vorgeschlagenen Modifikation demonstriert werden. Für die Elektrodynamik ist nach (2)

$$f(\Gamma) = \delta(\Gamma) \quad \text{und} \quad F(\Gamma) = 1.$$

Daraus folgt nach (23)[39]

$$\frac{1}{D(-k^2)} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty K_0(k\sqrt{\Gamma})\,d\Gamma = \frac{1}{-k^2}.$$

also $D(\Box) = \Box$. Nach (52) ist

$$\varrho(\eta) = \frac{1}{4}\int_0^\infty J_0(\sqrt{\eta\,\Gamma})\,d\Gamma$$

$$= \frac{d}{d\eta}\frac{1}{2}\int_0^\infty J_1(\sqrt{\eta\,\Gamma})\sqrt{\frac{\eta}{\Gamma}}\,d\Gamma = \frac{d}{d\eta}\varepsilon(\eta) = \delta(\eta),$$

was nach (20) wiederum $D(\Box) = \Box$ liefert. Nach (18) bzw. (21) wird

$$q(R) = -\frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty dk \frac{J_1(k R)}{R}$$

$$= -\frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty d\eta \frac{\sqrt{\eta}\,\delta(\eta)\,K_1(R\sqrt{\eta})}{R} = -\frac{1}{4\pi^2 R^2}.$$

Nach (25) und (31) ist

$$Z(z) = \frac{1}{\sqrt{z}}; \quad Z(-z) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{i\sqrt{z}} - \frac{1}{i\sqrt{z}}\right) = 0,$$

folglich nach (26)

$$f(-\sigma) = \frac{1}{\pi}\frac{d}{d\sigma}\int_{-\infty}^{\sigma} \frac{\varepsilon(z)\,dz}{\sqrt{z}\sqrt{\sigma - z}} = \frac{1}{\pi}\frac{d}{d\sigma}\pi\,\varepsilon(\sigma) = \delta(\sigma),$$

mithin $f(\Gamma) = \delta(\Gamma)$. Aus (29) ergibt sich für das statische Potential

$$A_4(x) = \frac{2}{\pi} e \int_0^\infty \frac{\sin k r}{k r} dk = \frac{e}{r}.$$

Nicht ganz so einfach wird die Rechnung für die Boppsche Modifikation der Elektrodynamik. Hier ist

$$f(\Gamma) = \frac{d}{d\Gamma}\left\{\varepsilon(\Gamma)\left(1 - J_0(x\sqrt{\Gamma})\right)\right\} = \frac{x}{2}\frac{J_1(x\sqrt{\Gamma})}{\sqrt{\Gamma}}\,\varepsilon(\Gamma)$$

und somit $F(\Gamma) = 1 - J_0(x\sqrt{\Gamma})$. Daraus folgt nach (23)

$$\frac{1}{D(-k^2)} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty \left(1 - J_0(x\sqrt{\Gamma})\right) K_0(k\sqrt{\Gamma})\,d\Gamma$$

$$= -\frac{1}{k^2} + \frac{1}{k^2 + x^2} = -\frac{x^2}{k^2(k^2 + x^2)},$$

also $D(\Box) = \Box\left(1 - \frac{\Box}{x^2}\right)$. Nach (52) ist

[39] Für diese sowie die folgenden Integrale mit Zylinderfunktionen oder deren Modifikationen siehe G. N. Watson, Bessel-Functions. Cambridge Univ. Press 1948.

$$\varrho(\eta) = \frac{1}{4}\int_0^\infty J_0(\varkappa\sqrt{\eta\, \Gamma})\left(1 - J_0(\varkappa\sqrt{\Gamma})\right) \mathrm{d}\Gamma = \delta(\eta) - \delta(\eta - \varkappa^2).$$

Nach (18) wird

$$\varphi(R) = \frac{\varkappa^2}{4\pi^2}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}k}{k^2+\varkappa^2}\,\frac{J_1(kR)}{R} = -\frac{1}{4\pi^2}\,\frac{1 - \varkappa R K_1(\varkappa R)}{R^2}.$$

Wie man daraus $f(\Gamma)$ erhält, ist oben aus Gl. (47)—(51) direkt zu entnehmen. Das statische Potential ergibt sich aus (29) zu

$$A_4(x) = \frac{2}{\pi}\, e \int_0^\infty \frac{\varkappa^2}{k^2+\varkappa^2}\,\frac{\sin kr}{kr}\,\mathrm{d}k = \frac{1 - e^{-\varkappa r}}{r}.$$

Nach (25) und (31) ist

$$Z(z) = \frac{1 - e^{-\varkappa\sqrt{z}}}{\sqrt{z}};$$

$$Z(-z) = \frac{1}{2i}\,\frac{e^{i\varkappa\sqrt{z}} - e^{-i\varkappa\sqrt{z}}}{\sqrt{z}} = \frac{\sin\varkappa\sqrt{z}}{\sqrt{z}},$$

folglich nach (26)

$$f(-\sigma) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\sigma}\left\{\int_{-\infty}^{\sigma} \frac{\mathrm{d}z\,\varepsilon(z)\left(1 - e^{-\varkappa\sqrt{z}}\right)}{\sqrt{z}\sqrt{\sigma - z}} + \int_{-\infty}^{\sigma} \frac{\mathrm{d}z\,\varepsilon(-z)\sin\varkappa\sqrt{-z}}{\sqrt{-z}\sqrt{\sigma - z}}\right\}$$

$$= \frac{1}{\pi}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\sigma}\,\pi\,\varepsilon(-\sigma)\left\{J_0(\varkappa\sqrt{-\sigma}) - 1\right\} + \frac{1}{\pi}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\sigma}\,\pi\,\varepsilon(\sigma)\left\{\mathbf{L}_0(\varkappa\sqrt{\sigma}) - I_0(\varkappa\sqrt{\sigma}) - \mathbf{L}_0(\varkappa\sqrt{\sigma}) + I_0(\varkappa\sqrt{\sigma})\right\}.$$

Dabei ist $\mathbf{L}$ die modifizierte Struvesche Funktion, I die modifizierte Bessel-Funktion. Der zweite Term verschwindet, und es wird

$$f(\Gamma) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Gamma}\left\{\varepsilon(\Gamma)\left(1 - J_0(\varkappa\sqrt{\Gamma})\right)\right\}.$$

Die Boppsche Elektrodynamik ist, wie man sieht, gleichzeitig das einfachste Beispiel für eine Regularisation, bei der [vgl. (37)] lediglich $\Sigma c_\nu = 0$ gilt und $\Sigma c_\nu \eta_\nu = 0$ bereits nicht mehr erfüllt ist. Es ist also zwar die δ-Funktions-Singularität in $f(\Gamma)$ beseitigt, aber nicht der Sprung bei $\Gamma = 0$.

In beiden behandelten Beispielen hätten somit die gewonnenen Methoden schnell zum Erfolg geführt. Dagegen hat kürzlich Born [40] eine lineare Feldgleichung unendlich hoher Ordnung vorgeschlagen, bei der die hier beschriebene Methode versagt. Die Feldgleichungen lauten

$$e^{-a^2\Box}\,\Box\, A_\mu = -4\pi j_\mu \tag{58}$$

(a = Konstante von der Dimension einer Länge).

Gemäß (18) ergibt sich $\varphi(R)$ zu

$$\varphi(R) = -\frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty e^{-a^2k^2}\,\frac{J_1(kR)}{R}\,\mathrm{d}k = -\frac{1}{4\pi^2}\,\frac{1 - e^{-R^2/4a^2}}{R^2}. \tag{59}$$

Wie man sieht, ist $\varphi(R)$ für $R = 0$ regulär und wird für $R^2 \to -\infty$ unendlich. Die Differentialgleichung (58) ist also sicher nicht hyperbolisch und die oben beschriebene Deformation des Integrationsweges ist undurchführbar, so daß das zu (58) gehörige $f(\Gamma)$ auf diesem Wege nicht auffindbar ist. Das statische Potential ergibt sich nach (27) zu

$$A_4(x) = \frac{e}{r}\,\Phi\left(\frac{r}{2a}\right), \tag{60}$$

wobei $\Phi(z)$ das Gaußsche Fehlerintegral ist. Jedoch führt auch die Gl. (26) nicht zum Ziel, da

$$Z(-z) = \frac{e}{2}\left\{\frac{\Phi\left(+\frac{\sqrt{-z}}{2a}\right)}{+\sqrt{-z}} + \frac{\Phi\left(-\frac{\sqrt{-z}}{2a}\right)}{-\sqrt{-z}}\right\} = \frac{e}{\sqrt{z}}\; i\,\mathrm{Im}\,\Phi\left(\frac{i\sqrt{z}}{2a}\right) \sim \int_0^{\sqrt{z}/2a} \frac{e^{t^2}\,\mathrm{d}t}{\sqrt{z}}$$

und das Integral in (26) somit divergiert. Da die Lösung der Integralgleichung (25) für eine sehr weite Funktionsklasse durch (26) gegeben ist [sogar die singuläre Funktion $\delta(\sigma)$ der gewöhnlichen Elektrodynamik erhält man, wie wir oben sahen, aus (26) mit $Z(z) = 1/\sqrt{z}; Z(-z) = 0$], möchten wir dieses Resultat so deuten, daß zu der Bornschen Differentialgleichung (58) keine Funktion $f(\Gamma)$ existiert (vgl. auch [20]).

Zusatz 1

Zum Formalismus geladener Felder

In der vorliegenden Arbeit wurde ein einfacher Beweis gegeben, daß die Methode der Regularisation einer Feldtheorie entspricht, deren Feldgleichungen Differentialgleichungen unendlich hoher Ordnung sind. Der Beweis ist aber nicht ganz vollständig, da nur ungeladene (d. h. reelle) Felder behandelt wurden und der verallgemeinerte Greensche Satz, der z. B. für die Feynmansche Neuformulierung der Quantenelektrodynamik sowie der Mesonentheorien [16] von Wichtigkeit ist, nicht hergeleitet wurde. Diese Lücke soll im folgenden geschlossen werden.

Für geladene Felder benötigt man einen Ausdruck für den Viererstrom, den man normalerweise über das zugeordnete Variationsproblem gewinnt. Man könnte zunächst versuchen, das Variationsproblem für Differentialgleichungen unendlich hoher Ordnung nach der Methode von Green [3] aufzustellen. Ein einfacherer Weg führt indessen direkt über die Lagrangesche Identität, die wir

[40] M. Born, Rev. mod. Physics **21**, 463 [1949].

zunächst formal

$$\psi' D(\Box)\psi^* - \psi^* D(\Box)\psi' = \frac{\partial}{\partial x_\mu} G_\mu(\psi', \psi^*) \quad \text{(Z. 1)}$$

schreiben. $D(\Box)$ sei dabei ein beliebiger selbstadjungierter hyperbolischer Differentialoperator. Genügen die Funktionen ψ, ψ^* der Differentialgleichung $D(\Box)\psi' = 0$, so verschwindet die linke Seite, und $G_\mu(\psi, \psi^*)$ ist der gesuchte Ausdruck für den Viererstrom, der der Kontinuitätsgleichung $(\partial/\partial x_\mu) G_\mu(\psi, \psi^*) = 0$ genügt. Aus (1) erhält man sofort durch Integration über ein vierdimensionales Gebiet V, wenn man das Integral über die rechte Seite in üblicher Weise in ein Oberflächenintegral verwandelt und statt ψ^* jetzt f schreibt, den verallgemeinerten Greenschen Satz:

$$\int_V \{\psi' D(\Box) f - f D(\Box)\psi'\} \, d\tau = \oint G_\mu(\psi', f) \, d\sigma_\mu. \quad \text{(Z. 2)}$$

Genügen die Funktionen ψ, f in dem betrachteten Gebiet V nun den bzw. Differentialgleichungen

$$D(\Box) f = \delta(x); \quad D(\Box)\psi' = 0, \quad \text{(Z. 3)}$$

so liefert (Z. 2)

$$\psi' = \oint G_\mu(\psi', f) \, d\sigma_\mu. \quad \text{(Z. 4)}$$

Sei nun $D_0(\Box, \eta) = \Box - \eta$, und

$$D_0(\Box, \eta)\psi_0(x, \eta) = 0; \quad D_0(\Box, \eta) f_0(x, \eta) = \delta(x), \quad \text{(Z. 5)}$$

so kann man allgemein setzen [vgl. oben Gl. (20), (22), (51), (13)]

$$\frac{1}{D(-z)} = -\int_0^\infty \frac{\varrho(\eta)\, d\eta}{z + \eta},$$

$$\psi(x) = \int_0^\infty \psi_0(x, \eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta, \quad \text{(Z. 6)}$$

$$f(x) = \int_0^\infty f_0(x, \eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta.$$

Ferner ist bekanntlich

$$\psi_0 = \oint S_\mu(\psi_0, f_0) \, d\sigma_\mu \quad \text{(Z. 7)}$$

mit

$$S_\mu(\psi_0, f_0) = \left\{\psi_0 \frac{\partial}{\partial x_\mu} f_0 - f_0 \frac{\partial}{\partial x_\mu} \psi_0\right\}. \quad \text{(Z. 8)}$$

Wegen (6) und (7) ergibt sich somit

$$\psi' = \int_0^\infty \psi_0 \varrho(\eta)\, d\eta = \oint \int_0^\infty d\eta\, \varrho(\eta)\, S_\mu(\psi_0, f_0)\, d\sigma_\mu, \quad \text{(Z. 9)}$$

also

$$G_\mu(\psi', \psi^*) = \int_0^\infty d\eta\, \varrho(\eta)\, S_\mu(\psi_0, \psi_0^*). \quad \text{(Z. 10)}$$

* Daß diese Vorschrift bei einem diskreten Spektrum für η [vgl. (36) ff.] zwangsläufig folgt, wurde schon von Pauli und Villars [35] erwähnt.

(Z. 10) ist aber gerade die Pauli-Villars-Bethesche Regularisierungsvorschrift (vgl. z. B. [35] oder [16]), die die Eichinvarianz (z. B. des induzierten Stroms bei der Vakuumpolarisation) garantiert, und die hier zwangsläufig folgt *. Somit ist auch für geladene Felder gezeigt, daß das übliche Regularisierungsverfahren einer Differentialgleichungstheorie unendlich hoher Ordnung äquivalent ist.

Es bereitet natürlich keine Schwierigkeiten, den gesamte Formalismus für Spinorfelder geeignet zu modifizieren. Statt des Operators $\Box$ wäre überall sinngemäß $\nabla = \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu}$, $\nabla^2 = \Box$ zu setzen (mit $\gamma_\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma_\mu = 2\delta_\mu^\nu$); ψ (bzw. oben A) wäre dann ein vierkomponentiger Spinor und $f(\Gamma)$ eine vierreihige Matrix. Im vorliegenden Zusatz würde man z. B. setzen $D_0(\nabla, \eta) = \nabla + \eta$, $D_0\psi_0 = 0$, $D_0 f_0 = \delta(x)$ und $S_\mu = \psi^+ \gamma_\mu \psi$. Da ∇ nicht selbstadjungiert ist, erhält man statt (Z. 1)

$$\psi' D(-\nabla^+)\psi'^+ - \psi'^+ D(\nabla)\psi' = -\frac{\partial}{\partial x_\mu} G_\mu(\psi', \psi'^+) \quad \text{(Z. 11)}$$

mit $\nabla^+ = -\frac{\partial}{\partial x^\mu} \gamma^\mu$, wobei ψ'^+ vor die γ^μ zu setzen ist.

Zusatz 2

Nach Drucklegung des Manuskripts wurde mir eine Arbeit von Lehmann [41] bekannt, in welcher die linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik unter anderen Gesichtspunkten behandelt werden. Lehmann findet, neben z. Tl. ähnlichen Resultaten, daß für kontinuierliches $\varrho(\eta)$ [vgl. (20), (22)] eine Aufteilung in avancierte und retardierte Potentiale nicht möglich sei, was nach den hier gewonnenen Resultaten jedoch nur für nichthyperbolische Feldgleichungen zutreffen kann, die bei der Herleitung von (20) und (22) von vornherein ausgeschlossen waren.

Daß die erwähnte Aufteilung für hyperbolische Feldgleichungen stets möglich ist, m. a. W. daß die Differenz von avancierten und retardierten Potentialen den homogenen Feldgleichungen genügt, läßt sich wie folgt zeigen: Diese Differenz läßt sich gemäß (4) berechnen, wenn man statt $f(\Gamma_{xb})$ die Funktion

$$\bar{f}(\Gamma_{xb}) = 2\frac{x_4 - b_4}{|x_4 - b_4|} f(\Gamma) \quad \text{(Z. 12)}$$

nimmt. Nach (22) kann man diese Funktion mit Hilfe der Schwingerschen Δ-Funktion [42].

$$\Delta(x, \eta) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta(k_\mu k^\mu + \eta) \frac{k_4}{|k_4|} e^{i k_\mu x^\mu} \, d^4 k \quad \text{(Z. 13)}$$

als

$$\bar{f}(\Gamma_{xb}) = 4\pi \int_0^\infty \Delta(x - b, \eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta \quad \text{(Z. 14)}$$

[41] H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950].

[42] Vgl. J. Schwinger, Physic. Rev. **75**, 651 [1949], Appendix.

schreiben. Wir erhalten also

$$\bar{f}(\Gamma_{xb}) = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int \varrho(-k_{\parallel} k'') \frac{k_4}{|k_4|} e^{ik_{\parallel}(x''-b'')} \, \mathrm{d}^4 k$$

und (Z. 15)

$$D(\Box)\bar{f}(\Gamma_{xb}) = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int \varrho(-k_{\parallel} k'') D(-k_{\parallel} k'') \frac{k_4}{|k_4|} e^{ik_{\parallel}(x''-b'')} \, \mathrm{d}^4 k . \quad \text{(Z. 16)}$$

Nun ist gemäß (22) [vgl. auch das oben nach Gl. (39) Gesagte] $\varrho(\eta) \equiv 0$ für $\eta < 0$ zu setzen. Ferner ist $D(-k^2)$ nach (20) und (30) bisher nur für $k^2 > 0$ definiert. Verlangen wir also $D(-k^2) \equiv 0$ für $k^2 < 0$, so folgt $\varrho(-k_{\parallel} k'') D(-k_{\parallel} k'') = 0$ und somit $D(\Box)\bar{f}(\Gamma_{xb}) \equiv 0$, d. h. $\bar{f}(\Gamma_{xb})$ genügt der homogenen Gleichung, q. e. d. Die Forderung $D(-k^2) \equiv 0$ für $k^2 < 0$ läßt sich wie folgt begründen: $D(-k^2)$ von Gl. (38) verschwindet für $k^2 = -\eta_\nu$. Gehen wir von dem diskreten Spektrum der η_ν zu einem kontinuierlichen über, so muß $D(-k^2)$ für alle negativen k^2 verschwinden.

Herrn M. Danos, Heidelberg, danke ich in diesem Zusammenhang für anregende und klärende Diskussionen.

Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel III

Von E. H. Wagner

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 133—139 [1951]; eingegangen am 11. Januar 1951)

In zwei vorangehenden Arbeiten[1] wurde gezeigt, unter welchen Voraussetzungen sich ein allgemeines N-Strahlproblem der Elektroneninterferenzen in Zwei- und Dreistrahlprobleme zerlegen läßt (I); der Verlauf der Interferenzstreifen im Dreistrahlfall wurde berechnet (II). In dieser Mitteilung soll erläutert werden, wie sich der Interferenzstreifenverlauf auf den Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen bei Mehrstrahlproblemen qualitativ ohne jede Rechnung einem einfachen Modell der Fuessschen Ausbreitungsfläche entnehmen läßt. Aufbau, Darstellung und Handhabung dieses Modells werden allgemein beschrieben (§ 1 und § 2). Als Anwendungsbeispiel wird in § 3 die Streifenstruktur der Glimmerreflexe 060, 331 usw. ermittelt.

Die Vorstellung der Ausbreitungsfläche der Elektronenwellen im Kristallgitter wurde von Fues zur anschaulichen Zusammenfassung der Ergebnisse der dynamischen Theorie herangezogen[2] und zur Orientierung bei der Durchführung der Rechnungen benutzt[3]. Hiernach läßt sich das Streifensystem des Zweistrahlfalls konstruktiv aus der Ausbreitungsfläche gewinnen.

Die im folgenden gegebene Darstellung der Fuesschen Ausbreitungsfläche entspricht den Rechnungen in I und II und enthält damit auch die dort angegebenen Voraussetzungen: Beschränkung auf den Laue-Fall, d. h. auf solche Einstrahl- und Reflexionsrichtungen, die nur um einige Grad von der Kristallnormalen $\mathfrak{n}$ abweichen. Die zur Reflexion kommenden Netzebenen sind dann nahezu parallel zu $\mathfrak{n}$, die zugeordneten Vektoren $\mathfrak{h}$ im (2π-fach vergrößerten) reziproken Gitter stehen nahezu senkrecht auf $\mathfrak{n}$, ihre Normalkomponenten h^n sind also klein gegen $|\mathfrak{h}|$. Außerdem müssen solche Einfallsrichtungen ausgeschlossen werden, für die mehr als zwei Strahlen stark gekoppelt sind (vgl. I). Unter diesen Voraussetzungen läßt sich aus der Ausbreitungsfläche die Streifenstruktur eines ganzen Reflexes auf einmal qualitativ ermitteln. Neben ihrer Einfachheit und Anschaulichkeit ist das ein weiterer Vorzug, den die Methode der Ausbreitungsfläche gegenüber der Rechnung (die allerdings quantitativ arbeitet) besitzt. In I und II wurde ja die an sich mögliche geschlossene Behandlung des N-Strahlproblems wegen der zu erwartenden formalen Schwierigkeiten nicht durchgeführt; die in II angegebenen Endformeln gelten immer nur für bestimmte Bereiche eines Flecks.

§ 1. Der Aufbau der Ausbreitungsfläche des N-Strahlproblems

In „nullter Näherung" besteht die Ausbreitungsfläche aus Kugeln vom Radius

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[E - \overline{U(\mathfrak{r})}]} \qquad (1)$$

[1] E. Fues u. E. H. Wagner, Z. Naturforschg. **6 a**, 1, 79 [1951], im folgenden als I und II zitiert.
[2] E. Fues, Ann. Physik (5) **36**, 209 [1939].
[3] E. Fues, Ann. Physik (5) **43**, 538 [1943].

schreiben. Wir erhalten also

$$\bar{f}(\Gamma_{xb}) = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int \varrho(-k_{\parallel} k'') \frac{k_4}{|k_4|} e^{i k_{\parallel}(x''-b'')} \, \mathrm{d}^4 k$$

und (Z. 15)

$$D(\Box)\,\bar{f}(\Gamma_{xb}) = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int \varrho(-k_{\parallel} k'') D(-k_{\parallel} k'') \frac{k_4}{|k_4|} e^{i k_{\parallel}(x''-b'')} \, \mathrm{d}^4 k \,. \quad \text{(Z. 16)}$$

Nun ist gemäß (22) [vgl. auch das oben nach Gl. (39) Gesagte] $\varrho(\eta) \equiv 0$ für $\eta < 0$ zu setzen. Ferner ist $D(-k^2)$ nach (20) und (30) bisher nur für $k^2 > 0$ definiert. Verlangen wir also $D(-k^2) \equiv 0$ für $k^2 < 0$, so folgt $\varrho(-k_{\parallel} k'') D(-k_{\parallel} k'') = 0$ und somit $D(\Box)\,\bar{f}(\Gamma_{xb}) \equiv 0$, d. h. $\bar{f}(\Gamma_{xb})$ genügt der homogenen Gleichung, q. e. d. Die Forderung $D(-k^2) \equiv 0$ für $k^2 < 0$ läßt sich wie folgt begründen: $D(-k^2)$ von Gl. (38) verschwindet für $k^2 = -\eta_\nu$. Gehen wir von dem diskreten Spektrum der η_ν zu einem kontinuierlichen über, so muß $D(-k^2)$ für alle negativen k^2 verschwinden.

Herrn M. Danos, Heidelberg, danke ich in diesem Zusammenhang für anregende und klärende Diskussionen.

Zur Streifenstruktur der Kossel-Möllenstedtschen Elektroneninterferenzen mit konvergentem Bündel III

Von E. H. Wagner

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 133—139 [1951]; eingegangen am 11. Januar 1951)

In zwei vorangehenden Arbeiten[1] wurde gezeigt, unter welchen Voraussetzungen sich ein allgemeines N-Strahlproblem der Elektroneninterferenzen in Zwei- und Dreistrahlprobleme zerlegen läßt (I); der Verlauf der Interferenzstreifen im Dreistrahlfall wurde berechnet (II). In dieser Mitteilung soll erläutert werden, wie sich der Interferenzstreifenverlauf auf den Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen bei Mehrstrahlproblemen qualitativ ohne jede Rechnung einem einfachen Modell der Fuessschen Ausbreitungsfläche entnehmen läßt. Aufbau, Darstellung und Handhabung dieses Modells werden allgemein beschrieben (§ 1 und § 2). Als Anwendungsbeispiel wird in § 3 die Streifenstruktur der Glimmerreflexe 060, 331 usw. ermittelt.

Die Vorstellung der Ausbreitungsfläche der Elektronenwellen im Kristallgitter wurde von Fues zur anschaulichen Zusammenfassung der Ergebnisse der dynamischen Theorie herangezogen[2] und zur Orientierung bei der Durchführung der Rechnungen benutzt[3]. Hiernach läßt sich das Streifensystem des Zweistrahlfalls konstruktiv aus der Ausbreitungsfläche gewinnen.

Die im folgenden gegebene Darstellung der Fuesschen Ausbreitungsfläche entspricht den Rechnungen in I und II und enthält damit auch die dort angegebenen Voraussetzungen: Beschränkung auf den Laue-Fall, d. h. auf solche Einstrahl- und Reflexionsrichtungen, die nur um einige Grad von der Kristallnormalen $\mathfrak{n}$ abweichen. Die zur Reflexion kommenden Netzebenen sind dann nahezu parallel zu $\mathfrak{n}$, die zugeordneten Vektoren $\mathfrak{h}$ im (2π-fach vergrößerten) reziproken Gitter stehen nahezu senkrecht auf $\mathfrak{n}$, ihre Normalkomponenten h^n sind also klein gegen $|\mathfrak{h}|$. Außerdem müssen solche Einfallsrichtungen ausgeschlossen werden, für die mehr als zwei Strahlen stark gekoppelt sind (vgl. I). Unter diesen Voraussetzungen läßt sich aus der Ausbreitungsfläche die Streifenstruktur eines ganzen Reflexes auf einmal qualitativ ermitteln. Neben ihrer Einfachheit und Anschaulichkeit ist das ein weiterer Vorzug, den die Methode der Ausbreitungsfläche gegenüber der Rechnung (die allerdings quantitativ arbeitet) besitzt. In I und II wurde ja die an sich mögliche geschlossene Behandlung des N-Strahlproblems wegen der zu erwartenden formalen Schwierigkeiten nicht durchgeführt; die in II angegebenen Endformeln gelten immer nur für bestimmte Bereiche eines Flecks.

§ 1. Der Aufbau der Ausbreitungsfläche des N-Strahlproblems

In „nullter Näherung" besteht die Ausbreitungsfläche aus Kugeln vom Radius

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\,[E - \overline{U(\mathfrak{r})}]} \qquad (1)$$

[1] E. Fues u. E. H. Wagner, Z. Naturforschg. **6 a**, 1, 79 [1951], im folgenden als I und II zitiert.
[2] E. Fues, Ann. Physik (5) **36**, 209 [1939].
[3] E. Fues, Ann. Physik (5) **43**, 538 [1943].

(m Masse, E Energie eines Elektrons; $\hbar$ Plancksche Konstante, $\overline{U(\mathfrak{r})}$ = Mittelwert der potentiellen Energie des Elektrons im Kristall) um jeden Gitterpunkt des 2π-fach vergrößerten und mit dem Realgitter fest verbunden zu denkenden reziproken Gitters, die nach ihrem Mittelpunkt $-\mathfrak{h}$ mit $K_\mathfrak{h}$ bezeichnet werden sollen (Abb. 1). Diese Kugeln können wegen der

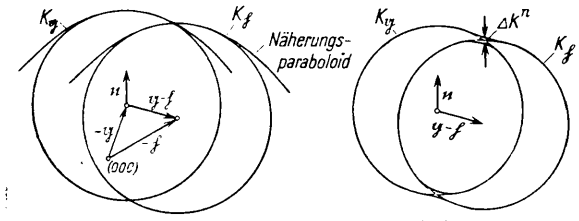


Abb. 1

Abb. 2

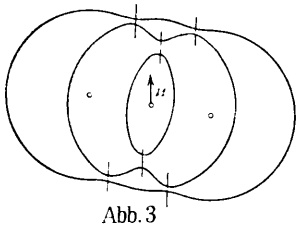


Abb. 3

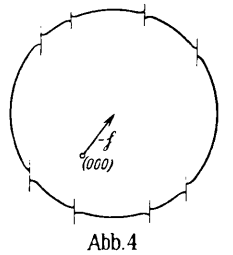


Abb. 4

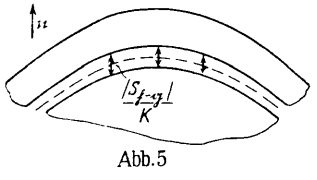


Abb. 5

Abb. 1. Nullte Näherung: Ausbreitungskugeln und Näherungsparaboloide.

Abb. 2. 1. Näherung: Durchdringungskanten abgerundet.

Abb. 3. Zerschneiden der Ausbreitungsfläche in einzelne Funktionszweige.

Abb. 4. Ein solcher Funktionszweig $F_\mathfrak{h}$.

Abb. 5. Entstehung von $F_\mathfrak{h}$ aus dem Paraboloid $K_\mathfrak{h}$.

Beschränkung auf den Laue-Fall durch Rotationsparaboloide $K_\mathfrak{h}$ ersetzt werden, deren Achsen parallel zur Kristallnormalen $\mathfrak{n}$ sind. Das Verhältnis der Mittelpunktsabstände zum Radius der Kugeln ist für schnelle Elektronen (einige 10^4 eV) von der Größenordnung 10^{-2} (vgl. I); für eine übersichtliche zeichnerische Darstellung muß es jedoch wesentlich größer gewählt werden.

In erster Näherung werden die Durchdringungskanten aller Kugeln so abgerundet (Abb. 2), daß sich die entstehenden Schalen der Ausbreitungsfläche nicht mehr durchdringen. Der Abstand der beiden Schalen, längs der Durchdringungskante von $K_\mathfrak{g}$ und $K_\mathfrak{h}$ in Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ gemessen, ist

$$\Delta k^{\mathfrak{n}}_{\mathrm{Min}} = \frac{|S_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}|}{K} . \qquad (2)$$

Zweckmäßig betrachtet man jedoch nicht diese stetig zusammenhängenden Schalen als Bauelemente der Ausbreitungsfläche, sondern die „deformierten Ausbreitungskugeln" in folgendem Sinn: Wir denken uns die beiden aus der Durchdringungskante von $K_\mathfrak{g}$ und $K_\mathfrak{h}$ hervorgegangenen Schalen längs der Durchdringungskante und parallel zur Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ auseinandergeschnitten (Abb. 3). Dann kann man sich die erste Näherung der Ausbreitungsfläche so aus der nullten entstanden denken, daß man jede Kugel $K_\mathfrak{h}$ längs ihren Durchdringungskanten mit allen übrigen Kugeln $K_\mathfrak{g}$ aufschneidet und die Schnittkanten in dem aus Abb. 3 hervorgehenden Sinn aufbiegt. Mit der Bezeichnung *„Funktionszweig $F_\mathfrak{h}$ der Ausbreitungsfläche"* sollen nun alle die so aus der Kugel $K_\mathfrak{h}$ entstandenen, untereinander nicht zusammenhängenden Flächenstücke zusammengefaßt werden (Abb. 4). Da alle Schnittkurven von Rotationsparaboloiden mit achsenparallelen Ebenen kongruente Parabeln sind, ist auch die Schnittkurve zweier Näherungsparaboloide eine solche Parabel. Eine solche Schnittparabel zweier Näherungsparaboloide $K_\mathfrak{h}$ und $K_\mathfrak{g}$ wird nun beim „Aufbiegen" einfach um $|S_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}|/2k$ ohne Deformation verschoben, und zwar in $(+\mathfrak{n})$-Richtung bei der näher an der Paraboloidachse liegenden Schnittkante, und in $(-\mathfrak{n})$-Richtung bei der andern (Abb. 5). Das „verbogene Paraboloid" liefert dann mit solchen Ebenen, die zu $\mathfrak{n}$ und zur Schnittkante parallel sind, immer noch die genannten Parabeln als Schnittkurven.

Dieses Verfahren versagt natürlich in der Umgebung der Punkte, in denen sich drei und mehr Kugeln durchdringen. Diese Bereiche entsprechen aber einer starken Kopplung von mehr als zwei Strahlen, die wir von vornherein ausgeschlossen haben.

§ 2. Entstehung und Streifenstruktur der Interferenzflecke

An der Ausbreitungsfläche lassen sich nun in bekannter Weise (vgl. I und Fues[2]) die Ausbreitungsrichtungen der einzelnen ebenen Wellen im Kristall konstruieren, indem man die Tangentialkomponenten $\mathfrak{k}^{e,t}$ des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}^e$ der einfallenden Welle auf die N Funktionszweige $F_\mathfrak{h}$ „herunterlotet". Bezeichnet man den vom Gitterpunkt $-\mathfrak{h}$ ausgehenden

und im Durchstoßpunkt des Lots mit dem Funktionszweig $F_\mathfrak{g}$ endigenden Vektor mit $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{g}}$, dann entsteht der Strahl $\mathfrak{h}$ durch Interferenz der ebenen Wellen mit den Ausbreitungsrichtungen $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{g}}(\mathfrak{g} = 1 \ldots N)$.

Die Rechnung hat jedoch gezeigt (II), daß im Fleck $\mathfrak{h}$ der Streifenverlauf im großen und ganzen nur durch die Interferenz der zwei ebenen Wellen $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}1}$ und $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}}$ bestimmt ist. (Der Index 1 steht für den Ursprung des reziproken Gitters.) Beim Zweistrahl-

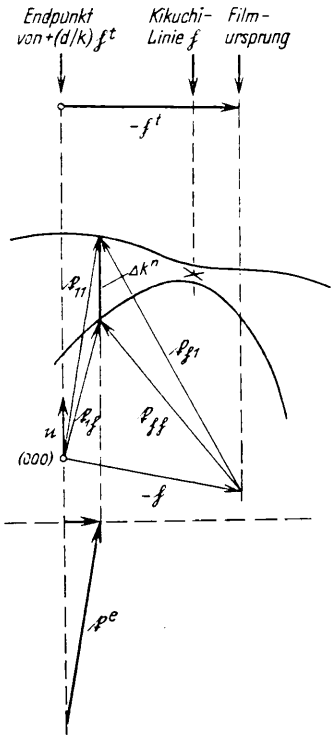


Abb. 6. Zweistrahlfall, Konstruktion der Ausbreitungsrichtungen.

fall (Primärstrahl 1 und ein Sekundärstrahl $\mathfrak{h}$, Abb. 6) ist diese Aussage trivial. Das Verständnis des Folgenden wird jedoch erleichtert, wenn man sich zunächst die Verhältnisse in diesem Fall genauer überlegt. Da sich die beiden Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}1}$ und $\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}}$ nur in ihren Normalkomponenten unterscheiden, erhält man mittlere Ausbreitungsrichtungen $(1/2) \cdot (\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}} + \mathfrak{f}_{\mathfrak{h}1})$ mit konstanter Gangdifferenz

$$(1/2)\, \Delta k^{\mathfrak{n}} = (1/2)\, |\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}} - \mathfrak{f}_{\mathfrak{h}1}| \qquad (3)$$

dort, wo die Differenz der Normalkomponenten, d. h. der Abstand $\Delta k^{\mathfrak{n}}$ der Flächen F_1 und $F_\mathfrak{h}$ in $\mathfrak{n}$-Richtung gemessen, konstant ist. Für

$$(1/2)\, \Delta k^{\mathfrak{n}} = m\, \pi / D \qquad (4)$$

(m ganzzahlig, D Kristalldicke) erhält man in den zugehörigen mittleren Ausbreitungsrichtungen gerade Auslöschung, für beliebiges $\Delta k^{\mathfrak{n}}$ konstante Intensität. Schneidet man nun F_1 und $F_\mathfrak{h}$ mit Ebenen, die der Durchdringungskante und der Achsenrichtung parallel sind, so erhält man nach § 1 zwei kongruente Parabeln, die nur in der $\mathfrak{n}$-Richtung um $\Delta k^{\mathfrak{n}}$ gegeneinander verschoben sind. Abb. 5 zeigt einen solchen Schnitt längs der Durchdringungskante; in Abb. 6 verlaufen diese Schnittebenen senkrecht zur Zeichenebene und parallel zu $\mathfrak{n}$. Zu solchen Schnittebenen gehören also mittlere Ausbreitungsrichtungen konstanter Intensität.

Beim Laue-Fall können nun die Tangential-(t)-Komponenten aller Vektoren im $\mathfrak{f}$-Raum des reziproken Gitters als Vektoren $(d/k)\,\mathfrak{f}^{\mathfrak{t}}$ bzw. $(d/k)\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ in der Filmebene aufgefaßt werden (d Filmabstand, vgl. I und II).

Der Vektor $-\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ in Abb. 6 entspricht also bis auf den Maßstabsfaktor (d/k) der Filmebene, die senkrecht zu $\mathfrak{n}$ steht. Da der Fleck $\mathfrak{h}$ durch den vom Filmursprung (Durchstoßpunkt der Normalen $\mathfrak{n}$) aus abgetragenen Vektor $(d/k)\,\mathfrak{f}_{\mathfrak{h}}{}^{\mathfrak{t}} = (d/k)\,(\mathfrak{f}^{\mathfrak{t}} + \mathfrak{h}^{\mathfrak{t}})$, d. h. also durch den vom Endpunkt von $(d/k)\,\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ aus abgetragenen Vektor $(d/k)\,\mathfrak{f}^{\mathfrak{t}}$ beschrieben wird, ist der Ursprung der Filmebene im Endpunkt des Vektors $-\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ der Abb. 6 zu denken. Die Durchdringungskante der Paraboloide K_1 und $K_\mathfrak{h}$ projiziert sich in die Filmebene als Gerade senkrecht zu $(d/k)\,\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$; sie fällt mit der Kikuchi-Linie $\mathfrak{h}$ zusammen. Nach Abb. 6 ist diese Projektion um $\sqrt{k^2 - (|\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}|/2)^2}\; h^{\mathfrak{n}}/|\mathfrak{h}| \approx k\,(h^{\mathfrak{n}}/|\mathfrak{h}|)$ in Richtung $-\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ gegen das Mittellot auf $-\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ verschoben; die Kikuchi-Linie hat also vom Mittellot des Vektors $(d/k)\,\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$ in der Filmebene den Abstand $-d\,(h^{\mathfrak{n}}/|\mathfrak{h}|)$ in $+(d/k)\,\mathfrak{h}^{\mathfrak{t}}$-Richtung gemessen. Die Richtungen konstanter Intensität entsprechen nach obigem Parallelgeraden zur Kikuchi-Linie in der Filmebene; die Intensität beim Zweistrahlfall hängt nur vom Abstand von der Kikuchi-Linie ab. Die Interferenzstreifen werden mit der Näherung äquidistant, mit der die Schnittkurven der Ausbreitungsfläche mit Ebenen senkrecht zur Durchdringungskante durch Parabeln angenähert werden können.

Beim *Dreistrahlfall* (Primärstrahl 1 und zwei Sekundärstrahlen $\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{g}$) soll der Verlauf der Interferenzkurven im Fleck $\mathfrak{h}$ ermittelt werden, wenn gleichzeitig im angestrahlten Gebiet der Ausbreitungsfläche der Strahl $\mathfrak{h}$ entweder stark mit dem Primärstrahl 1 (Doppelanregung) oder stark mit dem Strahl $\mathfrak{g}$ (Umweg-

anregung) gekoppelt ist. Der Interferenzstreifenverlauf ist wieder durch die mittleren Ausbreitungsrichtungen konstanten Abstands Δk^n zwischen den beiden Funktionszweigen F_1 und $F_\mathfrak{h}$ bestimmt. Allerdings sind jetzt bei F_1 bzw. $F_\mathfrak{h}$ auch noch die Durchdringungskanten $\{K_1 K_\mathfrak{g}\}$ bzw. $\{K_\mathfrak{h} K_\mathfrak{g}\}$ auseinandergeschnitten und aufgebogen. Man kann sich darauf beschränken, von der Ausbreitungsfläche und allen Vektoren nur eine Projektion auf eine Ebene senkrecht $\mathfrak{n}$ aufzuzeichnen; diese Darstellung entspricht nach den Erörterungen des vorhergehenden Abschnitts unmittelbar dem Interferenzbild in der Filmebene. Abb. 7a zeigt die Ausbreitungsfläche des Dreistrahlproblems in dieser Darstellung. Die Lage der drei Durchdringungskanten bestimmt sich wie beim Zweistrahlfall durch ihren Abstand $k(f^n/|\mathfrak{f}|)$ gegen das Mittellot des Vektors $-\mathfrak{f}^t$; der Kreis um ihren gemeinsamen Schnittpunkt soll das Gebiet starker Kopplung aller drei Strahlen angeben, das wir von unserer Betrachtung ausschließen müssen. Die Durchdringungskanten $\{K_1 K_\mathfrak{g}\}$ und $\{K_\mathfrak{h} K_\mathfrak{g}\}$ erscheinen auf den Aufnahmen meist ebenfalls als Kikuchi-Linien, doch ist deren Indizierung nicht mehr so einfach wie bei $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$. In Abb. 7b und 7c sind die beiden Funktionszweige F_1 und $F_\mathfrak{h}$ einzeln gezeichnet; bei F_1 wurde die Aufbiegung in $(+\mathfrak{n})$-Richtung durch kurze, die Aufbiegung in $(-\mathfrak{n})$-Richtung durch lange Striche längs der Schnittkante angedeutet, bei $F_\mathfrak{h}$ dieselbe durch ebensolche Doppelstriche (diese Symbolik soll im folgenden beibehalten werden). In Abb. 7d sind beide Funktionszweige wieder zu unserem vereinfachten Modell der Ausbreitungsfläche des Dreistrahlproblems zusammengezeichnet, sie gehen längs der Durchdringung $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ stetig ineinander über (strichpunktiert).

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Interferenzstreifen in einiger Entfernung von den beiden neu hinzugekommenen Verbiegungen wieder wie beim Zweistrahlproblem parallel zur Kante $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ verlaufen müssen. In welcher Richtung sie sich bei Annäherung an eine Durchdringungskante verbiegen, kann man sich leicht im einzelnen überlegen: Wird der Abstand zwischen F_1 und $F_\mathfrak{h}$ beim Aufbiegen der Schnittkante vergrößert, so laufen die Streifen auf $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ zu, im anderen Fall laufen sie von $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ weg. Daraus folgt:

1. daß sich die Streifen auf der in $(+\mathfrak{n})$-Richtung aufgebogenen Seite einer Durchdringungskante umgekehrt verbiegen wie auf der in $(-\mathfrak{n})$-Richtung aufgebogenen Seite;

2. Doppelanregung (d. h. Aufbiegung von K_1) ergibt den umgekehrten Verbiegungssinn wie Umweganregung (d. h. Aufbiegung von $K_\mathfrak{h}$) auf derselben Seite von $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$;

3. längs einer bestimmten Schnittkante $\mp\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ verbiegen sie sich auf beiden Seiten von $\{K_1 K_\mathfrak{h}\}$ im selben absoluten Sinn.

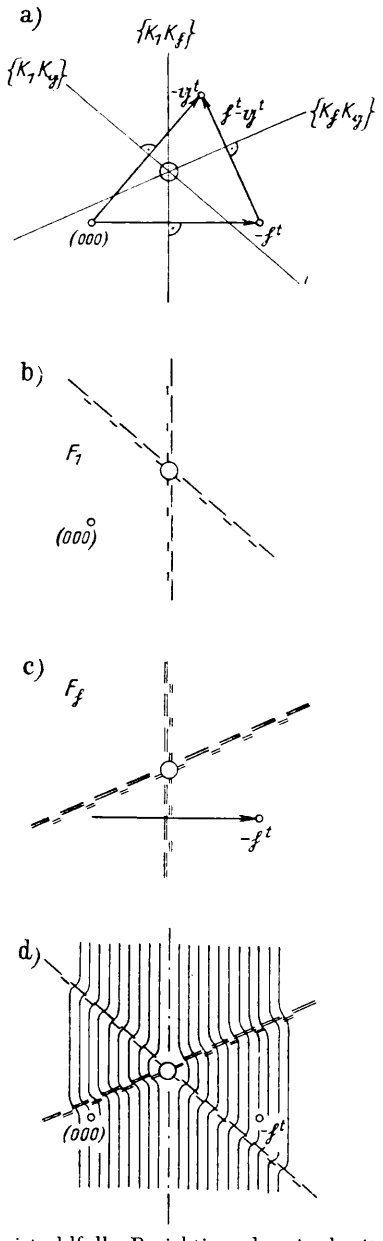


Abb. 7. Dreistrahlfall: Projektion der Ausbreitungsfläche auf eine dem Film parallele Ebene (a), Funktionszweige F_1 (b) und $F_\mathfrak{h}$ (c) und qualitativer Streifenverlauf (d).

In Abb. 7d ist das sich ergebende Streifensystem des Flecks $\mathfrak{h}$ qualitativ eingezeichnet; für das Ausmaß der Verbiegungen sind nach Gl. (2) die Strukturamplituden $|S_\mathfrak{g}|$ bzw. $|S_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}|$ maßgebend.

Das nach dieser Methode gezeichnete Interferenzstreifensystem müßte im allgemeinen an den Durchdringungskanten Sprungstellen aufweisen. Das Ergebnis der Rechnung in (II) zeigt jedoch in Übereinstimmung mit den Experimenten, daß sich jeder Streifen beim Durchtritt durch Kikuchi-Linien stetig, evtl. in einem Streifen von höherer oder niedrigerer Ordnung, fortsetzt. Diese stetige Fortsetzung beruht auf der Mitwirkung der ebenen Welle $\mathfrak{k}_{\mathfrak{b}\mathfrak{g}}$, die im Bereich der Durchdringungen $\{K_1 K_\mathfrak{g}\}$ und $\{K_\mathfrak{b} K_\mathfrak{g}\}$ von gleicher Größenordnung wie die beiden berücksichtigten ist, hier aber vernachlässigt wurde. Während das Ergebnis der Ausbreitungsfläche eine mit wachsendem $|S_\mathfrak{g}|$ bzw. $|S_{\mathfrak{g}-\mathfrak{b}}|$ gleichmäßig wachsende Streifenverbiegung wäre, erfolgt nach den Ergebnissen von II bei gewissen kritischen Werten der Konstanten $c_\mathfrak{g} = (D/2k)|S_\mathfrak{g}|$ bzw. $c_{\mathfrak{g}-\mathfrak{b}} = (D/2k)|S_{\mathfrak{g}-\mathfrak{b}}|$ eine sprunghafte Zunahme der Streifenverbiegung um einen ganzen Streifenabstand. Man kann daher aus der Ausbreitungsfläche ohne Bezugnahme auf die Rechnung nur auf die Richtung, nicht aber auf die Stärke einer zu erwartenden Streifenverbiegung schließen.

Die Behandlung des *N-Strahlproblems* bietet nach der ausführlichen Erörterung des Dreistrahlfalls keinerlei Schwierigkeiten mehr. Man hat nur die Interferenzkurven in eine der Abb. 7 d entsprechende Darstellung der beiden Funktionszweige F_1 und $F_\mathfrak{b}$ einzuzeichnen, wobei F_1 und $F_\mathfrak{b}$ jetzt längs $(N-1)$ Durchdringungskanten aufgebogen sind.

§ 3. Anwendung: Ein 19-Strahlproblem bei Glimmer

Die Kossel-Möllenstedtschen Aufnahmen wurden aus experimentellen Gründen vorwiegend an Glimmer durchgeführt[4–6]. Glimmer hat ein pseudotrigonales Gitter, für unsere qualitative Darstellung kann jedoch trigonale Gittersymmetrie angenommen werden. Auf allen in den genannten Arbeiten von Kossel und Möllenstedt veröffentlichten Aufnahmen springen die Reflexe 060, 331, $33\bar{1}$ usw. besonders in die Augen. Einmal zeigen sie im ganzen Umriß der Primärstrahlblende merkliche Intensität und lassen daher eine große Zahl von Interferenzstreifen gut erkennen; zum andern zeigen sie fast stets mehrere Streifenverbiegungen. Sie sind bei Annahme trigonaler Symmetrie alle gleichwertig, wir wollen sie zusammenfassend als „große Reflexe" bezeichnen. Die zugehörigen Strukturamplituden $S_\mathfrak{g}$ sind die größten, die im Glimmergitter auftreten. (Nach MacGillavry[7] ist für Muskovit $|S_{060}| = 2{,}1$ eV, $|S_{331}| = 2{,}4$ eV). Wenn man die Struktur der großen Reflexe bestimmen will, muß man in der Ausbreitungsfläche nullter

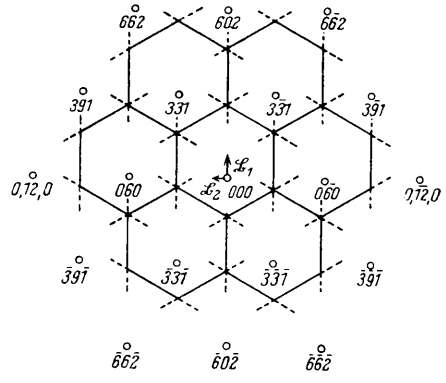


Abb. 8

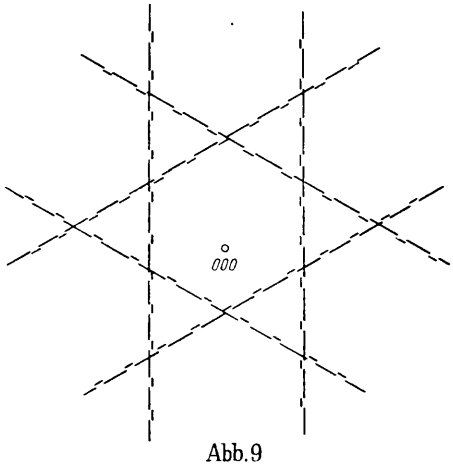


Abb. 9

Abb. 8. Vereinfachtes Modell der Ausbreitungsfläche.
Abb. 9. Funktionszweig F_1 bei Glimmer.

Näherung jedenfalls die Primärkugel und die Kugeln um die den großen Reflexen zugeordneten Gitterpunkte berücksichtigen. Die Strukturamplituden $S_\mathfrak{g}$ sind für die Aufbiegung der Durchdringungen der g-Kugeln mit der Primärkugel maßgebend. Wenn man alle diese Durchdringungen berücksichtigt, hat man die größten Abweichungen des Funktionszweiges F_1 von der Kugelgestalt vollständig ermittelt. Wegen der Periodizität der Ausbreitungsfläche im reziproken Gitter sind die Sekundärzweige derselben gleich wie

[4] W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **36**, 113 [1939].
[5] W. Kossel, Ann. Physik (5) **40**, 17 [1941].
[6] G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **40**, 39 [1941].
[7] C. H. MacGillavry, Physica **7**, 329 [1940].

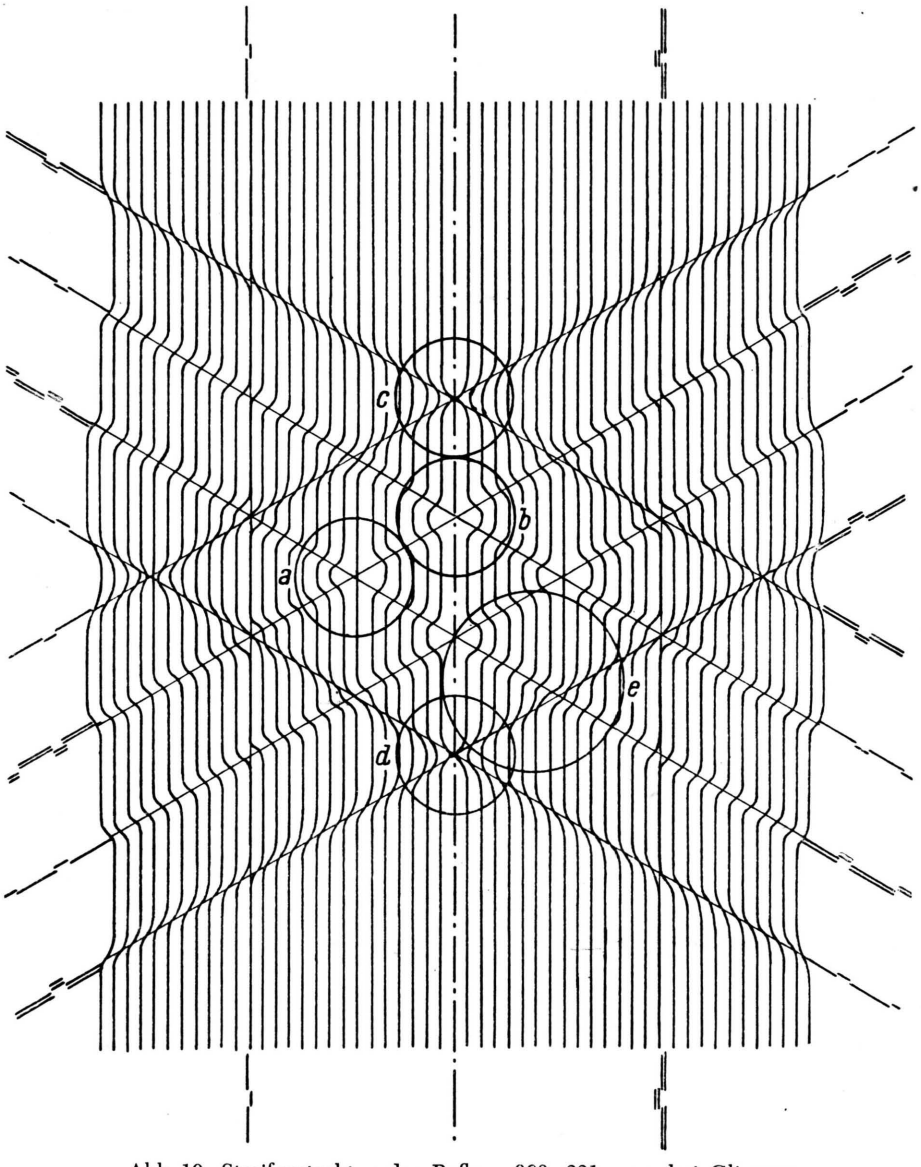


Abb. 10. Streifenstruktur der Reflexe 060, 331 usw. bei Glimmer.

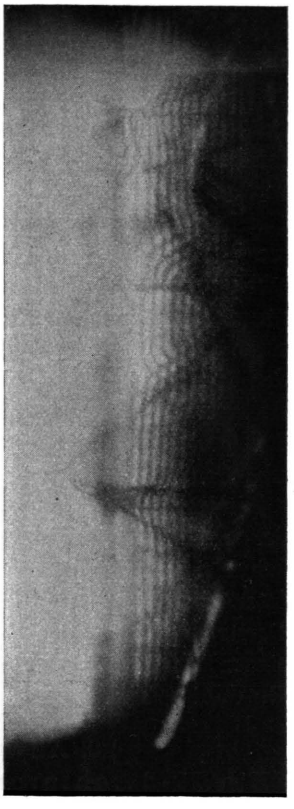


Abb. 11. Schwenkstrahlaufnahme des Reflexes 331.

F_1. Das bedeutet, daß die 19 Strahlen berücksichtigt werden müssen, die den in Abb. 8 eingezeichneten Gitterpunkten zugeordnet sind, damit man die größten Abweichungen der Sekundärzweige F_g von der Kugelgestalt vollständig erfaßt. Die Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ zeigt in Abb. 8 und den folgenden auf den Beschauer zu; damit entspricht das zu erwartende Interferenzbild ohne Seitenverkehrung einem photographischen Positiv. Von allen Durchdringungskanten sind nur die angedeutet, die nach dem Bisherigen für die Untersuchung der g-Reflexe wesentlich sind. Ihre Lage ist für die den Vektoren (060) und $(0\bar{6}0)$ zugeordneten wegen $h^{\mathfrak{n}}_{060} = 0$ von der Elektronenenergie unabhängig; für die andern ist trotz der kleinen Normalkomponenten $(h^{\mathfrak{n}}_{331}/|\mathfrak{h}_{331}| = 0{,}006$ nach von Laue[8] ihre Abweichung vom Mittellot merklich (bei einer zugrundegelegten Elektronenenergie von 60 keV).

Die vereinfachte Ausbreitungsfläche der Abb. 8 ist nun tatsächlich schon in der Lage, alle bisher beobachteten Streifenverbiegungen in den großen Reflexen zu erklären. Die durch kleinere Strukturamplituden

[8] M. von Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 326.

hervorgerufenen Verbiegungen der Ausbreitungsfläche können nach den Ergebnissen von II keine Streifenverbiegungen erzeugen, die asymptotisch mindestens einen Streifenabstand ausmachen, solange die hierfür maßgebende Konstante $c_{\mathfrak{f}}$ nicht den ersten kritischen Wert überschritten hat. Bei den üblichen Elektronenenergien und Kristalldicken scheinen die übrigen $c_{\mathfrak{f}}$-Werte des Glimmergitters unter diesen Grenzen zu liegen. In Abb. 9 ist der Funktionszweig F_1 nochmal mit der in Abb. 7 benutzten Markierung der Aufbiegungsrichtungen getrennt herausgezeichnet; ein Sekundärzweig würde daraus entstehen, wenn man einfach alle Striche durch Doppelstriche ersetzt. Zeichnet man den Primärzweig F_1 mit einem Sekundärzweig $F_{\mathfrak{g}}$ zusammen, so läßt sich wie beim Dreistrahlfall in einfachster Weise das zu erwartende Interferenzstreifensystem einzeichnen (Abb. 10). Das Streifensystem wurde der Einfachheit halber äquidistant und bis zu den Durchdringungen höherer Ordnung durchgezeichnet unter der Annahme, daß die Verbiegung einen Streifenabstand ausmacht. Eine Abschätzung zeigt (s. I und II), daß der Durchmesser der Durchdringungen höherer Ordnung von gleicher Größenordnung wie der Streifenabstand ist.

Abb. 10 entspricht dem Interferenzstreifensystem eines g-Reflexes mit sehr großem rechteckigem Querschnitt des Primärbündels. Die experimentell herstellbaren Aufnahmen geben im allgemeinen nur Ausschnitte aus diesem Streifensystem. Abb. 11 daneben zeigt zum Vergleich eine sogenannte Schwenkstrahlaufnahme, die einer Hälfte der Abb. 10 entspricht[9]. Die Kreise grenzen das angestrahlte Gebiet der Ausbreitungsfläche für eine Reihe von früheren Aufnahmen ab:

a) Alle Reflexe der Abb. 19, 20, 21 bei Kossel und Möllenstedt[4] und der Abb. 11 bei Möllenstedt[6],
b) Reflex $3\bar{3}1$ der Abb. 24 bei Kossel[5],
c) Reflex $3\bar{3}1$ der Abb. 15 bei Kossel und Möllenstedt[4], und der Abb. 6, 7, 8 bei Möllenstedt[6].
d) Reflex $\bar{3}3\bar{1}$ der Abb. 15 bei Möllenstedt[6],
e) Reflex $\bar{3}3\bar{1}$ der Abb. 16 bei Möllenstedt[6].

Man erkennt, daß die Abb. 10 eine ganze Reihe von Aufnahmen zu erklären in der Lage ist.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Fues, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für eine Anzahl von fruchtbaren Diskussionen während ihrer Entstehung.

[9] Für die Überlassung dieser bisher noch nicht veröffentlichten Aufnahme bin ich Frau Dr. Menzel-Tübingen, zu Dank verpflichtet. Zur Technik der Schwenkstrahlaufnahmen siehe die demnächst in den Ann. d. Physik erscheinende Arbeit von Frau Dr. Menzel.

Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen I

Umwandlungen I. Ordnung

Von Arnold Münster

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 139—151 [1951]; eingegangen am 13. Januar 1951)

Es wird gezeigt, daß das statistische Analogon einer Umwandlung I. Ordnung darin besteht, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate einer Großen Gesamtheit sehr groß werden. Die Aussagen der Thermodynamik über heterogene Gleichgewichte werden rein statistisch abgeleitet, ebenso die allgemeine thermodynamische Stabilitätsbedingung für Systeme von konstanter Temperatur und konstantem Volumen. Darüber hinaus ergeben sich weitere Folgerungen: Umwandlungen I. Ordnung lassen sich streng nur asymptotisch für unendlich große Systeme definieren; sie können nur in kooperativen Systemen auftreten, dagegen im besonderen nicht in Systemen, deren potentielle Energie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist. Für jede Umwandlung I. Ordnung muß ein kritischer Punkt existieren. Anomale Umwandlungen I. Ordnung können nicht auftreten. Im Anhang wird die Kondensationstheorie von Mayer-Born-Fuchs unter dem Gesichtspunkt der allgemeinen Theorie ausführlich diskutiert.

Bei der üblichen statistischen Behandlung der Phasenumwandlungen wird entweder die Existenz zweier Phasen bereits vorausgesetzt und die statistische Betrachtung auf dieser Grundlage durchgeführt (vgl. z. B. die Ableitung der Dampfdruckformel[1]) oder aber die statistische Theorie liefert ein instabiles Gebiet in der Art van der Waalsschen Isothermen, welches dann unter Benutzung der Maxwellschen

[1] R. H. Fowler u. E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1949.

hervorgerufenen Verbiegungen der Ausbreitungsfläche können nach den Ergebnissen von II keine Streifenverbiegungen erzeugen, die asymptotisch mindestens einen Streifenabstand ausmachen, solange die hierfür maßgebende Konstante $c_{\mathfrak{f}}$ nicht den ersten kritischen Wert überschritten hat. Bei den üblichen Elektronenenergien und Kristalldicken scheinen die übrigen $c_{\mathfrak{f}}$-Werte des Glimmergitters unter diesen Grenzen zu liegen. In Abb. 9 ist der Funktionszweig F_1 nochmal mit der in Abb. 7 benutzten Markierung der Aufbiegungsrichtungen getrennt herausgezeichnet; ein Sekundärzweig würde daraus entstehen, wenn man einfach alle Striche durch Doppelstriche ersetzt. Zeichnet man den Primärzweig F_1 mit einem Sekundärzweig $F_{\mathfrak{g}}$ zusammen, so läßt sich wie beim Dreistrahlfall in einfachster Weise das zu erwartende Interferenzstreifensystem einzeichnen (Abb. 10). Das Streifensystem wurde der Einfachheit halber äquidistant und bis zu den Durchdringungen höherer Ordnung durchgezeichnet unter der Annahme, daß die Verbiegung einen Streifenabstand ausmacht. Eine Abschätzung zeigt (s. I und II), daß der Durchmesser der Durchdringungen höherer Ordnung von gleicher Größenordnung wie der Streifenabstand ist.

Abb. 10 entspricht dem Interferenzstreifensystem eines g-Reflexes mit sehr großem rechteckigem Querschnitt des Primärbündels. Die experimentell herstellbaren Aufnahmen geben im allgemeinen nur Ausschnitte aus diesem Streifensystem. Abb. 11 daneben zeigt zum Vergleich eine sogenannte Schwenkstrahlaufnahme, die einer Hälfte der Abb. 10 entspricht[9]. Die Kreise grenzen das angestrahlte Gebiet der Ausbreitungsfläche für eine Reihe von früheren Aufnahmen ab:

a) Alle Reflexe der Abb. 19, 20, 21 bei Kossel und Möllenstedt[4] und der Abb. 11 bei Möllenstedt[6],
b) Reflex $3\bar{3}1$ der Abb. 24 bei Kossel[5],
c) Reflex $3\bar{3}1$ der Abb. 15 bei Kossel und Möllenstedt[4], und der Abb. 6, 7, 8 bei Möllenstedt[6].
d) Reflex $\bar{3}3\bar{1}$ der Abb. 15 bei Möllenstedt[6],
e) Reflex $\bar{3}3\bar{1}$ der Abb. 16 bei Möllenstedt[6].

Man erkennt, daß die Abb. 10 eine ganze Reihe von Aufnahmen zu erklären in der Lage ist.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Fues, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für eine Anzahl von fruchtbaren Diskussionen während ihrer Entstehung.

[9] Für die Überlassung dieser bisher noch nicht veröffentlichten Aufnahme bin ich Frau Dr. Menzel-Tübingen, zu Dank verpflichtet. Zur Technik der Schwenkstrahlaufnahmen siehe die demnächst in den Ann. d. Physik erscheinende Arbeit von Frau Dr. Menzel.

Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen I

Umwandlungen I. Ordnung

Von Arnold Münster

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 139—151 [1951]; eingegangen am 13. Januar 1951)

Es wird gezeigt, daß das statistische Analogon einer Umwandlung I. Ordnung darin besteht, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate einer Großen Gesamtheit sehr groß werden. Die Aussagen der Thermodynamik über heterogene Gleichgewichte werden rein statistisch abgeleitet, ebenso die allgemeine thermodynamische Stabilitätsbedingung für Systeme von konstanter Temperatur und konstantem Volumen. Darüber hinaus ergeben sich weitere Folgerungen: Umwandlungen I. Ordnung lassen sich streng nur asymptotisch für unendlich große Systeme definieren; sie können nur in kooperativen Systemen auftreten, dagegen im besonderen nicht in Systemen, deren potentielle Energie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist. Für jede Umwandlung I. Ordnung muß ein kritischer Punkt existieren. Anomale Umwandlungen I. Ordnung können nicht auftreten. Im Anhang wird die Kondensationstheorie von Mayer-Born-Fuchs unter dem Gesichtspunkt der allgemeinen Theorie ausführlich diskutiert.

Bei der üblichen statistischen Behandlung der Phasenumwandlungen wird entweder die Existenz zweier Phasen bereits vorausgesetzt und die statistische Betrachtung auf dieser Grundlage durchgeführt (vgl. z. B. die Ableitung der Dampfdruckformel[1]) oder aber die statistische Theorie liefert ein instabiles Gebiet in der Art van der Waalsschen Isothermen, welches dann unter Benutzung der Maxwellschen

[1] R. H. Fowler u. E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1949.

Regel als das heterogene Gebiet interpretiert wird (vgl. z. B. die Entmischung binärer Lösungen[1]). Das erste Verfahren ist unbefriedigend, weil es voraussetzt, was eigentlich ein Ergebnis der statistischen Theorie sein sollte. Das zweite Verfahren ist, wie besonders Mayer[2] betont hat, vom Standpunkt der statistischen Mechanik nicht korrekt. Denn der maximale Beitrag zur Verteilungsfunktion rührt stets von solchen Gebieten des Phasenraumes her, welche einem thermodynamisch stabilen Zustand entsprechen. Das erwähnte Ergebnis kann daher nun dadurch zustande kommen, daß bei der Berechnung der Verteilungsfunktion gewisse Gebiete des Phasenraumes willkürlich ausgeschlossen werden. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, für den Fall der Kondensation (zusammenfassende Darstellung mit Literaturangaben s. [2]) und der Entmischung binärer Lösungen[3,4] eine korrektere Behandlung durchzuführen. Diese liefert an Stelle des instabilen Gebietes unmittelbar die waagerechten Isothermen, die sonst mit Hilfe der Maxwellschen Regel erhalten werden. Von Born[5,6] sind diese Ergebnisse später wieder angezweifelt worden. Es konnte indessen gezeigt werden[7], daß sie sich aus den allgemeinsten Ansätzen der statistischen Mechanik begründen lassen und daher, wenn man deren Gültigkeit voraussetzt, korrekt sein müssen.

Die wesentliche Schwierigkeit einer statistischen Theorie der Phasenumwandlungen liegt offenbar darin, daß dieser Begriff der statistischen Mechanik ebenso fremd ist wie die Begriffe Temperatur und Entropie. Es wird sich daher in erster Linie darum handeln, statistische Analoga dieses Begriffes aufzufinden. Wir wollen im folgenden zeigen, daß es, ausgehend von der Theorie der Großen Gesamtheit, möglich ist, solche Analoga für Umwandlungen beliebiger Ordnung zu formulieren* und mit ihrer Hilfe nicht nur die bekannten Formeln der Thermodynamik, sondern darüber hinaus noch weitere Folgerungen abzuleiten.

1. Allgemeine statistische Beziehungen

Wir betrachten ein System σ, das mit einem (unendlich) großen Reservoir R Energie und Materie austauschen kann.** Die Zeitgesamtheit des Systems σ läßt sich dann durch eine Gibbssche Große Gesamtheit[8] darstellen. Sind insgesamt m Komponenten anwesend, so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, daß σ die Molekülzahlen $N_1, N_2, \ldots N_m$ hat und sich im Quantenzustand l mit dem Eigenwert E_l befindet[7,9]

$$P = g_l \exp\left[\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - E_l}{\Theta}\right] \equiv g_l e^H, \tag{1}$$

wo g_l der Entartungsgrad ist. Durch Summierung über alle Molekülzahlen und Quantenzustände folgt daraus

$$\sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \left\{\exp\left[\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m}{\Theta}\right] \cdot \left[\sum_l g_l \exp\left(-E_l/\Theta\right)\right]\right\} = 1, \tag{2}$$

oder

$$\exp\left(-\Omega/\Theta\right) \equiv \Xi = \sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \left\{\exp\left[\frac{\mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m}{\Theta}\right] Q\right\}. \tag{3}$$

Hier ist Ξ die Große Verteilungsfunktion und

$$Q \equiv \exp\left(-\psi/\Theta\right) = \sum_l g_l \exp\left(-E_l/\Theta\right) \tag{4}$$

die gewöhnliche Verteilungsfunktion. Von den hier auftretenden Parametern ist

$$\Theta = k\,T \tag{5}$$

das statistische Analogon der Temperatur, μ_i das statistische Analogon des chemischen Potentials, $-\bar{H}$ das statistische Analogon der Entropie, ψ das statistische Analogon der Freien Energie nach Helmholtz und $-\Omega$ das statistische Analogon des thermodynamischen Potentials PV (P = Druck, V = Volumen). Aus (3) leitet man leicht ab, daß Ω der Differentialgleichung

$$\mathrm{d}\Omega = \bar{H}\,\mathrm{d}\Theta - \bar{N}_1\,\mathrm{d}\mu_1 - \ldots - \bar{N}_m\,\mathrm{d}\mu_m - \bar{X}\,\mathrm{d}x \tag{6}$$

* Die Theorie der Umwandlungen höherer Ordnung wird in der folgenden Mitteilung entwickelt werden.

** Am einfachsten kann man sich das System σ als ein innerhalb eines abgeschlossenen Systems in Gedanken abgegrenztes Teilvolumen vorstellen.

[2] J. E. Mayer u. M. Goeppert-Mayer, Statistical Mechanics, New York 1948.
[3] K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **179**, 340 [1942].
[4] A. Münster, Z. physik. Chem., Abt. A **195**, 67 [1950].
[5] M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **190**, 455 [1947].
[6] A. E. Rodriguez, Proc. Soc. [London], Ser. A **196**, 73 [1949].
[7] A. Münster, Proc. Cambridge philos. Soc. **46**, 319 [1950].
[8] J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Collected Works Vol. II, New York 1928.
[9] R. C. Tolman, Physic. Rev. **57**, 1160 [1940].

genügt, wo x einen äußeren Parameter und

$$X = -\frac{\partial E_l}{\partial x} \tag{7}$$

die zugehörige generalisierte Kraft bezeichnet. Die Mittelwerte beziehen sich auf die kanonisch verteilte Große Gesamtheit nach Gl. (1) und sind definiert durch

$$\bar{u} = \sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \cdot \left[\sum_l u\, g_l \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - E_l}{\Theta} \right) \right]. \tag{8}$$

Im folgenden wollen wir im Interesse der begrifflichen Klarheit zunächst ausschließlich die statistischen Parameter verwenden und erst später die Beziehungen zur Thermodynamik betrachten. Für die gewöhnliche Verteilungsfunktion werden wir die halbklassische Näherung

$$\exp(-\psi/\Theta) = Q = \frac{1}{h^n \prod_{i=1}^{m} N_i!} \cdot \int \ldots \int \exp(-E/\Theta)\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n\, \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_n \tag{9}$$

(n = Zahl der Freiheitsgrade, q_i = generalisierte Koordinate, p_i = generalisierter Impuls, h = Planckssches Wirkungsquantum) benutzen. Wir nehmen also deren Voraussetzungen als gegeben an. Die Energie des Systems zerlegen wir zweckmäßig in kinetische und potentielle Energie gemäß

$$E = E_p + E_q\,. \tag{10}$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System im Konfigurationsraum die Koordinaten q_1 bis $q_1 + \mathrm{d}q_1$, ..., q_n bis $q_n + \mathrm{d}q_n$ besitzt, ohne Rücksicht auf die kinetische Energie (d. h. die Impulskoordinaten), wie schon G i b b s [8] gezeigt hat,

$$P_q\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n = \exp\left(\frac{\psi_q - E_q}{\Theta} \right) D_q^{1/2}\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n\,, \tag{11}$$

wo

$$\exp(-\psi_q/\Theta) = \int \ldots \int \exp(-E_q/\Theta)\, D_q^{1/2}\, \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n \tag{12}$$

ist und

$$D_q = \left| \frac{\partial^2 E_p}{\partial q_i\, \partial q_j} \right| \tag{13}$$

die Hessesche Determinante aus den zweiten Ableitungen der kinetischen Energie nach den generalisierten Geschwindigkeiten bezeichnet. Für das Weitere nehmen wir an, daß der äußere Parameter x konstant gehalten wird.

Führen wir die Abkürzungen

$$-\varphi = \Omega/x\,, \quad -s = \bar{H}/x\,, \quad \varrho_i = N_i/x \tag{14}$$

ein, so folgt aus (6)

$$\mathrm{d}\varphi = s\, \mathrm{d}\Theta + \bar{\varrho}_1\, \mathrm{d}\mu_1 + \ldots + \bar{\varrho}_m\, \mathrm{d}\mu_m\,, \tag{15}$$

wo

$$s = \frac{\partial \varphi}{\partial \Theta}\,, \quad \bar{\varrho}_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial \mu_1}\,, \quad \ldots, \quad \bar{\varrho}_m = \frac{\partial \varphi}{\partial \mu_m} \tag{16}$$

ist. Von diesen Größen sind, wenn x das Volumen bedeutet, die ϱ_i molekulare Dichten, s das Analogon der Entropiedichte und φ das Analogon der thermodynamischen Intensitätsgröße $P(T, \mu)$. Wir betrachten jetzt die Schwankungen der Großen Gesamtheit, und zwar zunächst die Schwankungen der Teilchenzahlen. Differentiation von (2) nach μ_i ergibt

$$\sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} + N_i \right) \cdot \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - \psi}{\Theta} \right) = 0\,. \tag{17}$$

Daraus folgt mit (8)

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} = \bar{N}_i \tag{18}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (6). Durch nochmalige Differentiation von (17) nach μ_i erhalten wir mit (18)

$$\sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \left[\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2} + \frac{(N_i - \bar{N}_i)^2}{\Theta} \right] \cdot \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - \psi}{\Theta} \right) = 0 \tag{19}$$

und daraus

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^2} = -\Theta \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu_i^2}\,. \tag{20}$$

Allgemein gilt nun

$$\Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} (N_i - \bar{N}_i)^r \exp\left(\frac{\mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - \psi}{\Theta} \right) = \sum_{N_1} \cdots \sum_{N_m} \left[N_i (N_i - \bar{N}_i)^r - r (N_i - \bar{N}_i)^{r-1} \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i} \right] \cdot \exp\left(\frac{\mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - \psi}{\Theta} \right) \tag{21}$$

oder mit (8)

$$\Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \overline{(N_i - \bar{N}_i)^r} \exp(-\Omega/\Theta) \tag{22}$$
$$= \left[\overline{N_i (N_i - \bar{N}_i)^r} - r \overline{(N_i - \bar{N}_i)^{r-1}} \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i} \right] \exp(-\Omega/\Theta).$$

Mit (18) wird daraus

$$\Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \overline{(N_i - \bar{N}_i)^r} + \overline{(N_i - \bar{N}_i)^r} \bar{N}_i \tag{23}$$
$$= \overline{N_i (N_i - \bar{N}_i)^r} - r \overline{(N_i - \bar{N}_i)^{r-1}} \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i}.$$

Berücksichtigung von

$$\overline{N_i (N_i - \bar{N}_i)^r} - \bar{N}_i \overline{(N_i - \bar{N}_i)^r} = \overline{(N_i - \bar{N}_i)^{r+1}} \tag{24}$$

ergibt schließlich die Rekursionsformel

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^{r+1}} \tag{25}$$
$$= \Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \overline{(N_i - \bar{N}_i)^r} + r \overline{(N_i - \bar{N}_i)^{r-1}} \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i}.$$

Führen wir noch den Operator

$$\mathfrak{J}_i = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \tag{26}$$

ein, so erhalten wir

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^2} = \mathfrak{J}_i \bar{N}_i, \tag{27}$$

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^3} = \mathfrak{J}_i^2 \bar{N}_i, \tag{28}$$

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^4} = \mathfrak{J}_i^3 \bar{N}_i + 3 (\mathfrak{J}_i \bar{N}_i)^2 \text{ usw.} \tag{29}$$

Die Größen $\overline{(N_i - \bar{N}_i)^r}$ wollen wir als Schwankungsgrößen, die Größen $\overline{(N_i - \bar{N}_i)^r}/\bar{N}_i^r$ als relative Schwankungsgrößen r-ter Ordnung bezeichnen.

Für die Schwankungen der Energie erhalten wir durch analoge Rechnung

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \delta \bar{E}, \tag{30}$$

$$\overline{(E - \bar{E})^3} = \delta^2 \bar{E}, \tag{31}$$

$$\overline{(E - \bar{E})^4} = \delta^3 \bar{E} + 3 (\delta \bar{E})^2 \text{ usw.}, \tag{32}$$

wo der Operator δ durch

$$\delta = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \tag{33}$$

bei konstanten μ_i/Θ definiert ist. Ferner gilt

$$\bar{E} = -\delta (\Omega/\Theta). \tag{34}$$

2. Umwandlungen I. Ordnung

Gl. (27) kann geschrieben werden

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^2}}{\bar{\varrho}_i^2} = \frac{1}{\bar{N}_i} \frac{\Theta}{\bar{\varrho}_i} \frac{\partial \bar{\varrho}_i}{\partial \mu_i}. \tag{35}$$

Daraus folgt, daß für makroskopische Systeme die relativen mittleren Schwankungsquadrate der Dichten sehr klein sind und für $\bar{N}_i \to \infty$ gegen Null gehen, wenn nicht $\partial \bar{\varrho}_i/\partial \mu_i$ von höherer Ordnung als $\bar{N}_i$ gegen Unendlich geht. Um diesen Fall näher zu untersuchen, nehmen wir im Anschluß an Gibbs[8] an, daß zwischen μ_i' und μ_i''

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^2}}{\bar{\varrho}_i^2} > \bar{N}_i^{-1/2} \tag{36}$$

ist. Dann folgt aus (35) durch Integration zwischen diesen Grenzen

$$\frac{1}{2} \Theta (\bar{N}_i''^{-1/2} - \bar{N}_i'^{-1/2}) > \mu_i' - \mu_i'' \tag{37}$$

und für $\bar{N}_i \to \infty$ asymptotisch

$$\mu_i' = \mu_i''. \tag{38}$$

Nur für singuläre Werte von μ_i kann somit $\partial \bar{\varrho}_i/\partial u_i$ von höherer Ordnung als $\bar{N}_i$ gegen Unendlich gehen. An diesen Stellen hat die Funktion $\bar{\varrho}_i(\mu_i)$ eine Unstetigkeit; das relative mittlere Schwankungsquadrat der Dichte wird beliebig groß und damit das System statistisch unbestimmt. Für endliche, aber sehr große Werte von N_i (makroskopische Systeme) erstreckt sich die Unbestimmtheit über einen kleinen Wertebereich von μ_i, der im Vergleich mit den übrigen Größen, die in der Großen Verteilungsfunktion auftreten, näherungsweise als ein einziger Wert betrachtet werden kann[7,*].

Führen wir die Energiedichte

$$\varepsilon = E/x \tag{39}$$

ein und berücksichtigen das Äquipartitionstheorem

$$\bar{E}_p = \frac{1}{2} \bar{n} \Theta, \tag{40}$$

so kann Gl. (30) geschrieben werden

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{\bar{n}} \frac{\Theta}{\bar{\varepsilon}_p} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta}. \tag{41}$$

* Dieser Sachverhalt und sein Zusammenhang mit den Umwandlungen I. Ordnung sind bereits von Gibbs (l. c. S. 203) bemerkt worden. Gibbs hat diesen Gedanken aber nicht weiterverfolgt.

Das mittlere relative Schwankungsquadrat der Energiedichte ist daher für makroskopische Systeme sehr klein und geht für $\bar{n} \to \infty$ gegen Null, wenn nicht $\partial\bar{\varepsilon}/\partial\Theta$ von höherer Ordnung als $\bar{n}$ gegen Unendlich geht. Wir nehmen an, daß zwischen Θ' und Θ''

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^{\,2}} > \bar{n}^{-1/2} \tag{42}$$

ist. Dann folgt aus (41) durch Integration zwischen diesen Grenzen, wenn wir beachten, daß $\bar{n}$ eine Funktion von Θ ist,

$$\bar{\varepsilon}' - \bar{\varepsilon}'' > \int_{\Theta''}^{\Theta'} \frac{\bar{n}^{3/2}}{4\,x}\,\mathrm{d}\Theta\,. \tag{43}$$

Für endliche Θ ist die linke Seite dieser Ungleichung stets endlich. Dieselbe kann daher für $\bar{n} \to \infty$ nur erfüllt sein, wenn

$$\Theta' = \Theta'' \tag{44}$$

ist. Das mittlere relative Schwankungsquadrat der Energiedichte kann daher nur für singuläre Werte von Θ sehr groß werden. An diesen Stellen ist

$$\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} \to \infty \tag{45}$$

und die Funktion $\bar{\varepsilon}(\Theta)$ hat eine Unstetigkeit. Das System σ ist wieder statistisch unbestimmt.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung im $(m+1)$-dimensionalen μ_i, Θ-Raume über und zeigen zunächst, daß die Unstetigkeiten der Funktionen $\bar{\varrho}_i(\mu_i)$ und $\bar{\varepsilon}(\Theta)$ jeweils zu der gleichen Stelle liegen und daß hier auch alle übrigen partiellen Ableitungen von φ unstetig sind. Da nach (34)

$$\bar{\varepsilon} = \varphi - \Theta\,\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta} \tag{46}$$

ist, können wir uns auf die Betrachtung der letzteren Größe beschränken. Halten wir φ und $\mu_2, \ldots, \mu_m$ konstant, so folgt aus (15)

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}\right)_{\mu_1,\ldots,\mu_m} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_1}\right)_{\Theta,\mu_2,\ldots,\mu_m}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\Theta}\right)_{\varphi,\mu_2,\ldots,\mu_m}. \tag{47}$$

Entsprechende Beziehungen gelten für die übrigen partiellen Ableitungen nach den μ_i. Es werden somit alle partiellen Ableitungen von φ an den gleichen Stellen unstetig*. Es existieren daher Funktionen

$$F(\Theta, \mu_1, \ldots, \mu_m) = 0\,, \tag{48}$$

welche m-dimensionale Hyperflächen darstellen, auf denen die erwähnten Unstetigkeiten liegen. Für Einkomponenten-Systeme reduzieren sich diese Hyperflächen auf Kurven in der μ, Θ-Ebene. Wir wollen diesen Fall näher betrachten. Zunächst vereinfacht sich Gl. (15) zu

$$\mathrm{d}\varphi = s\,\mathrm{d}\Theta + \bar{\varrho}\,\mathrm{d}\mu\,. \tag{15a}$$

Die Koordinaten der Unstetigkeitsstellen seien Θ^* und μ^*. Wir definieren nun

$$\lim_{\Theta \to \Theta^*} \inf\, s = s_\alpha\,, \tag{49}$$

$$\lim_{\Theta \to \Theta^*} \sup\, s = s_\beta \tag{50}$$

und

$$\lim_{\mu \to \mu^*} \sup\, \bar{\varrho} = \bar{\varrho}_\alpha\,, \tag{51}$$

$$\lim_{\mu \to \mu^*} \inf\, \bar{\varrho} = \bar{\varrho}_\beta\,. \tag{52}$$

Da φ in Θ^*, μ^* stetig ist, muß nach (15a) gelten

$$s_\alpha\,\mathrm{d}\Theta^* + \bar{\varrho}_\alpha\,\mathrm{d}\mu^* = s_\beta\,\mathrm{d}\Theta^* + \bar{\varrho}_\beta\,\mathrm{d}\mu^*\,, \tag{53}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}\mu^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{s_\alpha - s_\beta}{\bar{\varrho}_\alpha - \bar{\varrho}_\beta}\,. \tag{54}$$

Dies ist die Differentialgleichung der Kurven in der μ, Θ-Ebene, auf denen die Unstetigkeiten der partiellen Ableitungen von φ liegen.

Wir können eine analoge Betrachtung auch für die φ, Θ-Ebene durchführen. Aus (15a) folgt

$$\mathrm{d}\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\Theta}\right)_\varphi \mathrm{d}\Theta + \left(\frac{\partial\mu}{\partial\varphi}\right)_\Theta \mathrm{d}\varphi\,, \tag{55}$$

und wir haben jetzt noch zu zeigen, daß die Differentialquotienten der Gl. (55) an den gleichen Stellen unstetig sind wie die aus (15a). Es sei

$$J(x, y) = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\Theta, \varphi)} \tag{56}$$

die Jakobische Determinante für die unabhängigen Variablen Θ und φ. Dann ist

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}\right)_\mu = \frac{J(\varphi, \mu)}{J(\Theta, \mu)} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial\Theta}\right)_\varphi \Big/ \left(\frac{\partial\mu}{\partial\varphi}\right)_\Theta \tag{57}$$

* Es ist

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}\right)_{\mu/\Theta} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}\right)_\mu + \sum \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_i}\right)_{\Theta,\mu_j}\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\Theta}\right)_{\mu/\Theta}.$$

Wenn daher $(\partial\varphi/\partial\Theta)_{\mu/\Theta}$ eine Unstetigkeit hat, besitzt auch $(\partial\varphi/\partial\Theta)_\mu$ eine solche.

und

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \mu}\right)_{\Theta} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{\Theta}^{-1}. \tag{58}$$

Die Differentialquotienten aus (55) sind somit an den gleichen Stellen unstetig wie die aus (15a). Es gibt somit auch in der q, Θ-Ebene Kurven, auf denen die Unstetigkeitsstellen liegen. Durch eine der obigen analoge Überlegung erhalten wir als ihre Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}q^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}\right)_q^{\alpha} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}\right)_q^{\beta}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{\Theta}^{\alpha} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{\Theta}^{\beta}}. \tag{59}$$

Wir kehren jetzt wieder zu dem allgemeinen Fall von m Komponenten zurück. Die m-dimensionalen Hyperflächen können sich schneiden. Zu einem Punkt, der auf r Flächen liegt, gehören dann r Grenzwerte jeder der partiellen Ableitungen von q. Für jeden Satz dieser Grenzwerte muß Gl. (15) erfüllt sein. Wir haben also nach einer leichten Umformung das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} x' \,\mathrm{d}q &= \overline{H}' \,\mathrm{d}\Theta + \sum_{i=1}^{m} \overline{N}_i' \,\mathrm{d}\mu_i, \\ x'' \,\mathrm{d}q &= \overline{H}'' \,\mathrm{d}\Theta + \sum_{i=1}^{m} \overline{N}_i'' \,\mathrm{d}\mu_i, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x^{(r)} \,\mathrm{d}q &= \overline{H}^{(r)} \,\mathrm{d}\Theta + \sum_{i=1}^{m} \overline{N}_i^{(r)} \,\mathrm{d}\mu_i. \end{aligned} \tag{60}$$

Dabei haben wir gesetzt

$$\overline{\varrho}_i' = \overline{N}_i'/x', \quad s' = \overline{H}'/x', \tag{61}$$

d. h. die auf die Einheit des Parameters x reduzierten Größen sind für jede der Gl. (60) mit einem neuen Parameter x' multipliziert worden, dessen Bedeutung wir später erklären werden. Definieren wir die früher erwähnten Grenzwerte formal auch für q, Θ und die μ_i, so ist natürlich

$$\begin{gathered} \Theta' = \Theta'' \ldots = \Theta^{(r)}, \quad q' = q'' = \ldots = q^{(r)}, \\ \mu_1' = \mu_1'' = \ldots = \mu_1^{(r)}, \ \ldots, \ \mu_m' = \mu_m'' = \ldots = \mu_m^{(r)}. \end{gathered} \tag{62}$$

Zwischen den $m + 2$ Variablen bestehen somit r Gleichungen. Die Zahl der willkürlichen Variablen f ist somit gegeben durch

$$r + f = m + 2. \tag{63}$$

In einem Punkt des μ_i, Θ-Raumes können somit im allgemeinen nur $m + 2$ Grenzwerte existieren, eine größere Zahl nur unter ganz speziellen Voraussetzungen, die kaum je erfüllt sein werden. Wir können daher auch sagen, daß im allgemeinen ein Punkt im μ_i, Θ-Raume höchstens auf $m + 2$ Hyperflächen liegen kann. Von besonderem Interesse ist die Kurve, die auf $m + 1$ Hyperflächen liegt. Wir erhalten ihre Differentialgleichung in einer q, Θ-Ebene leicht aus den Gl. (60), wenn wir dieselben als inhomogenes lineares Gleichungssystem für die Unbekannten $\mathrm{d}\Theta$, $\mathrm{d}\mu_1, \ldots, \mathrm{d}\mu_m$ auffassen. Dann wird

$$\frac{\mathrm{d}q^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = \frac{D'}{D^*} \tag{64}$$

mit

$$D' = \begin{vmatrix} \overline{H}' & \overline{N}_1' \ldots\ldots \overline{N}_m' \\ \overline{H}'' & \overline{N}_1'' \ldots\ldots \overline{N}_m'' \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \overline{H}^{(m+1)} & \overline{N}_1^{(m+1)} \ldots \overline{N}_m^{(m+1)} \end{vmatrix},$$

$$D^* = \begin{vmatrix} x' & \overline{N}_1' \ldots\ldots \overline{N}_m' \\ x'' & \overline{N}_1'' \ldots\ldots \overline{N}_m'' \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x^{(m+1)} & \overline{N}_1^{(m+1)} \ldots \overline{N}_m^{(m+1)} \end{vmatrix}. \tag{65}$$

Bisher haben wir nur Folgerungen betrachtet, die sich ergeben, wenn die relativen Schwankungsquadrate der Gln. (35) und (41) sehr groß werden. Wir wollen jetzt untersuchen, unter welchen Bedingungen dies nicht eintritt und somit die ersten partiellen Ableitungen von q stetig sind. Zu diesem Zweck betrachten wir die Abweichungen von den Mittelwerten der Molekülzahlen

$$\Delta N_1 = N_1 - \overline{N}_1, \ \ldots, \ \Delta N_m = N_m - \overline{N}_m. \tag{66}$$

Die erwähnte Bedingung besagt dann, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der ΔN_i durch eine Funktion dargestellt wird, die wesentlich positiv ist und für $\Delta N_1 = 0, \ldots, \Delta N_m = 0$ ein absolutes Maximum besitzt. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, daß (bei beliebiger Energie) das System Molekülzahlen zwischen N_1 und $N_1 + \mathrm{d}N_1, \ldots, N_m$ und $N_m + \mathrm{d}N_m$ hat, nach

Gl. (1)

$$P_N \, \mathrm{d}N_1 \ldots \mathrm{d}N_m = \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m}{\Theta} \right) \cdot \left\{ \sum_l g_l \exp\left(-E_l/\Theta\right) \right\} \mathrm{d}N_1 \ldots \mathrm{d}N_m \,. \tag{67}$$

Es ist somit

$$P_N = \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_m N_m - \psi}{\Theta} \right). \tag{68}$$

Das Maximum dieser Funktion ist gegeben durch

$$\frac{\partial \psi}{\partial N_1} = \mu_1 \,, \quad \ldots, \quad \frac{\partial \psi}{\partial N_m} = \mu_m \,. \tag{69}$$

Entwickeln wir an der Stelle des Maximums, so wird für sehr große N_i näherungsweise

$$\ln P_N = C - \frac{\partial^2 \psi}{\partial N_1^2} \frac{(\Delta N_1)^2}{2\Theta} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial N_1 \, \partial N_2} \cdot \frac{\Delta N_i \, \Delta N_j}{\Theta} - \ldots - \frac{\partial^2 \psi}{\partial N_m^2} \frac{(\Delta N_m)^2}{2\Theta} \,, \tag{70}$$

wo alle Ableitungen an der Stelle des Maximums zu nehmen sind. Hier ist

$$C = \frac{\Omega + \mu_1 N_{1\max} + \ldots + \mu_m N_{m\max} - \psi}{\Theta} \tag{71}$$

der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Maximums und

$$\Delta N_1 = N_1 - N_{1\max} \,, \quad \ldots, \quad \Delta N_m = N_m - N_{m\max} \,. \tag{72}$$

Da aber nach (70) die Wahrscheinlichkeitsverteilung der ΔN_i durch eine Gaußsche Fehlerverteilung dargestellt wird, sind die Definitionen (66) und (72) identisch. Die gesuchte Bedingung lautet somit: Die quadratische Form

$$\sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial N_i \, \partial N_j} \frac{\Delta N_i \, \Delta N_j}{\Theta} \tag{73}$$

muß positiv definit sein. Mit Benutzung eines bekannten Satzes aus der Theorie der quadratischen Formen kann dies auch so ausgedrückt werden, daß die Determinante

$$D = \left| \frac{\partial^2 \psi}{\partial N_i \, \partial N_j} \right| \tag{74}$$

mit sämtlichen Hauptminoren positiv sein muß. Dies ist also die Bedingung dafür, daß bei konstantem Θ und konstanten äußeren Parametern die relativen mittleren Schwankungsquadrate der Molekülzahlen für $N_i \to \infty$ asymptotisch verschwinden und somit das System durch die statistischen Mittelwerte eindeutig beschrieben wird.

Die bisher erhaltenen Resultate sind rein statistischer Natur. Um ihre thermodynamische Bedeutung zu erkennen, haben wir jetzt nur die statistischen Parameter durch die ihnen entsprechenden thermodynamischen Größen zu ersetzen. Dann gehen die Gleichungen, die für den Fall gelten, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate der Molekülzahlen und der Energie sehr groß werden, über in die thermodynamischen Formeln für Phasenumwandlungen bzw. heterogene Gleichgewichte. Im besonderen wird (54) die Gleichung der Koexistenzkurve in der μ, T-Ebene, (59) die Clausius-Clapeyronsche Gleichung. Interpretieren wir in (60) die Parameter $x', x'', \ldots x^{(r)}$ als die Volumina der koexistierenden Phasen, so wird jede der Gl. (60) die Gibbs-Duhemsche Gleichung der betreffenden Phase, und das ganze System enthält die Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen für ein System aus m Komponenten in r Phasen. (62) enthält die allgemeine thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Systeme und (63) die Gibbssche Phasenregel. Aus (64) gewinnt man die verallgemeinerte Clausius-Chapeyronsche Gleichung für beliebige univariante Systeme[10]. Die Aussage über (73) bzw. (74) enthält schließlich die allgemeine thermodynamische Stabilitätsbedingung für ein System von konstanter Temperatur und konstantem Volumen, die man leicht aus den umfassenden Untersuchungen von Haase[11] ableitet: Es gilt daher folgendes

Theorem:

Das statistische Analogon einer Umwandlung I. Ordnung besteht darin, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate einer Großen Gesamtheit sehr groß werden.

Dieser Satz läßt sich anschaulich deuten. Solange das System σ homogen ist, sind die Dichten und die Innere Energie eindeutig durch T und die μ_i bestimmt; die relativen Schwankungen sind (bei hinreichender Größe des Systems) unmeßbar klein. Wird jetzt das System heterogen, so gehören dazu bestimmte Werte von T und den μ_i. Die mittleren Dichten und die Energie des Systems werden aber nicht dadurch, sondern durch das Mengenverhältnis der Phasen bestimmt. Darüber kann die Statistik nicht abgeschlossener Systeme keine Aussage machen. Das

[10] R. Haase, Z. Naturforschg. **3a**, 323 [1948].
[11] R. Haase, Z. Naturforschg. **5a**, 109 [1950].

System ist daher statistisch unbestimmt, wie es das obige Theorem formuliert. Dieser Sachverhalt läßt sich auch anders ausdrücken. An den Umwandlungspunkten ist nämlich

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{\varrho}_i} = 0 . \tag{75}$$

Das besagt, daß die chemischen Potentiale unabhängig von den molekularen Dichten sind. Gl. (75) eignet sich besonders zur Untersuchung der Phasenumwandlungen bei konkreten Systemen. Die bekannten Ergebnisse von Mayer, Kahn und Uhlenbeck sowie Born und Fuchs[2] über die Theorie der Kondensation lassen sich damit am einfachsten interpretieren[7]. Weitere Beispiele bietet die Theorie der streng regulären Lösung[3,4].

3. Einige Folgerungen aus der allgemeinen Theorie

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir die bekannten thermodynamischen Beziehungen für Umwandlungen I. Ordnung rein statistisch abgeleitet. Wir wollen jetzt zeigen, daß die hier entwickelte Theorie noch über die Thermodynamik hinaus zu weiteren allgemeinen Aussagen über die Umwandlungen I. Ordnung führt.

Zunächst ergibt sich, daß Umwandlungen I. Ordnung sich streng nur asymptotisch für unendlich große Systeme definieren lassen *. Für makroskopische Systeme haben wir, wie schon bemerkt, praktisch noch keinen Unterschied. Dagegen sind für submikroskopische Dimensionen andere Verhältnisse zu erwarten. Hier sollten die Differentialquotienten $\partial\bar{\varrho}_i/\partial\mu_i$ und $\partial\bar{\varepsilon}/\partial\Theta$ über ein endliches Temperaturintervall groß sein, ohne daß in den ersten Ableitungen von φ Unstetigkeiten auftreten, die verschiedenen Phasen entsprechen. Dieses Verhalten entspricht in der Systematik von Mayer und Streeter[12] einer diffusen Umwandlung. Vielleicht können gewisse Umwandlungen in hochmolekularen Systemen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden.

Aus den allgemeinen Ansätzen der statistischen Mechanik läßt sich naturgemäß nur die Möglichkeit, nicht aber das tatsächliche Auftreten von Phasenumwandlungen ableiten. Man kann nämlich Systeme konstruieren, für welche die Gleichungen der statistischen Mechanik gelten, die aber keine Phasenumwandlungen zeigen. Dazu gehören neben dem idealen Gas (System aus kräftefreien Massenpunkten) die linearen Systeme[13,14]. Das gleiche gilt für Systeme, in denen die potentielle Energie eine quadratische Funktion der Koordinaten und die Hessesche Determinante D_q, Gl. (13), von den Koordinaten unabhängig ist (was im allgemeinen erfüllt sein wird). In diesem Falle ist nämlich, wie schon Gibbs[8] gezeigt hat,

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^{\,2}} = \frac{4}{\bar{n}} . \tag{76}$$

Das relative mittlere Schwankungsquadrat verschwindet somit stets für $\bar{n} \to \infty$. Aus diesem Grunde ist die bekannte Ableitung der Lindemannschen Schmelzpunktformel im Ansatz verfehlt. Schließlich können allgemein keine Phasenumwandlungen auftreten in separierbaren Systemen, deren Verteilungsfunktion sich in der Form

$$Q = [f(\Theta)]^N \tag{77}$$

darstellen läßt. Dann gilt nämlich

$$\bar{\varepsilon} = -\bar{\varrho}\,\Theta^2 \frac{\partial \ln f(\Theta)}{\partial \Theta} . \tag{78}$$

Das Auftreten einer Phasenumwandlung wäre dann für beliebig kleine Systeme möglich, was den obigen allgemeinen Ergebnissen widerspricht. Es gilt daher der Satz, daß Phasenumwandlungen nur in kooperativen Systemen möglich sind.

Für die folgenden Überlegungen wollen wir uns der Einfachheit halber auf Einstoffsysteme beschränken. Es bleibt hier noch die Frage zu untersuchen, ob sich die Koexistenzkurven in der μ, Θ-Ebene bis zu beliebig hohen Temperaturen fortsetzen lassen. Da auf diesen Kurven Gl. (45) gilt, ist dies sicher nicht der Fall, wenn

$$\lim_{\Theta \to \infty} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta} = a \tag{79}$$

ist, wo a eine endliche Größe einschließlich Null bedeutet. Auf Grund des Äquipartitionstheorems können wir uns auf die Untersuchung von $\partial\bar{\varepsilon}_u/\partial\Theta$ beschränken. Aus Gl. (11) folgt zunächst für eine kleine

* Darauf haben für den Fall der Kondensation schon Fowler u. Guggenheim (l. c.) hingewiesen.

[12] J. E. Mayer u. S. F. Streeter, J. Chem. Physics **7**, 1019 [1939].

[13] G. S. Rushbrooke u. H. D. Ursell, Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 263 [1948].

[14] F. Gürsey, Proc. Cambridge philos. Soc. **46**, 182 [1950].

Gesamtheit*

$$\overline{\overline{E}}_q = \int \cdots \int E_q \exp\left(\frac{\psi_q - E_q}{\Theta}\right) D_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n \quad (80)$$

und daraus

$$\frac{\partial \overline{\overline{E}}_q}{\partial \Theta} = \int \cdots \int \left(\frac{E_q^2 - \psi_q E_q}{\Theta^2} + \frac{E_q}{\Theta}\frac{\partial \psi_q}{\partial \Theta}\right) \cdot \exp\left(\frac{\psi_q - E_q}{\Theta}\right) D_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n . \quad (81)$$

Nach (12) ist

$$\psi_q/\Theta = -\ln \int \cdots \int \exp(-E_q/\Theta)\, D_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n . \quad (82)$$

Wegen der endlichen Ausdehnung der Moleküle kann E nicht $-\infty$ werden. Wir wollen annehmen, daß in gewissen Phasengebieten E_q/Θ auch für $\Theta \to \infty$ selbst unendlich bleibt. Das bedeutet physikalisch, daß bis zu beliebig hohen Temperaturen das Volumen des Systems konstant gehalten wird. Unter dieser Voraussetzung ist

$$\lim_{\Theta \to \infty} \psi_q/\Theta \quad \text{endlich} \quad (83)$$

für beliebige endliche Werte der äußeren Parameter.

Aus (82) folgt

$$\frac{\partial \psi_q}{\partial \Theta} = -\ln \int \cdots \int \exp(-E_q/\Theta)\, D_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n - \frac{1}{\Theta} \frac{\int \cdots \int E_q \exp(-E_q/\Theta)\, D_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n}{\int \cdots \int \exp(-E_q/\Theta)\, D_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n} = (\psi_q - \overline{\overline{E}}_q)/\Theta . \quad (84)$$

Da aber für $E_q/\Theta \to +\infty$ die e-Funktion stärker gegen Null geht als alle endlichen Potenzen von E_q/Θ gegen Unendlich, ist auch

$$\lim_{\Theta \to \infty} \frac{\partial \psi_q}{\partial \Theta} \quad \text{endlich} \quad (85)$$

und weiterhin

$$\lim_{\Theta \to \infty} \frac{\partial \overline{\overline{E}}_q}{\partial \Theta} = a'' , \quad (86)$$

wo a'' eine endliche Größe ist. Es folgt somit für eine beliebige kleine Gesamtheit

$$\lim_{\Theta \to \infty} \frac{\partial \overline{\varepsilon}_q}{\partial \Theta} = \frac{a''}{x} = a' . \quad (87)$$

* Mit zwei Querstrichen bezeichnen wir die Mittelwerte einer kleinen Gesamtheit.

Wir schreiben jetzt Gl. (80) in der Form

$$\overline{\overline{E}}_q = f(N, \Theta) . \quad (88)$$

Der Mittelwert dieser Größe für eine kanonisch verteilte große Gesamtheit ist dann

$$\overline{E}_q = \sum_N f(N, \Theta)\, e^{\frac{\Omega + N\mu - \psi}{\Theta}} . \quad (89)$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \overline{E}_q}{\partial \Theta} = \sum_N \left[\frac{\partial f}{\partial \Theta} + f\left(\frac{\partial (\Omega/\Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial (\psi/\Theta)}{\partial \Theta}\right)\right] e^{\frac{\Omega + N\mu - \psi}{\Theta}} . \quad (90)$$

Der Mittelwert des Ausdrucks in der runden Klammer verschwindet; es wird somit

$$\frac{\partial \overline{E}_q}{\partial \Theta} = \frac{\overline{\partial f}}{\partial \Theta} . \quad (91)$$

Da der Mittelwert einer Verteilung endlicher Größen notwendig endlich ist, folgt auch für den Mittelwert über die große kanonische Gesamtheit

$$\lim_{\Theta \to \infty} \frac{\partial \overline{\varepsilon}}{\partial \Theta} = a . \quad (92)$$

Die Koexistenzkurven lassen sich daher nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen fortsetzen, sondern müssen bei einer endlichen Temperatur abbrechen. Das bedeutet physikalisch, daß die beiden koexistierenden Phasen bei einer endlichen Temperatur identisch werden. Dies ist aber die Definition eines kritischen Punktes. Aus den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik folgt somit, daß für jede Umwandlung I. Ordnung ein kritischer Punkt existiert.** Dies gilt insbesondere auch für das Gleichgewicht Kristall—Flüssigkeit. Dieses spezielle Ergebnis folgt bereits aus der Schmelztheorie von Lennard-Jones und Devonshire[15]. Der für Argon berechnete kritische Punkt bei 132° K und 2400 Atm. ist allerdings von Bridgman[16] nicht gefunden worden. Diese Diskrepanz ist aber zweifellos nur quantitativer Natur und durch die speziellen, von Lennard-Jones und Devonshire verwendeten Ansätze bedingt, während die obige Überlegung ganz

[15] J. E. Lennard-Jones u. A. F. Devonshire, Proc. Roy Soc. [London], Ser. A **169**, 317 [1938]; **170**, 464 [1939].

[16] P. W. Bridgman, Physic. Rev. **46**, 930 [1934].

** Dabei ist natürlich abgesehen von den Fällen, in denen die Koexistenzkurve in einem Tripelpunkt endet (wie beim Gleichgewicht Kristall — Dampf).

allgemein gilt. Die von Eucken[17] vertretene Ansicht, daß die Differenzen der Grenzwerte der partiellen Ableitungen von q für $\Theta \to \infty$ asymptotisch gegen Null gehen, ist mit Gl. (87) nicht zu vereinbaren. Schreiben wir die Gleichung der Koexistenzkurve in der komplexen Form

$$w = q^*(z) \tag{93}$$

und entwickeln für einen Punkt z_0, dessen absoluter Betrag $z_0 = \Theta$ noch im Existenzgebiet der Kurve liegt, so muß auf der positiven reellen Achse eine Singularität des Konvergenzkreises liegen, so daß darüber hinaus keine analytische Fortsetzung möglich ist. In diesem Sinne läßt sich die Ermittlung der kritischen Temperatur auf das Aufsuchen einer Singularität zurückführen.

Für den Fall der Kondensation hat Mayer[2] aus seiner Theorie geschlossen, daß zwischen der kritischen Temperatur T_k und einer Temperatur T_m ein Gebiet liegt, in dem $\partial\bar{\varepsilon}/\partial\Theta$ stetig gegen Unendlich geht. Er bezeichnet diesen Sachverhalt als anomale Umwandlung I. Ordnung[12]. Daß diese Folgerung problematisch ist, haben bereits Born und Fuchs[18] bemerkt. Auch experimentell ist ein sicherer Nachweis einer anomalen Umwandlung I. Ordnung bisher nicht erbracht worden. Allerdings treten dabei prinzipielle Schwierigkeiten auf, die von Mayer und Streeter[12] diskutiert worden sind. Die hier entwickelte Theorie führt nun zu dem Schluß, daß es eine solche Umwandlung nicht geben kann. Es läßt sich nämlich, wenn Θ' die Unendlichkeitsstelle ist, unter der erwähnten Voraussetzung stets ein von Θ' verschiedener Wert Θ'' angeben derart, daß zwischen Θ' und Θ''

$$\frac{2\Theta}{\bar{n}\,\bar{\varepsilon}_p}\,\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} > R \tag{94}$$

ist, wo R eine beliebige endliche positive Zahl bedeutet.

Dann wird also in dem betrachteten Intervall

$$\frac{\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^{\,2}} > R \tag{95}$$

und es folgt durch Integration zwischen Θ' und Θ''

$$\bar{\varepsilon}' - \bar{\varepsilon}'' > R \int_{\Theta''}^{\Theta'} \frac{\bar{\varepsilon}_p\,\bar{n}}{2}\,\frac{\mathrm{d}\Theta}{\Theta}\,. \tag{96}$$

Die linke Seite dieser Ungleichung ist wieder stets endlich. Sie kann daher für $\bar{n} \to \infty$ nur erfüllt sein, wenn $\Theta' = \Theta''$ ist, was der Voraussetzung widerspricht. In analoger Weise läßt sich auch zeigen, daß $\partial\bar{\varrho}/\partial\mu$ nicht stetig gegen Unendlich gehen kann. In diesem Falle müßte, wenn μ' die Unendlichkeitsstelle ist, ein von μ' verschiedener Wert μ'' existieren derart, daß zwischen μ' und μ''

$$\frac{1}{\bar{N}}\,\frac{\Theta}{\bar{\varrho}}\,\frac{\partial\bar{\varrho}}{\partial\mu} > R \tag{97}$$

ist, wo R wieder eine beliebige endliche positive Zahl ist. Dann wäre in dem betrachteten Intervall

$$\frac{\overline{(\varrho-\bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}^2} > R \tag{98}$$

und es folgt durch Integration zwischen μ' und μ''

$$\mu' - \mu'' > \Theta\, R\,(\bar{N}''^{-1} - \bar{N}'^{-1})\,. \tag{99}$$

Für $\bar{N} \to \infty$ verschwindet die rechte Seite dieser Ungleichung, es muß daher $\mu' = \mu''$ sein im Widerspruch zur Voraussetzung. Diese kann daher nicht richtig sein. Bei den Singularitäten der Funktionen $\varepsilon'(\Theta)$ und $\bar{\varrho}'(\mu)$ kann es sich also nicht um Pole handeln.

Es bleibt noch die Frage, inwieweit es möglich ist, das Auftreten der von der allgemeinen Theorie geforderten Singularitäten an den statistisch berechneten thermodynamischen Funktionen explizit nachzuweisen, und weiterhin, inwieweit sich die Bedingungen für das Auftreten einer Phasenumwandlung durch die Zustandsgrößen und molekularen Parameter explizit ausdrücken lassen. Wir werden im Anhang zeigen, daß die erste Frage zum mindesten für gewisse Zustandsgebiete zu bejahen ist. Die Bedingungen für das Auftreten einer Phasenumwandlung lassen sich dann zwar mathematisch formulieren; eine explizite Auswertung dieser Beziehungen ist aber bisher nicht möglich gewesen. Insoweit ist man daher heute noch weitgehend auf die älteren Methoden angewiesen. Man darf aber wohl sagen, daß dieselben durch die neueren Überlegungen eine Klärung und bessere Begründung erfahren.

Hrn. Prof. Dr. H. Hartmann und Hrn. Dr. B. Mrowka danke ich für wertvolle Diskussionen.

[17] A. Eucken, Lehrbuch d. Chemischen Physik, Bd. II 2, Leipzig 1944.

[18] M. Born u. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **166**, 391 [1938].

Anhang

Bemerkungen zur Kondensationstheorie

Wir wollen im folgenden kurz zeigen, daß die bekannte Kondensationstheorie von Mayer-Born-Fuchs[2,18] in völliger Übereinstimmung mit der hier entwickelten allgemeinen Theorie ist und eine explizite Ausführung derselben für ein konkretes System (das reale Gas) darstellt. Dabei werden sich auch einige neue Gesichtspunkte zur Interpretation dieser Theorie ergeben*.

Wir definieren zunächst die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems

$$B(T) = \int e^{-\frac{E_q}{kT}} \mathrm{d}\tau\,, \tag{A1}$$

wo

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\tau_1 \ldots \mathrm{d}\tau_N = \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}z_1 \ldots \mathrm{d}x_N\,\mathrm{d}y_N\,\mathrm{d}z_N \tag{A2}$$

das Volumenelement des Konfigurationsraumes bezeichnet. Wir nehmen an, daß E_q als eine Summe aus $^1/_2 N(N-1)$ Termen $u(r_{ij})$ dargestellt werden kann, von denen jeder nur von dem Abstand zweier Moleküle r_{ij} abhängt. Ferner definieren wir Funktionen

$$f(r_{ij}) \equiv f_{ij} = e^{-\frac{u(r_{ij})}{kT}} - 1\,. \tag{A3}$$

Dann nimmt der Integrand in (A 1) die Gestalt an

$$\begin{aligned} e^{-\frac{E_q}{kT}} &= \prod_{N \geq i > j \geq 1} (1 + f_{ij}) \\ &= 1 + \sum_{N \geq i > j \geq 1} f_{ij} + \sum\sum f_{ij} f_{i'j'} + \ldots\,. \end{aligned} \tag{A4}$$

Diese Entwicklung läßt sich auf eine übersichtliche Form bringen durch Einführung der sogenannten cluster-Integrale b_l, welche durch die Gleichung

$$b_l = \frac{1}{l!\,V} \int \cdots \int \sum \prod f_{ij}\,\mathrm{d}\tau_1 \ldots \mathrm{d}\tau_l \tag{A5}$$

definiert sind. Hier kann l alle Werte von 1 bis N annehmen. Jeder Faktor f_{ij} bezeichnet eine Verknüpfung zweier Moleküle** und die Summe ist über alle Verknüpfungsmöglichkeiten von l Molekülen zu erstrecken. Es ist dann, wenn wir noch

$$V/N = v \tag{A6}$$

setzen und die Zahl der cluster der Größe l mit m_l bezeichnen,

$$\begin{aligned} \frac{B(T)}{N!} &= \sum_{m_l} \prod_{l} \frac{(N v\, b_l)^{m_l}}{m_l!}\,, \\ \sum_l l\, m_l &= N\,. \end{aligned} \tag{A7}$$

* Für die Beweise der benutzten Sätze müssen wir auf die zitierte Literatur verweisen.

** Der Faktor verschwindet nämlich, wenn der Molekülabstand r_{ij} groß wird.

Die cluster-Integrale lassen sich ihrerseits durch die sog. unreduzierbaren cluster-Integrale β_k ausdrücken. Diese sind definiert durch

$$\beta_k = \frac{1}{k!\,V} \int \cdots \int \sum \prod f_{ij}\,\mathrm{d}\tau_1 \ldots \mathrm{d}\tau_{k+1}\,. \tag{A8}$$

Dabei ist die Summierung nur über solche Produkte zu erstrecken, bei denen die $k+1$ Moleküle mehrfach zusammenhängen, d. h. von jedem Molekül der Gruppe zu jedem anderen mindestens zwei völlig verschiedene Verknüpfungen führen. Es gilt dann, wenn n_k die Zahl der unreduzierbaren cluster aus $k+1$ Molekülen bezeichnet,

$$\begin{aligned} b_l &= \frac{1}{l^2} \sum_{n_k} \prod_k \frac{(l\,\beta_k)^{n_k}}{n_k!}\,, \\ \sum_k k\, n_k &= l - 1\,. \end{aligned} \tag{A9}$$

Für das Weitere ist es zweckmäßig, wenn wir an Stelle der chemischen Potentiale Fugazitäten Z benutzen, welche durch

$$Z = \frac{f(T)}{V}\, exp\,(\mu/k\,T) \tag{A10}$$

definiert sind. Für diese gilt

$$Z \to \bar{N}/V \quad \text{für} \quad \bar{N}/V \to 0\,. \tag{A11}$$

Man kann nun leicht verifizieren, daß die rechte Seite von (A 7) eine erzeugende Funktion

$$\Xi' = \exp\left(N \sum_l v\, b_l\, s^l\right) \tag{A12}$$

besitzt. Wir bekommen daher für die große Verteilungsfunktion

$$\Xi = \exp\left(V \sum_l b_l Z^l\right). \tag{A13}$$

Daraus folgt mit (3) und (14)

$$P = k\,T \sum_l b_l Z^l \tag{A14}$$

und weiter mit (16)

$$\bar{\varrho} = \sum_l l\, b_l Z^l\,. \tag{A15}$$

Das relative mittlere Schwankungsquadrat der molekularen Dichte ist nach Gl. (35) und (A 10)

$$\frac{\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}^2} = \frac{1}{\bar{N}} \frac{Z}{\bar{\varrho}} \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial Z}\,, \tag{A16}$$

oder mit Benutzung von (A 15)

$$\frac{\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}^2} = \frac{1}{\bar{N}\,\bar{\varrho}} \sum_l l^2\, b_l Z^l\,. \tag{A17}$$

Wir müssen jetzt das Verhalten der Funktionen (A 15) und (A 17) für $\bar{N} \to \infty$ untersuchen. Dazu betrachten wir

zunächst die Funktion

$$H_v^0(r, v\,b) \equiv \sum_{N=1}^{\infty} \frac{B(T)_N}{N!}\, r^N = \frac{\sum_l l\, v\, b_l\, z^l}{1 - \sum_l l\, v\, b_l\, z^l}\,. \tag{A 18}$$

Hier sind r und z komplexe Variable, welche durch die Beziehung

$$r = z \exp\left(-\sum v\, b_l\, z^l\right) \tag{A 19}$$

zusammenhängen. Da die Koeffizienten der linken Seite von (A 18) definitionsgemäß alle reell und positiv sind, liefert das Theorem von Cauchy-Hadamard für den Konvergenzradius R der Reihe

$$\lim_{N\to\infty}\left[\frac{1}{N}\ln\frac{B(T)_N}{N!}\right] = -\ln R\,. \tag{A 20}$$

Auf dem Konvergenzkreise muß nach einem Satze der Funktionstheorie wenigstens eine Singularität liegen. Da die Koeffizienten alle reell und positiv sind, liegt dieselbe auf der positiven reellen Achse. R ist daher der kleinste positive reelle Wert von r, für den $H\ (r, v\,b)$ singulär wird. Durch (A 19) wird die r-Ebene konform auf die z-Ebene abgebildet; da die Koeffizienten b_l definitionsgemäß alle reell sind, entspricht der positiven reellen r-Achse die positive reelle z-Achse. Der positiven reellen Größe R entspricht daher eine positive reelle Größe Z, die allgemein durch

$$\ln R = \ln Z - \sum_l v\, b_l\, Z^l \tag{A 21}$$

definiert ist. Aus Gl. (A 18) folgt nun, daß es tatsächlich zwei Möglichkeiten zur Definition von Z gibt. $H_v^0\,(r, v\,b)$ wird nämlich singulär, wenn entweder

(a) $\quad \sum_l l\, v\, b_l\, z^l = 1$

oder

(b) $\quad \sum_l l\, v\, b_l\, z^l$ $\quad$ singulär

ist. Z ist also der kleinste positive Wert von z, für den entweder (a) oder (b) erfüllt ist. Für hinreichend großes v ist unter allen Umständen (a) für kleineres z erfüllt als (b). In diesem Falle ist

$$\bar{\varrho} = \sum_l l\, b_l\, Z^l$$

eine reguläre Funktion von Z und

$$\frac{\overline{(\varrho - \bar{\varrho})^2}}{\bar{\varrho}^2} = \frac{1}{\bar{N}\,\bar{\varrho}} \sum l^2\, b_l\, Z^l$$

verschwindet asymptotisch für $\bar{N} \to \infty$. Wir befinden uns daher im homogenen Gebiet. Die weitere Rechnung liefert die thermodynamischen Formeln des realen Gases und die Virialform der Zustandsgleichung. Für die Diskussion des Falles (b) benötigen wir noch die Formeln

$$\sum_l v\, b_l\, z^l = v\, y\left(1 - \sum_k \frac{k}{k+1}\, \beta_k\, y^k\right), \tag{A 22}$$

$$\sum_l l\, v\, b_l\, z^l = v\, y\,, \tag{A 23}$$

$$\sum_l l^2\, v\, b_l\, z^l = \frac{v\, y}{1 - \sum_k k\, \beta_k\, y^k}\,, \tag{A 24}$$

wo y durch

$$z = y \exp\left(-\sum_k \beta_k\, y^k\right) \tag{A 25}$$

definiert ist. Rein formal bedeutet (b), daß wir beim Fortschreiten auf der positiven reellen z-Achse den Konvergenzkreis von $\Sigma\, l\, v\, b_l\, z^l$ erreichen, bevor (a) erfüllt ist. Nun sind bei hinreichend tiefen Temperaturen alle cluster-Integrale positiv. Wir haben daher eine Singularität Z* auf der positiven reellen z-Achse, welche jetzt den Konvergenzradius R von (A 18) bestimmt; unter der angegebenen Voraussetzung ist dieser Fall stets realisierbar, wenn v genügend klein wird. Da bis zu diesem singulären Punkt Z durch (a) definiert ist, hat auch die durch $\Sigma\, l\, b_l Z^l$ dargestellte Funktion an der Stelle $Z = Z^*$ eine Singularität, die nach (A 15) nur eine Unstetigkeit sein kann. Das Theorem von Cauchy-Hadamard liefert

$$Z^{*-1} \lim_{l\to\infty} (l\, b_l)^{1/l}\,. \tag{A 26}$$

Die Singularität wird also durch den Grenzwert der cluster-Integrale bestimmt. Der Grenzwert der mittleren Dichte ergibt sich aus

$$\bar{\varrho} = \sum_l l\, b_l\, Z^{*l}\,, \tag{A 27}$$

wo die rechte Seite eine semikonvergente Reihe ist. Nach (A 25) entspricht dem positiven reellen Wert Z* ein positiver reeller Wert Y* in der y-Ebene. Aus (A 24) folgt, daß $\Sigma\, l^2\, v\, b_l\, z^l$ singulär ist, wenn entweder

(α) $\quad \sum_k k\, \beta_k\, y^k$ $\quad$ singulär

oder

(β) $\quad \sum_k k\, \beta_k\, y^k = 1$

ist. Im letzteren Falle hätte $\Sigma\, l^2\, v\, b_l\, z^l$ und damit $\partial\bar{\varrho}/\partial\mu$ an der Stelle Z* einen Pol. Diese Möglichkeit scheidet daher nach den obigen Ergebnissen aus. Tatsächlich ergeben sich die Aussagen über den kritischen Punkt und die anomale Umwandlung I. Ordnung aus der weiteren Diskussion von (β). Eine physikalische Bedeutung hat somit nur die Definition von Y* durch (α). Die Funktion $\Sigma\, l^2\, b_l Z^l$ hat an der entsprechenden Stelle Z* eine Unendlichkeitsstelle und das mittlere relative Schwankungsquadrat wird nach (A 17) sehr groß. Für eine gegebene hinreichend tiefe Temperatur T^* tritt also bei einer Fugazität Z* stets Kondensation ein, d. h. es gibt keine permanenten Gase. Bei höheren Temperaturen werden die cluster-Integrale nach und nach negativ. Die den Konvergenzkreis von $\Sigma\, l\, v\, b_l\, z^l$ bestimmende Singularität kann dann von der positiven reellen Achse weg ins Komplexe abwandern. Sie hat dann nichts mehr mit dem Konver-

genzradius R zu tun und es wären die analytischen Fortsetzungen zu untersuchen. Auf Grund der vorstehenden Gleichungen lassen sich aber in dem fraglichen Gebiet keine präzisen Aussagen mehr machen. Diese Unbestimmtheit, die zunächst als Unvollkommenheit wirkt, ist tatsächlich ein notwendiger Zug der Theorie, da oberhalb des kritischen Punktes mit Sicherheit keine Kondensation eintritt und die Existenz des kritischen Punktes sich im Rahmen dieser Theorie nicht erfassen läßt. Dies beruht, wie schon Born und Fuchs[18] bemerkt haben, auf der Tatsache, daß die Grenzwerte der ersten Ableitungen von P für die kondensierte Phase sich hier nicht definieren lassen. Der kritische Punkt ist aber, wie oben gezeigt, als Singularität einer Funktion der beiderseitigen Grenzwerte definiert.

Es läßt sich zeigen, daß der mittlere Bruchteil der Moleküle, der sich in clustern der Größe l befindet, durch $l\,v\,b_l Z^l$ gegeben ist. Das Eintreten der Kondensation erklärt sich somit physikalisch dadurch, daß bei der Fugazität Z^* schlagartig extrem große cluster im Gleichgewicht auftreten. Diese bedingen eine geordnete Bewegung sehr vieler Moleküle und damit die enormen Dichteschwankungen, die für das heterogene Gebiet charakteristisch sind. Für die Gesamtheit der Schwankungserscheinungen eines Gases ergibt sich damit folgendes Bild: Im homogenen Gebiet haben wir im Gleichgewicht nur Einzelmoleküle und kleine cluster. Die Dichteschwankungen sind nur für kleine $\overline{N}$ merklich und bedingen die geringe optische Inhomogenität, welche z. B. die blaue Farbe des Himmels verursacht. In der Umgebung des kritischen Punktes treten cluster mittlerer Größe auf, welche stärkere Dichteschwankungen und damit eine Trübung zur Folge haben (kritische Opaleszenz). Das heterogene Gebiet ist schließlich durch extrem große cluster und makroskopische Dichteschwankungen charakterisiert. Es scheint, daß neue Untersuchungen über die Lichtstreuung von Äthylen und Äthan[19] auf ähnliche Vorstellungen führen.

[19] H. A. Catalbi u. H. G. Drickamer, J. chem. Physics **18**, 650, 655 [1950].

Über einen Impuls-Massenspektrographen

Von Michael J. Higatsberger

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien

(Z. Naturforschg. **6a**, 151—154 [1951]; eingegangen am 8. Januar 1951)

Es wird ein Spektrograph beschrieben, der einerseits eine absolute Massenbestimmung gestattet und bei dem andererseits sämtliche Massen, gleichgültig wie groß sie sind, innerhalb einer bestimmten vorgegebenen Fläche liegen. Ein weiterer Vorteil dieses Apparates liegt in der strengen Überprüfbarkeit des Experimentes durch die Theorie. Auf eine Anwendung dieses Spektrographen zur Untersuchung radioaktiver Strahlungen wird hingewiesen.

Bei den meisten in Verwendung stehenden Spektrographen verhindern die schwer erfaßbaren Streufelder eine exakte Bahnberechnung. Um die Streufelder möglichst auszuschalten, wird vorgeschlagen, die zu untersuchenden Strahlen durch einen feinen Kanal im Polschuh eines Elektromagneten direkt in dessen Luftspalt hineinzuschießen. Bei genügender Feinheit des Kanals und unter der Bedingung, daß die magnetische Feldstärke zwischen den Eisenpolschuhen noch genügend weit von der Sättigung entfernt ist, erreicht man tatsächlich, daß die Teilchen von dem praktisch feldfreien Raum im Kanal in das homogene Feld H zwischen den beiden Polschuhen gelangen.

An der Einschußstelle ins Feld (s. Abb. 1) wollen wir ein rechtwinkeliges Koordinatensystem (X Y Z) errichten. Die positive Y-Richtung weise in die Zeichenebene hinein. Der Einschußwinkel sei α, die Geschwindigkeit der zu untersuchenden Teilchen im Ursprung v_0, der Abstand der beiden Polschuhe voneinander a. Das magnetische Feld zwischen den Polschuhen sei homogen und habe die Richtung $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$; der obere Polschuh soll außerdem auf ein beliebiges elektrisches Potential aufgeladen werden können, so daß dem Magnetfeld auch ein elektrisches Feld E überlagert werden kann $E_z = E$, $E_x = E_y = 0$. Ein photographischer Film möge am unteren Polschuh in der Ebene $z = 0$, ein anderer am oberen Polschuh ($z = a$) montiert sein.

Elektrisch geladene Teilchen beschreiben dann bekanntlich Schraubenbahnen, wobei die Schraubenachse parallel zur z-Achse gerichtet ist. Die Ganghöhe der Schraube ist bei fehlendem elektrischen Feld konstant. Im anderen Falle tritt je nach der Richtung der elektrischen Kraft eine zunehmende Vergrößerung oder Verkleinerung der Ganghöhe auf.

Für elektrisch geladene Teilchen lautet die Differentialgleichung der Bewegung im elektromagnetischen Maßsystem in den drei Komponenten:

$$m\ddot{x} = e H \dot{y}, \qquad m\ddot{y} = -e H \dot{x}, \qquad m\ddot{z} = e E.$$

genzradius R zu tun und es wären die analytischen Fortsetzungen zu untersuchen. Auf Grund der vorstehenden Gleichungen lassen sich aber in dem fraglichen Gebiet keine präzisen Aussagen mehr machen. Diese Unbestimmtheit, die zunächst als Unvollkommenheit wirkt, ist tatsächlich ein notwendiger Zug der Theorie, da oberhalb des kritischen Punktes mit Sicherheit keine Kondensation eintritt und die Existenz des kritischen Punktes sich im Rahmen dieser Theorie nicht erfassen läßt. Dies beruht, wie schon Born und Fuchs[18] bemerkt haben, auf der Tatsache, daß die Grenzwerte der ersten Ableitungen von P für die kondensierte Phase sich hier nicht definieren lassen. Der kritische Punkt ist aber, wie oben gezeigt, als Singularität einer Funktion der beiderseitigen Grenzwerte definiert.

Es läßt sich zeigen, daß der mittlere Bruchteil der Moleküle, der sich in clustern der Größe l befindet, durch $l\,v\,b_l Z^l$ gegeben ist. Das Eintreten der Kondensation erklärt sich somit physikalisch dadurch, daß bei der Fugazität Z^* schlagartig extrem große cluster im Gleichgewicht auftreten. Diese bedingen eine geordnete Bewegung sehr vieler Moleküle und damit die enormen Dichteschwankungen, die für das heterogene Gebiet charakteristisch sind. Für die Gesamtheit der Schwankungserscheinungen eines Gases ergibt sich damit folgendes Bild: Im homogenen Gebiet haben wir im Gleichgewicht nur Einzelmoleküle und kleine cluster. Die Dichteschwankungen sind nur für kleine $\overline{N}$ merklich und bedingen die geringe optische Inhomogenität, welche z. B. die blaue Farbe des Himmels verursacht. In der Umgebung des kritischen Punktes treten cluster mittlerer Größe auf, welche stärkere Dichteschwankungen und damit eine Trübung zur Folge haben (kritische Opaleszenz). Das heterogene Gebiet ist schließlich durch extrem große cluster und makroskopische Dichteschwankungen charakterisiert. Es scheint, daß neue Untersuchungen über die Lichtstreuung von Äthylen und Äthan[19] auf ähnliche Vorstellungen führen.

[19] H. A. Catalbi u. H. G. Drickamer, J. chem. Physics **18**, 650, 655 [1950].

Über einen Impuls-Massenspektrographen

Von Michael J. Higatsberger

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien

(Z. Naturforschg. **6a**, 151—154 [1951]; eingegangen am 8. Januar 1951)

Es wird ein Spektrograph beschrieben, der einerseits eine absolute Massenbestimmung gestattet und bei dem andererseits sämtliche Massen, gleichgültig wie groß sie sind, innerhalb einer bestimmten vorgegebenen Fläche liegen. Ein weiterer Vorteil dieses Apparates liegt in der strengen Überprüfbarkeit des Experimentes durch die Theorie. Auf eine Anwendung dieses Spektrographen zur Untersuchung radioaktiver Strahlungen wird hingewiesen.

Bei den meisten in Verwendung stehenden Spektrographen verhindern die schwer erfaßbaren Streufelder eine exakte Bahnberechnung. Um die Streufelder möglichst auszuschalten, wird vorgeschlagen, die zu untersuchenden Strahlen durch einen feinen Kanal im Polschuh eines Elektromagneten direkt in dessen Luftspalt hineinzuschießen. Bei genügender Feinheit des Kanals und unter der Bedingung, daß die magnetische Feldstärke zwischen den Eisenpolschuhen noch genügend weit von der Sättigung entfernt ist, erreicht man tatsächlich, daß die Teilchen von dem praktisch feldfreien Raum im Kanal in das homogene Feld H zwischen den beiden Polschuhen gelangen.

An der Einschußstelle ins Feld (s. Abb. 1) wollen wir ein rechtwinkeliges Koordinatensystem (X Y Z) errichten. Die positive Y-Richtung weise in die Zeichenebene hinein. Der Einschußwinkel sei α, die Geschwindigkeit der zu untersuchenden Teilchen im Ursprung v_0, der Abstand der beiden Polschuhe voneinander a. Das magnetische Feld zwischen den Polschuhen sei homogen und habe die Richtung $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$; der obere Polschuh soll außerdem auf ein beliebiges elektrisches Potential aufgeladen werden können, so daß dem Magnetfeld auch ein elektrisches Feld E überlagert werden kann $E_z = E$, $E_x = E_y = 0$. Ein photographischer Film möge am unteren Polschuh in der Ebene $z = 0$, ein anderer am oberen Polschuh ($z = a$) montiert sein.

Elektrisch geladene Teilchen beschreiben dann bekanntlich Schraubenbahnen, wobei die Schraubenachse parallel zur z-Achse gerichtet ist. Die Ganghöhe der Schraube ist bei fehlendem elektrischen Feld konstant. Im anderen Falle tritt je nach der Richtung der elektrischen Kraft eine zunehmende Vergrößerung oder Verkleinerung der Ganghöhe auf.

Für elektrisch geladene Teilchen lautet die Differentialgleichung der Bewegung im elektromagnetischen Maßsystem in den drei Komponenten:

$$m\ddot{x} = e H \dot{y}\,, \qquad m\ddot{y} = -e H \dot{x}\,, \qquad m\ddot{z} = e E\,.$$

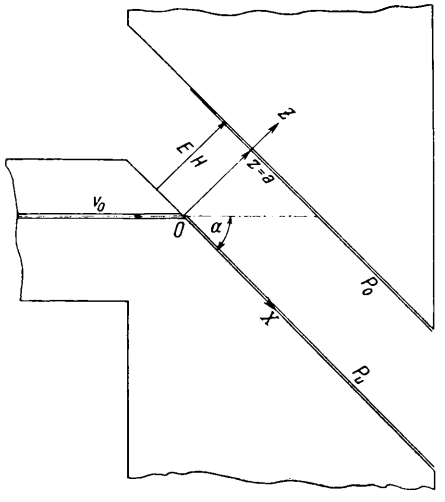


Abb. 1.

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen (im Ursprung sei $v_x = v_0 \cos\alpha$, $v_y = 0$, $v_z = v_0 \sin\alpha$; für $t = 0$ sei $x = y = z = 0$) heißt die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung

$$x = \frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H} \sin \eta H t, \quad y = \frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H} (\cos \eta H t - 1), \qquad z = v_0 \sin\alpha\, t + \frac{\eta E}{2} t^2, \tag{I}$$

wobei $\eta = e/m$ = Elementarladung/Masse.

Wir haben nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1. die Durchstoßpunkte durch die Ebene $z = 0$ (unterer photographischer Film) und

2. die Durchstoßpunkte durch die Ebene $z = a$ (oberer photographischer Film).

Für den 1. Fall erhalten wir die Zeit $-\frac{2 v_0 \sin\alpha}{\eta E}$ nach der der Strahl an der Stelle

$$x = -\frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H} \sin \frac{2 v_0 \sin\alpha\, H}{E}, \qquad y = \frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H} \left(\cos \frac{2 v_0 \sin\alpha\, H}{E} - 1\right) \tag{1}$$

auftrifft. Da nur ein $t > 0$ physikalisch sinnvoll ist, muß E so gepolt werden, daß $\eta E < 0$ wird. Haben wir Teilchen mit gleichem e/m und verschiedenem v_0, so erhalten wir

$$\eta = -\frac{E \operatorname{ctg}\alpha}{H^2} \frac{2y}{x^2 + y^2} \cdot \operatorname{arc\,ctg} \frac{x}{y},$$

und wenn das Argument $\frac{2 v_0 \sin\alpha H}{E}$ sehr klein gegen 1 ist, genähert die Kurve dritter Ordnung

$$x^3 = -\frac{E \operatorname{ctg}\alpha}{2 \eta H^2} y^2.$$

Für Teilchen mit gleichem v_0 und verschiedenem e/m erhalten wir die Gerade

$$x = \left(\operatorname{ctg} \frac{v_0 \sin\alpha\, H}{E}\right) y.$$

Im 2. Falle mit $z = a$ erhalten wir aus

$$a = v_0 \sin\alpha\, t + \frac{\eta E}{2} t^2$$

die beiden Zeiten

$$t_{1,2} = -\frac{v_0 \sin\alpha}{\eta E} \pm \sqrt{\frac{v_0^2 \sin^2\alpha + 2 a \eta E}{\eta^2 E^2}}.$$

Bei der Auswahl der Vorzeichen muß beachtet werden, daß t positiv werden muß. Nehmen wir an, daß

a) $\eta E > 0$, was einer Beschleunigung im Kondensator entspricht, dann erhalten wir unter Verwendung der positiven Wurzel ein $t_1 > 0$, während die Verwendung der negativen Wurzel ein $t_2 < 0$ ergibt. Die Zeit t_2 ist bei der vorgegebenen Anordnung physikalisch nicht sinnvoll. Unter der Annahme, daß

b) $\eta E < 0$, was einer Verzögerung im Kondensator entspricht, erhalten wir nur dann reelle Wurzeln, wenn $v_0^2 \sin^2\alpha > |2 a \eta E|$ ist, falls dagegen $v_0^2 \sin^2\alpha < |2 a \eta E|$ ist, erhält man eine imaginäre Wurzel; es bedeutet dies, daß die Teilchen vor dem Erreichen der oberen Platte so stark abgelenkt werden, daß sie diese nicht mehr erreichen, sondern zum unteren Polschuh fallen. Da bei einer Bahnkurve, die den Polschuh mehrfach schneidet, nur das *erste* Auftreffen physikalisch sinnvoll ist — was der kleineren Zeit entspricht, und da immer $t_2^* \leq t_1^*$ ist —, kommt nur t_2^* in Betracht. Wir erhalten

$$\tau_1 = -\frac{v_0 \sin\alpha}{\eta E} + \sqrt{\frac{v_0^2 \sin^2\alpha + 2 a \eta E}{\eta^2 E^2}}$$

für Teilchen, die im Kondensator beschleunigt werden und

$$\tau_2 = -\frac{v_0 \sin\alpha}{\eta E} - \sqrt{\frac{v_0^2 \sin^2\alpha + 2 a \eta E}{\eta^2 E^2}}$$

für Teilchen, die im Kondensator verzögert werden, ehe sie den oberen Polschuh erreichen. Hebt man $\frac{v_0 \sin\alpha}{\eta E}$ heraus, so kann man beide Fälle vereinigen in

$$t = \frac{v_0 \sin\alpha}{\eta E} \left(+ \sqrt{1 + \frac{2 a \eta E}{v_0^2 \sin^2\alpha}} - 1\right).$$

Setzt man dies in (I) ein, so erhält man:

$$x = \frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H} \sin\frac{H v_0 \sin\alpha}{E}\left(+\sqrt{1+\frac{2a\eta E}{v_0^2\sin^2\alpha}}-1\right), \quad (2)$$

$$y = \frac{v_0 \cos\alpha}{\eta H}\left[\cos\frac{H v_0 \sin\alpha}{E}\left(+\sqrt{1+\frac{2a\eta E}{v_0^2\sin^2\alpha}}-1\right)-1\right].$$

Für Teilchen mit gleichem η und verschiedenem v_0 erhalten wir:

$$\eta = \frac{2E \operatorname{arc\,ctg}^2 \frac{x}{y}}{H^2\left(a - \operatorname{tg}\alpha \frac{x^2+y^2}{y}\cdot \operatorname{arc\,ctg}\frac{x}{y}\right)},$$

während Teilchen mit gleichem v_0 und verschiedenem η auf der Kurve

$$v_0 = \frac{E}{H\cos\alpha}\cdot\left(\frac{x^2+y^2}{y}\right)\cdot\frac{\operatorname{arc\,ctg}^2\frac{x}{y}}{\left(\operatorname{tg}\alpha\cdot\frac{x^2+y^2}{y}\cdot\operatorname{arc\,ctg}\frac{x}{y}-a\right)}$$

liegen.

Spezialfall $H = 0$, $E \neq 0$

Es sei nun der Spezialfall betrachtet, wo das magnetische Feld gleich Null und E verschieden von Null ist. Wir erhalten dann die bekannte Wurfparabel; den Durchstoßpunkt durch die untere Polschuhfläche $z = 0$ erhält man aus Gl. (I)

$$x = -\frac{2 v_0^2 \sin\alpha\cos\alpha}{\eta E}. \quad (3)$$

Für $z = a$ erhält man als Durchstoßpunkt

$$x = \frac{v_0^2 \sin\alpha\cos\alpha}{\eta E}\left(+\sqrt{1+\frac{2a\eta E}{v_0^2\sin^2\alpha}}-1\right). \quad (4)$$

Spezialfall $E = 0$, $H \neq 0$

Ein weiterer Spezialfall ist der, wenn $E = 0$ und $H \neq 0$. Für die untere Polschuhfläche $z = 0$ gibt es in diesem Fall außer der Einschußstelle mit $x = y = z = 0$ keinen Durchstoßpunkt. Die Durchstoßpunkte mit der oberen Platte $z = a$ sind:

$$x = \frac{v_0\cos\alpha}{\eta H}\sin\frac{\eta H a}{v_0\sin\alpha},$$
$$y = \frac{v_0\cos\alpha}{\eta H}\left(\cos\frac{\eta H a}{v_0\sin\alpha}-1\right). \quad (5)$$

Die allgemeine Kurve hat die Gestalt

$$x = \psi \sin\frac{k}{\psi}, \qquad y = \psi\left(\cos\frac{k}{\psi}-1\right)$$

$k = a\operatorname{ctg}\alpha$ (Apparatkonstante), ψ ist nur eine Funktion des Impulses und der magnetischen Feldstärke. Jedem Wert des Kurvenparameters ψ entspricht ein einziger Punkt $(x\,y)$. Wenn ψ von 0 bis ∞ variiert, kann nur eine einzige Kurve bedeckt werden. Der Nullpunkt wird dabei mehrfach durchlaufen, denn für

$$\frac{k}{\psi} = 2\pi,\ 4\pi,\ \ldots\ 2n\pi,\quad n = 1, 2\ldots$$

wird $x = 0$ und $y = 0$. Es ist x positiv im Intervall

$$[0 \text{ bis } \pi],\ [2\pi \text{ bis } 3\pi]\ \ldots\ [2n\pi \text{ bis } (2n+1)\pi],$$

und negativ im Intervall

$$[\pi \text{ bis } 2\pi],\ [3\pi \text{ bis } 4\pi]\ldots[(2n+1)\pi \text{ bis } (2n+2)\pi]$$
$$n = 0, 1, 2\ldots.$$

Das Vorzeichen von y wechselt nicht; es ist durchwegs positiv oder negativ, je nachdem eH positiv oder negativ ist. Die so gewonnene Kurve ist in Abb. 2 dargestellt. Jeder Punkt auf dieser Kurve entspricht bei einem vorgegebenen H einem bestimmten Impuls. Angefangen vom Impuls ∞ (geometrischer Lichtdurchstoßpunkt) bis zum Impuls 0 (Ursprung) sind sämtliche Impulse auf einer endlichen Fläche vertreten. Die Größe der bedeckten Fläche hängt nur von der Konstanten $k = a\operatorname{ctg}\alpha$ ab. Schießt man elektrische Teilchen verschiedener Masse, jedoch gleicher kinetischer Energie, in ein derartiges Feld, so genügt bekanntlich das Magnetfeld allein, um eine Massenaufspaltung zu bewirken. Es sei nochmals her-

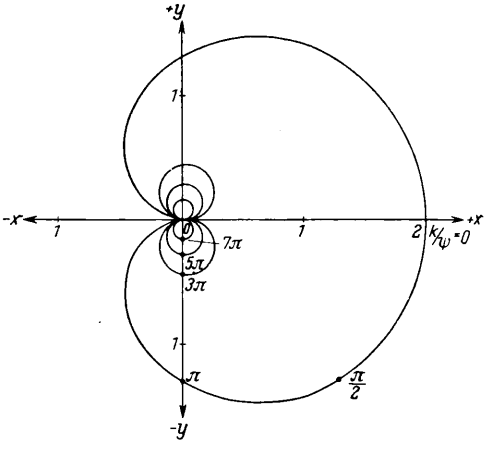


Abb. 2.

$x = \psi \sin\frac{k}{\psi}$; $\quad k = a\operatorname{ctg}\alpha = 2$;

$y = \psi\left(\cos\frac{k}{\psi}-1\right)$; $\quad \psi\ [0 \text{ bis } \infty]$.

vorgehoben, daß sowohl die schwerste wie auch die leichteste Masse auf der vorgelegten Kurve vertreten sein muß. Besonderer Erwähnung bedarf die Anwendung dieses Spektrographen zur Untersuchung radioaktiver Strahlungen, da sowohl die positiven wie die negativen Teilchen auf derselben Platte registriert werden und außerdem die jeweilige Energie und Intensität der Strahlen von der Platte abgelesen werden kann.

In einer folgenden Arbeit wird über Experimente mit dem beschriebenen Spektrographen berichtet werden.

Flammenspektren von Systemen mit NO_2-gebundenem Sauerstoff

Von Hans Behrens * und Fritz Rössler **

(Z. Naturforschg. 6a, 154–160 [1951]; eingegangen am 9. Februar 1951)

Es werden die Flammenspektren der Normaldruckverbrennung der Systeme Leuchtgas-NO, Benzol-NO, Benzol-Tetranitromethan sowie eines Röhrenpulvers wiedergegeben. Charakteristisch für diese Systeme im Unterschied zu Systemen mit Sauerstoffverbrennung sind das Fehlen der C_2-Banden und das Auftreten zweier NH-Banden bei 3240 Å sowie der 4. positiven Gruppe der CO-Banden. Die Befunde lassen sich auf Grund der leichten Reaktion des NO mit Radikalen verstehen gemäß

$$C_2 + NO = CO + CN$$
$$CH + NO = CO + NH,$$

wobei die Reaktionswärmen zur Anregung des CO und NH mit anschließender Ausstrahlung der beobachteten Banden dienen (Chemilumineszenz).

Aus der Ähnlichkeit der Spektren wird geschlossen, daß für alle Treibmittel mit NO_2-gebundenem Sauerstoff (Pulver, Systeme mit $C(NO_2)_4$ oder HNO_3 als Sauerstoffträger) die formulierten Reaktionen beim Verbrennungsvorgang mitwirken.

1. Problemstellung

Aus der Untersuchung der Verbrennung von Tetranitromethangemischen mit verschiedenen Brennflüssigkeiten[1] war geschlossen worden, daß in vielerlei Hinsicht eine enge Verwandtschaft in der Verbrennung dieser flüssigen Gemische mit der Pulververbrennung besteht. Es war auch darauf hingewiesen worden, daß diese Ähnlichkeit im Verhalten bezüglich der Verbrennung z. Tl. auf den Aggregatzustand — in beiden Fällen kondensiert —, z. Tl. auf die Bindung des Sauerstoffes an ein N-Atom zurückzuführen ist. Im Hinblick auf die Verbrennung waren Tetranitromethangemische als Modellsubstanzen für die Untersuchung der Verbrennung von Treibmitteln hingestellt worden. Es lag nahe, die Ergebnisse durch die Untersuchung der Flammenspektren zu erweitern, da gerade aus den Spektren auf instabile Zwischenkörper (Radikale) und deren Elementarreaktionen geschlossen werden kann. Aufgabe dieser Arbeit ist es also, ähnliche Züge in den Flammenspektren der flüssigen und festen Treibmittel mit NO_2-gebundenem Sauerstoff herauszufinden und für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Verbrennung nutzbar zu machen. Zur Ergänzung sind auch einige Versuche mit gasförmigen Brennkomponenten gemacht worden. Da die Untersuchungen bei Normaldruck vorgenommen sind, wird die Anwendung der Ergebnisse auf die Verhältnisse bei höheren Drücken näher diskutiert werden.

2. Experimentelles

a) Spektrographen

Für die Aufnahmen wurden der Zeiß-Glas-Spektrograph GL 12 der Öffnung 1 : 24 im sichtbaren und der Hallesche Quarzspektrograph 1 : 4 im ultravioletten Gebiet benutzt. Die Abbildung der Flammen auf den Spalt geschah angenähert im Maßstab 1 : 1 im sichtbaren Gebiet mittels Achromaten, im ultravioletten mittels einfacher Quarzlinse. Dadurch wird die kurzwellige ultraviolette Strahlung unscharf abgebildet und verliert stark an Intensität. Lediglich für die Aufnahmen 9a und 9b der Pulververbrennung konnte ein Quarz-Flußspat-Achromat verwendet werden, der erst neu eingetroffen war. Als Platten wurden all-

* Weil a. Rhein, Marktstr. 56.
** Weil a. Rhein, Unterbaselweg 27.

[1] H. Behrens, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

vorgehoben, daß sowohl die schwerste wie auch die leichteste Masse auf der vorgelegten Kurve vertreten sein muß. Besonderer Erwähnung bedarf die Anwendung dieses Spektrographen zur Untersuchung radioaktiver Strahlungen, da sowohl die positiven wie die negativen Teilchen auf derselben Platte registriert werden und außerdem die jeweilige Energie und Intensität der Strahlen von der Platte abgelesen werden kann.

In einer folgenden Arbeit wird über Experimente mit dem beschriebenen Spektrographen berichtet werden.

Flammenspektren von Systemen mit NO_2-gebundenem Sauerstoff

Von Hans Behrens * und Fritz Rössler **

(Z. Naturforschg. 6a, 154–160 [1951]; eingegangen am 9. Februar 1951)

Es werden die Flammenspektren der Normaldruckverbrennung der Systeme Leuchtgas-NO, Benzol-NO, Benzol-Tetranitromethan sowie eines Röhrenpulvers wiedergegeben. Charakteristisch für diese Systeme im Unterschied zu Systemen mit Sauerstoffverbrennung sind das Fehlen der C_2-Banden und das Auftreten zweier NH-Banden bei 3240 Å sowie der 4. positiven Gruppe der CO-Banden. Die Befunde lassen sich auf Grund der leichten Reaktion des NO mit Radikalen verstehen gemäß

$$C_2 + NO = CO + CN$$
$$CH + NO = CO + NH,$$

wobei die Reaktionswärmen zur Anregung des CO und NH mit anschließender Ausstrahlung der beobachteten Banden dienen (Chemilumineszenz).

Aus der Ähnlichkeit der Spektren wird geschlossen, daß für alle Treibmittel mit NO_2-gebundenem Sauerstoff (Pulver, Systeme mit $C(NO_2)_4$ oder HNO_3 als Sauerstoffträger) die formulierten Reaktionen beim Verbrennungsvorgang mitwirken.

1. Problemstellung

Aus der Untersuchung der Verbrennung von Tetranitromethangemischen mit verschiedenen Brennflüssigkeiten[1] war geschlossen worden, daß in vielerlei Hinsicht eine enge Verwandtschaft in der Verbrennung dieser flüssigen Gemische mit der Pulververbrennung besteht. Es war auch darauf hingewiesen worden, daß diese Ähnlichkeit im Verhalten bezüglich der Verbrennung z. Tl. auf den Aggregatzustand — in beiden Fällen kondensiert —, z. Tl. auf die Bindung des Sauerstoffes an ein N-Atom zurückzuführen ist. Im Hinblick auf die Verbrennung waren Tetranitromethangemische als Modellsubstanzen für die Untersuchung der Verbrennung von Treibmitteln hingestellt worden. Es lag nahe, die Ergebnisse durch die Untersuchung der Flammenspektren zu erweitern, da gerade aus den Spektren auf instabile Zwischenkörper (Radikale) und deren Elementarreaktionen geschlossen werden kann. Aufgabe dieser Arbeit ist es also, ähnliche Züge in den Flammenspektren der flüssigen und festen Treibmittel mit NO_2-gebundenem Sauerstoff herauszufinden und für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Verbrennung nutzbar zu machen. Zur Ergänzung sind auch einige Versuche mit gasförmigen Brennkomponenten gemacht worden. Da die Untersuchungen bei Normaldruck vorgenommen sind, wird die Anwendung der Ergebnisse auf die Verhältnisse bei höheren Drücken näher diskutiert werden.

2. Experimentelles

a) Spektrographen

Für die Aufnahmen wurden der Zeiß-Glas-Spektrograph GL 12 der Öffnung 1 : 24 im sichtbaren und der Hallesche Quarzspektrograph 1 : 4 im ultravioletten Gebiet benutzt. Die Abbildung der Flammen auf den Spalt geschah angenähert im Maßstab 1 : 1 im sichtbaren Gebiet mittels Achromaten, im ultravioletten mittels einfacher Quarzlinse. Dadurch wird die kurzwellige ultraviolette Strahlung unscharf abgebildet und verliert stark an Intensität. Lediglich für die Aufnahmen 9a und 9b der Pulververbrennung konnte ein Quarz-Flußspat-Achromat verwendet werden, der erst neu eingetroffen war. Als Platten wurden all-

* Weil a. Rhein, Marktstr. 56.
** Weil a. Rhein, Unterbaselweg 27.

[1] H. Behrens, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

gemein Lumiere Super Panchro gewählt, deren Grünlücke in der Empfindlichkeit verhältnismäßig gering ist. Die Spaltbreiten betrugen 0,01 bzw. 0,02 mm. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 3 sec und 15 min.

b) Flammen

Die Herstellung der Flammen mit Tetranitromethan geschah in kleinen Glasröhren (Durchmesser etwa 6 mm) in der gleichen Weise wie früher[1]. Da es sich als notwendig erwies, die eigentliche auf der Flüssigkeitsoberfläche aufsitzende Brennfläche auf den Spektrographen während des Abbrandes abzubilden, wurden neben kurzen (30 mm) auch längere Röhrchen von etwa 150 mm Länge verwandt und das Röhrchen mit dem brennenden Gemisch in der Weise laufend in die Höhe gehoben, daß die primäre Brennfläche dauernd auf den Spektrographenspalt abgebildet wurde. Bei feststehenden, kürzeren Röhrchen erhält man dagegen nur zu Beginn des Abbrandes das Licht der eigentlichen Brennfläche, während für den Rest des Abbrandes nur die sekundäre Flamme wirksam strahlt, die durch die Verbrennung der noch brennfähigen Flammengase mit der Außenluft entsteht. Da keine Quarzröhrchen zur Verfügung standen, wurde bei dem Herunterbrennen der Flamme der kürzerwellige ultraviolette Teil des Spektrums abgeschnitten.

In ähnlicher Weise war die Verbrennung von Pulverröhren zu bewerkstelligen. Um auch hier das Licht der auf der Pulverfläche anliegenden Primärflamme zu erhalten, wurden Pulverröhren von etwa 25 cm Länge in Zaponlack getaucht, getrocknet und sodann einseitig gezündet, so daß sich die Verbrennung lediglich an der Stirnfläche fortpflanzte, wobei wiederum durch geeignete Nachführung der Pulverstange die abbrennende Stirnfläche laufend abgebildet wurde. Der Primärflamme überlagert sich in diesem Falle (im Gegensatz zu den flüssigen Gemischen im Röhrchen) die Sekundärflamme aus der Verbrennung mit der Außenluft. Um genügend lange Belichtungszeiten zu erreichen, wurden bis zu 8 Pulverröhren (à 25 cm Länge) für eine Aufnahme (Spektrum 9a) abgebrannt.

Die Herstellung von Stickoxyd (NO) für die Gasflammen wurde, wie üblich, mit Kupfer und Salpetersäure der Dichte 1,2 im Kippschen Apparat vorgenommen. So hergestelltes NO enthält stets einen Anteil von NO_2, erkennbar durch die Braunfärbung des Gases. Da geringe Beimengungen an NO_2 für unsere Zwecke nicht störten, sondern im Gegenteil wahrscheinlich die Zündgrenzen von Gemischen mit NO wesentlich erweitern und somit die Möglichkeit der Herstellung einer NO-Flamme erleichtern — NO unterhält bekanntlich schlecht die Verbrennung —, wurden keine Versuche zur Ausscheidung des NO_2 aus dem NO unternommen. Die Zusammensetzung der Systeme war stets so gewählt, daß ein Leuchten der Flamme durch Rußbildung gerade vermieden wurde (mit Ausnahme des uns zur Verfügung stehenden Nitroglycerinpulvers).

3. Ergebnisse

Zum Vergleich und zur Beurteilung der Spektren seien zunächst die Spektren von Benzol-Luft-Flammen im Sichtbaren und UV wiedergegeben (Abb. 1 und 2). Die Zuordnung der Linien zu den Trägern ist am Rande vorgenommen, so daß sich eine Beschreibung im einzelnen erübrigt.

Das Spektrum kann als typisch für die Klasse der Kohlenwasserstoffe angesehen werden. Es sei vermerkt, daß nach Angaben der Literatur[2] und nach eigenen früheren Untersuchungen Flammen, bei denen der Sauerstoff durch N_2O ersetzt ist, fast die gleichen Spektren zeigen wie Sauerstoff-Flammen. Es treten lediglich zusätzlich einige Banden auf, die gewissen Stickstoffverbindungen, wie CN, NH, NO, zukommen. Ein ähnliches Spektrum ergibt sich auch, wenn man einer üblichen Gas-Luft-Flamme nur geringe Mengen von NO_2 oder HNO_3 zumischt. Spektrum 3 ist von einer Leuchtgas-Luft-Flamme gewonnen, bei der das Leuchtgas auf dem Wege zum Brenner durch eine Waschflasche mit Salpetersäure geleitet wurde. Die Intensität der C_2-Banden ist abhängig vom Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnis und tritt bei Flammen mit ausreichender Luftzufuhr zurück, ohne allerdings bei mageren Flammen ganz zu verschwinden.

Wir gehen jetzt zu Spektren über, die durch Verbrennung mit NO bzw. NO_2-gebundenem Sauerstoff erhalten wurden. Abb. 4 zeigt das Spektrum einer Benzol-NO-Flamme, Abb. 5 einer Leuchtgas-NO-Flamme, wobei allerdings zu beachten ist, daß die letztere keine frei brennende Flamme, sondern eine Diffusionsflamme unter Mitwirkung der umgebenden Luft ist. Beide Spektren stimmen, abgesehen von der sehr unterschiedlichen Intensität, vollständig überein, wie an Hand der Originalplatten auch für die schwächeren Linien einwandfrei festgestellt werden konnte.

Abb. 4 zeigt stark die NO-Banden sowie die 4. positive Gruppe der CO-Banden. Abb. 5 zeigt schwach die

[2] Vgl. A. G. Gaydon, Spectroscopy and Combustion Theory. 2. Aufl., London 1948.

NO-Banden, stark dagegen NH-Banden, wobei besonders die beiden Linien bei 3240 Å und 3250 Å interessieren, da sie bisher in Flammen nicht aufgefunden wurden. Diese NH-Banden sind, wie deutlich bei Betrachtung der Platte gegen eine helle Lichtquelle zu erkennen ist, auch in dem Spektrum der Benzol-NO-Flamme vorhanden, also in dem zu Abb. 5 gehörenden Spektrum. Es fehlen dagegen in beiden Spektren vollständig die sonst überall vertretenen C_2-Banden.

Ganz ähnliche Züge tragen nun die Spektren, die aus der Tetranitromethanverbrennung mit Benzol gewonnen sind. Abb. 6 zeigt zunächst ein Spektrum, das bei feststehendem Abbrandröhrchen gewonnen ist, wo also im wesentlichen die Sekundärflamme sich über die ganze Höhe des Spektrums auswirkt (OH und schwache NO-Banden), während die Banden, die der Primärflamme zugeordnet sind, relativ kurze Linien am Rande darstellen, nämlich Banden des CN, CH und NH. Es fehlen wiederum die C_2-Banden. Das gleiche Ergebnis zeigt Abb. 7 des gleichen Brenngemisches für das Sichtbare, wobei lediglich die Primärflamme durch Nachführung des Brennröhrchens abgebildet war: es treten auf CH- und CN-Banden, es fehlen C_2-Banden. Darunter zeigt Abb. 8 sogleich das entsprechende Spektrum der Primärflamme des Pulvers, auch unter Nachführung der Pulverstange gewonnen. Es treten hier die gleichen Linien auf, wenn auch schwächer als in Abb. 7. Beim Pulverspektrum sind auch deutlich die CaO-Banden sichtbar. Ob die zwei langwelligen Banden bei 6300 und 6500 Å der Abb. 7 gleichfalls CaO-Banden sind, oder einem anderen Träger zuzuordnen sind (evtl. NC oder H_2O), läßt sich aus diesen Aufnahmen nicht eindeutig entscheiden.

Die Pulverspektren im UV (Abb. 9 a, b, c), die nach abnehmenden Belichtungszeiten geordnet sind, damit auch die im nahen UV und Sichtbaren gelegenen Banden aus dem sonst alles überstrahlenden Kontinuum hervortreten, zeigen die gleichen Charakteristika wie die NO-Flammen, nämlich neben den OH-banden die des CN, NH und NO. Daß bei den üblichen Aufnahmen des Pulverspektrums im Sichtbaren und UV-Gebiet[1] keine Banden außer denen des CaO beobachtet wurden, hängt damit zusammen, daß dort nur die Sekundärflamme, und zwar bei kurzer Belichtungszeit, zur Aufnahme gelangte. Die für die NO-Verbrennung charakteristischen NH-Banden bei 3240 und 3253 Å sind in der Reproduktion 9 b schwach zu erkennen, während die CO-Banden nicht vorhanden sind. Die letzteren sind jedoch auch bei der im UV lichtstarken Abb. 4 nur schwach zu erkennen, so daß ihr Auftreten erst bei wesentlich längeren Belichtungszeiten unter Ausschalten der kontinuierlichen Rußstrahlung zu erwarten wäre.

Während bei der Pulververbrennung das kontinuierliche Leuchten offenbar lediglich von den hellstrahlenden glühenden Rußteilchen ausgesandt wird, zeigt die Flamme der Tetranitromethanverbrennung 2 Kontinua, die deutlich aus Abb. 7 erkennbar sind und die der Flamme eine für das Auge blaue Farbe verleihen. Strahlende Rußteilchen sind bei der angewandten Gemischzusammensetzung [1 Vol. Benzol auf 4 Vol. $C(NO_2)_4$] nicht vorhanden. Um auch den Unterschied gegenüber dem Kontinuum der schwarzen Strahlung in Spektrum 8 deutlich zu machen, haben wir die Plattenschwärzung beider Aufnahmen mit dem Zeißschen Photometer registriert und in Abb. 10 wiedergegeben. Nach der Lage des kurzwelligen Kontinuums dürfte es sich hierbei um das gleiche Kontinuum handeln, das bei der CO-O_2-Flamme ausgestrahlt wird und der Reaktion $CO+O=CO_2$ zugeschrieben wird. Noch schwieriger ist das langwellige Kontinuum einzuordnen; es könnte sich hier um das gleiche Kontinuum handeln, das von dem roten Saum von in Luft brennenden Wasserstoff-Flammen ausgesandt wird und von Gaydon dem H_2O zugeschrieben wird. In Abb. 5 (Leuchtgas-NO) ist, allerdings in dieser Wiedergabe schlecht, ein weiteres Kontinuum zwischen diesen beiden Kontinua, im gelb-grünen Spektralbereich zu erkennen, das offenbar dem von Gaydon näher beschriebenen Kontinuum entspricht und der Reaktion $NO+O$ zugeordnet wird.

4. Diskussion

Für die Auswertung der Spektren zur Aufklärung der Verbrennungsreaktion mit NO_2-gebundenem Sauerstoff ist es zweckmäßig, zu unterscheiden zwischen Banden, die bereits bei Zusatz geringer Mengen von NO_2 (oder HNO_3) entstehen, und solchen, die typisch sind für den Fall, daß für die Verbrennung nur gebundener Sauerstoff zur Verfügung steht. So entstehen die CN- und NO-Banden sowie die NH-Banden bei 3360 Å bereits bei Spuren gebundenen Stickstoffes, z. B. auch bei O_2-Verbrennung von Anilin, Pyridin usw. Charakteristisch für die Verbrennung mit NO [3] bzw. mit NO_2-gebundenem Sauerstoff sind dagegen die Banden der 4. positiven Gruppe des CO im UV, des NH bei 3240 Å und

[3] H. Behrens, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 535 [1950].

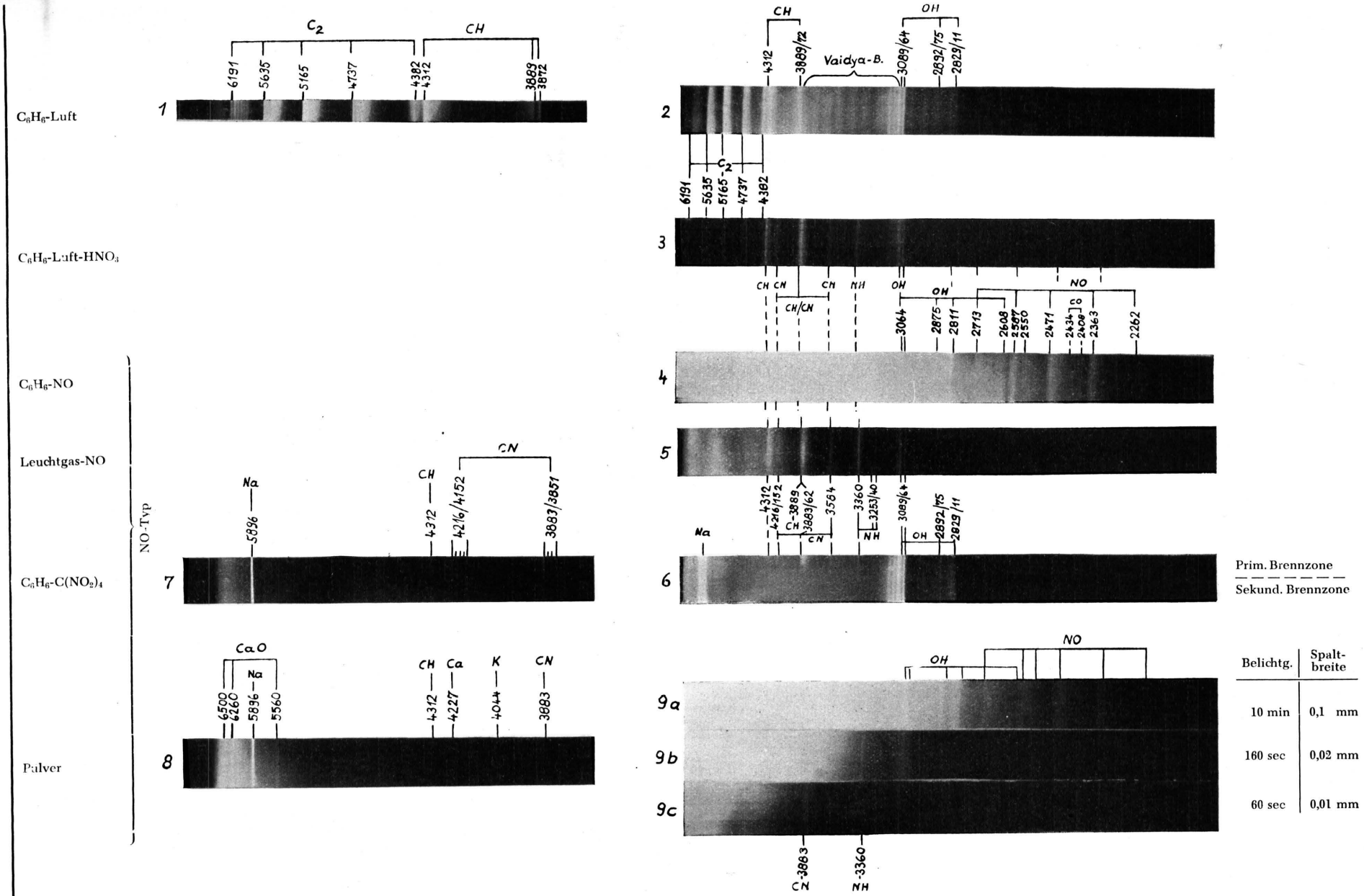


Abb. 1—9. Übersicht über die erhaltenen Spektren.

3250 Å sowie das Nichtauftreten der C_2-Banden. Nach Gaydon[2] sind die 2 NH-Banden in Flammen bisher nicht festgestellt worden, sondern außer in elektrischen Entladungen sind sie nur von Gleu beim Zerfall von Chlorazid in Chemilumineszenz gefunden worden. Die CO-Banden treten in Flammen gewöhnlich ebenfalls nicht auf, sondern sind von Gaydon erst bei langer Belichtung in Niederdruckflammen von Kohlenwasserstoff-O_2-Gemischen und im Innenkegel des Sauerstoff-Acetylen-Schweißbrenners gefunden worden. Es ist zu vermuten, daß in diesen Fällen die Erzeugung der CO-Banden mit der Bildung von NO bei den hohen Flammentemperaturen zusammenhängt.

Von besonderer Bedeutung ist, daß diese charakteristischen Eigenheiten sowohl bei der Verbrennung mit NO wie mit gebundenem NO_2 auftreten. Diese Tatsache steht im Einklang mit Versuchen[4] mit dem System H_2-O_2-NO_2, das sich reaktionskinetisch in thermischer wie in photochemischer Hinsicht bei Temperaturen über 300° C vollkommen ähnlich verhält, so daß auf gleichartigen Reaktionsmechanismus in beiden Fällen geschlossen werden kann. Nun weiß man aber, daß beim photochemischen Versuch primär eine Spaltung des NO_2 in NO+O stattfindet, so daß dieser Vorgang auch der thermischen Reaktion zugrunde gelegt werden darf. Aus unseren Versuchen darf also geschlossen werden, daß auch bei der gebundenen NO_2-Gruppe dieselbe Reaktion den wesentlichen Vorgang darstellt, ein Schluß, der auch aus dem Auftreten von größeren NO-Mengen im Verbrennungsgas gezogen werden kann. „Sauerstoffähnlich" dagegen verhalten sich die Systeme mit N_2O als Sauerstofflieferanten, deren Flammen z. B. kein Verschwinden der C_2-Banden zeigen.

Zur Diskussion der hervorgehobenen Unterschiede in den Spektren wollen wir zunächst die Sauerstofflieferanten O_2 und NO vergleichen. O_2 ist normal im $^3\Sigma$-Zustand mit der Elektronenstruktur[5] $:\dot{\dot{O}}\dddot{:}\dot{\dot{O}}:$, also mit Einfachbindung und zwei 3-Elektronenbindungen. NO ist im $^2\Pi$-Zustand mit der Elektronenstruktur $:N\dddot{:}O:$, enthält also neben der Doppelbindung eine 3-Elektronenbindung. Während nun im O_2 die beiden 3-Elektronenbindungen sich gegenseitig durch Resonanz stabilisieren, kann das NO infolge seiner ungeraden Elektronenzahl leicht die 3-Elektronenbindung lösen und mit dem ungepaarten Elektron Reaktionen eingehen. Stickoxyd hat also in gewissem Sinne Radikalcharakter und ist deshalb reaktionsfreudig, sofern es für sein N-Atom einen geeigneten Verbindungspartner findet. So ist bekannt, daß bei Zusatz von NO zu reagierenden Systemen Kettenreaktionen durch Abreaktion der Radikale als Kettenträger unterdrückt werden[3].

Denselben Einfluß übt nun NO als Verbrennungspartner aus, wobei es ziemlich gleichgültig bleibt, ob NO primär oder als Zwischenprodukt aus der NO_2-Zersetzung als Sauerstofflieferant auftritt. Das starke Auftreten der C_2- und CH-Banden bei O_2-Verbrennung ist auf deren langsame Abreaktion mit O_2 und die dadurch bedingte Anreicherung, das Verschwinden der C_2-Banden bei NO-Verbrennung auf die Leichtigkeit der Reaktion[6]

$$C_2 + NO = CO + CN + 163 \text{ Cal } (7{,}1 \text{ eV}) \qquad \text{(I)}$$

zurückzuführen; und zwar muß infolge schneller Reaktion nach (I) die Konzentration der C_2-Moleküle so gering bleiben, daß bei den von uns angewandten Bedingungen keine C_2-Banden mehr zu beobachten waren. Bei längerer Belichtung wären diese Banden natürlich auch zu erwarten, und auf der Platte der Abb. 7 (Benzol-Tetranitromethan-Gemisch) sind, wenn auch nur sehr schwache Andeutungen von C_2-Banden vorhanden.

Für die Reaktion der CH-Radikale ergibt die entsprechende Reaktion

$$CH + NO = CO + NH + 139 \text{ Cal } (6{,}0 \text{ eV}). \qquad \text{(II)}$$

Diese Reaktion scheint wegen des Auftretens der CH-Banden nicht ganz so leicht zu verlaufen wie (I), nach der geringen Intensität der Banden dürfte sie aber schneller als die entsprechende Reaktion mit O_2 verlaufen. Eine Reaktion des NO mit OH ist nicht zu erwarten, da die Reaktion endotherm verläuft:

$$OH + NO = NH + O_2 - 20 \text{ Cal}. \qquad \text{(III)}$$

Auf Grund der Reaktionen läßt sich auch das Auftreten der NH-Banden bei 3240 Å und 3253 Å verstehen. Diese Banden entstehen durch den Übergang $b\,^1\Pi \rightarrow a\,^1\Delta$. Der $b\,^1\Pi$-Zustand benötigt zur Anregung 4,88 eV, nach Reaktion (II) werden 6,0 eV frei. Die Reaktionswärme reicht also aus, den $^1\Pi$-Term anzu-

[4] Norrish u. Griffiths, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **139**, 147 [1933].

[5] L. Pauling, Z. Naturforschg. **3a**, 438 [1948].

[6] Die Wärmetönungen der Reaktionen sind auf Grund der Annahme berechnet, daß die Sublimationswärme des Kohlenstoffes 170,4 Cal/Mol beträgt. Sollte der niedrigere Wert von 125 Cal/Mol, der insbesondere von Herzberg auf Grund spektroskopischer Untersuchungen vorgeschlagen wird, richtig sein, so erniedrigen sich die Wärmetönungen von (I) und (II) um etwa 45 Cal/Mol (2 eV).

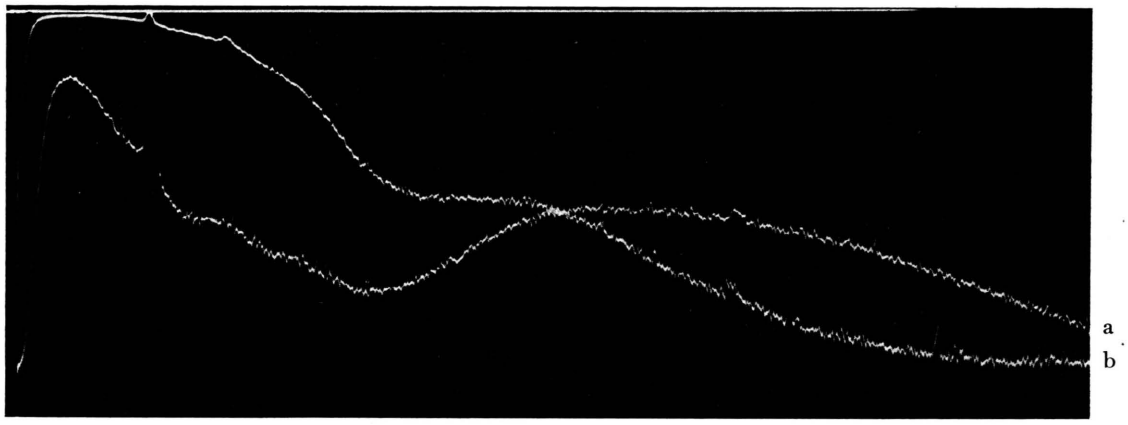


Abb. 10. Photometerkurven der Spektren 7 (Kurve a) und 8 (Kurve b, Rußleuchten). Beide Kurven sind am unteren Rand der Spektren aufgenommen.

regen, wobei sogar noch eine geringe Überschußenergie bleibt. Es handelt sich also um einen typischen Chemilumineszenzvorgang.

Ganz ähnlich ist die Lage bei den CO-Banden, die dem Übergang $^1\Pi \rightarrow \Sigma$ entsprechen. Zur Anregung in den $^1\Pi$-Zustand sind 8,04 eV erforderlich, eine Energie, die nur durch Zusammenwirken von Reaktionswärme und thermischer Energie in Flammen aufgebracht werden kann. Die Reaktionswärme von Gl. (I) stellt den wesentlichen Beitrag, während der Differenzbetrag von etwa 1 eV bei Flammentemperaturen ohne Schwierigkeiten aus der kinetischen Energie der Teilchen geliefert werden kann. Die Höhe der Anregungsenergie erklärt ohne weiteres das Fehlen dieser Banden in normalen O_2-Flammen, da dort nicht mit Gl. (I) entsprechenden Reaktionen gerechnet werden kann.

Es bleibt noch zu klären, welche Rolle das aus der Zersetzung von NO_2 hervorgehende O-Atom spielt. Die photochemische Zersetzung des NO_2 verläuft bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 3650 Å und kürzer mit der Quantenausbeute 2; diese Ausbeute kommt dadurch zustande, daß sich an die Primärreaktion die Sekundärreaktion $NO_2+O=NO+O_2$ anschließt, so daß pro Lichtquant 2 Moleküle NO entstehen. Diese Reaktion vollzieht sich also auch in unseren Flammen; weiter kommt außer der direkten Reaktion mit höheren organischen Komplexen (Brennstoff und dessen ersten Zersetzungsprodukten) Reaktion mit dem Verbrennungsprodukt CO in Frage, also $CO+O=CO_2$ unter Aussendung des Kontinuums, das in unseren Versuchen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Tetranitromethan im Innern der Abbrandröhrchen oberhalb der brennenden Flüssigkeitsoberfläche in einer Länge von etwa 1—2 cm als sichtbares blaues Leuchten auftritt (vgl. auch Abb. 7 und 10), also ohne Mitwirkung von Sauerstoff der umgebenden Luft bei einer Sekundärverbrennung des abströmenden CO bei unvollständiger Primärverbrennung. Spektroskopische Untersuchungen der Pulververbrennung in Bomben durch Muraour[7] haben ergeben, daß bereits bei maximalen Verbrennungsdrücken von etwa 50 Atm. die OH-Banden verschwinden. Das Nichtauftreten der bekannten Banden (CH, CN) ist zunächst darauf zurückzuführen, daß die unmittelbar am Pulverkörper anliegende Brennfläche bei einer normalen Bombenverbrennung nur wenig zur wirksamen Einstrahlung in den Spektrographen beiträgt, zum anderen haben Verbrennungsversuche von Bell[8] mit Gasgemischen in Bomben und in stationären Flammen auf Brennern gezeigt, daß bei Verbrennungsdrücken von 10 und 20 Atm. die Banden schon stark geschwächt sind und bei Drücken über 30 Atm. fast ganz verschwinden, so daß auch bei der Pulververbrennung oberhalb 50 Atm. Brenndruck keine Banden mehr zu erwarten sind. Die Zeit zwischen den Stößen der Moleküle ist bei diesen Drücken so gering, daß die Anregungsenergie im allgemeinen im Stoß zweiter Art abgegeben wird, ehe Ausstrahlung erfolgen kann.

Auf den Ablauf der hier formulierten Zweierstoß-Reaktionen mit NO dürfte dagegen eine wesentliche Steigerung des Druckes gegenüber Normaldruck nur wenig ausmachen, so daß auch bei der praktischen

[7] J. Rouwillois u. H. Muraour, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1719 [1938].

[8] J. Bell, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **158**, 429 [1937].

Verbrennung von Treibmitteln mit NO_2-gebundenem Sauerstoff unter höheren Drücken (Raketen, Geschütz) mit diesen Reaktionen zu rechnen ist, auch wenn die Banden der zugehörigen Zwischenkörper nicht zu verzeichnen sind. Die Erhöhung des Druckes bringt jedoch vor allem eine Begünstigung des Ablaufes von Dreierreaktionen, die die Verbrennung mit steigendem Druck vollständiger in Richtung der Bildung von elementarem Stickstoff gestalten, wodurch lediglich der Umsatz über die Reaktionen (I) und (II) anteilmäßig, aber nicht in ihrer absoluten Höhe, beeinträchtigt wird. Untersuchungen der Verbrennung von Treibmitteln bei Normaldruck sind deshalb besonders geeignet, den Ablauf von Zweierstoß-Reaktionen hervortreten zu lassen, die bei höherem Druck relativ in den Hintergrund treten, jedoch auch dort für manche Verbrennungseigenschaften von wesentlicher Bedeutung sind. Nicht näher berücksichtigt wurden in dieser Arbeit wegen der experimentellen Schwierigkeiten in der Handhabung Brennstoffgemische mit HNO_3 als Sauerstofflieferant; da jedoch auch hier der Sauerstoff NO_2-gebunden vorhanden ist, dürften unsere Ergebnisse auch in den Hauptzügen für diese Gemische gelten.

Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Benzoldampf

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 160—165 [1951]; eingegangen am 8. Januar 1951)

Während die Änderung der Anregungsbedingungen bei Atomen das Verhältnis von Bogen- zu Funkenspektren variiert, treten bei vielatomigen organischen Molekülen außer der arteigenen Molekülemission auch Spektren auf, die Bruchstücken des Moleküls zugeordnet werden müssen. Die Methode, wie man in der positiven Säule einer Glimmentladung die Anregungsbedingungen ändern kann, ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] beschrieben worden.

Bei einer derartigen Untersuchung an Benzol erscheinen eine Reihe von Spektren, von denen vier bisher unbekannt waren. Diese Spektren sind isolierbar, weil jedes von ihnen nur unter bestimmten Anregungsbedingungen erscheint. Das Auftreten dieser Spektren ist vermutlich so zu verstehen, daß das Benzol je nach den Anregungsbedingungen in verschiedene Bruchstücke zerfällt, die durch ihr Leuchten nachgewiesen werden. Die Träger der vier neuen Spektren selbst lassen sich noch nicht definitiv angeben.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1] haben die Verfasser gezeigt, daß sich in der positiven Säule einer Glimmentladung die Anregungsbedingungen einer organischen Substanz in gewissen Grenzen variieren lassen. Da die nachstehende Arbeit eine Fortsetzung der dort mitgeteilten Überlegungen ist, seien diese als bekannt vorausgesetzt. Die Methode ist etwa folgende: Brennt man eine Glimmentladungsröhre mit reinem Helium, so stellt sich in der positiven Säule eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung ein, die durch 19,81 eV (1. Anregungszustand) und 24,58 eV (Ionisierungsgrenze) charakterisiert ist. Diese Geschwindigkeitsverteilung wird nun geändert, wenn man Moleküle hineinverdampft, die andere charakteristische eV-Werte besitzen. Bei hohem Dampfdruck der Moleküle wird sich schließlich die Elektronengeschwindigkeitsverteilung einstellen, die deren eigenen eV-Werten entspricht, d. h. also, bei konstantem Heliumdruck wird die Elektronengeschwindigkeitsverteilung von der Menge der zugesetzten Moleküle abhängig sein. Damit werden die Anregungsbedingungen für die Untersuchungssubstanz durch deren Dampfdruck variierbar.

Bei Versuchen dieser Art stellt sich nun heraus, daß nicht etwa nur *ein* Molekülspektrum erscheint, das sich mit den Anregungsbedingungen ändert, sondern es treten verschiedene Bandenspektren auf, deren Erscheinen an bestimmte Dampfdruckbereiche gebunden ist.

Im folgenden sollen für den Fall von Helium und Benzol die Befunde beschrieben werden. Da bei Benzol die charakteristischen eV-Werte (4,72 eV = 1. angeregter Singulett-Zustand*; 9,19 eV = Ionisierungsgrenze) wesentlich tiefer als bei der reinen Heliumentladung liegen, wird sich bei schrittweiser

[1] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].

* Der tiefste Triplett-Zustand liegt bei 3,63 eV.

Verbrennung von Treibmitteln mit NO_2-gebundenem Sauerstoff unter höheren Drücken (Raketen, Geschütz) mit diesen Reaktionen zu rechnen ist, auch wenn die Banden der zugehörigen Zwischenkörper nicht zu verzeichnen sind. Die Erhöhung des Druckes bringt jedoch vor allem eine Begünstigung des Ablaufes von Dreierreaktionen, die die Verbrennung mit steigendem Druck vollständiger in Richtung der Bildung von elementarem Stickstoff gestalten, wodurch lediglich der Umsatz über die Reaktionen (I) und (II) anteilmäßig, aber nicht in ihrer absoluten Höhe, beeinträchtigt wird. Untersuchungen der Verbrennung von Treibmitteln bei Normaldruck sind deshalb besonders geeignet, den Ablauf von Zweierstoß-Reaktionen hervortreten zu lassen, die bei höherem Druck relativ in den Hintergrund treten, jedoch auch dort für manche Verbrennungseigenschaften von wesentlicher Bedeutung sind. Nicht näher berücksichtigt wurden in dieser Arbeit wegen der experimentellen Schwierigkeiten in der Handhabung Brennstoffgemische mit HNO_3 als Sauerstofflieferant; da jedoch auch hier der Sauerstoff NO_2-gebunden vorhanden ist, dürften unsere Ergebnisse auch in den Hauptzügen für diese Gemische gelten.

Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Benzoldampf

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 160—165 [1951]; eingegangen am 8. Januar 1951)

Während die Änderung der Anregungsbedingungen bei Atomen das Verhältnis von Bogen- zu Funkenspektren variiert, treten bei vielatomigen organischen Molekülen außer der arteigenen Molekülemission auch Spektren auf, die Bruchstücken des Moleküls zugeordnet werden müssen. Die Methode, wie man in der positiven Säule einer Glimmentladung die Anregungsbedingungen ändern kann, ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] beschrieben worden.

Bei einer derartigen Untersuchung an Benzol erscheinen eine Reihe von Spektren, von denen vier bisher unbekannt waren. Diese Spektren sind isolierbar, weil jedes von ihnen nur unter bestimmten Anregungsbedingungen erscheint. Das Auftreten dieser Spektren ist vermutlich so zu verstehen, daß das Benzol je nach den Anregungsbedingungen in verschiedene Bruchstücke zerfällt, die durch ihr Leuchten nachgewiesen werden. Die Träger der vier neuen Spektren selbst lassen sich noch nicht definitiv angeben.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1] haben die Verfasser gezeigt, daß sich in der positiven Säule einer Glimmentladung die Anregungsbedingungen einer organischen Substanz in gewissen Grenzen variieren lassen. Da die nachstehende Arbeit eine Fortsetzung der dort mitgeteilten Überlegungen ist, seien diese als bekannt vorausgesetzt. Die Methode ist etwa folgende: Brennt man eine Glimmentladungsröhre mit reinem Helium, so stellt sich in der positiven Säule eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung ein, die durch 19,81 eV (1. Anregungszustand) und 24,58 eV (Ionisierungsgrenze) charakterisiert ist. Diese Geschwindigkeitsverteilung wird nun geändert, wenn man Moleküle hineinverdampft, die andere charakteristische eV-Werte besitzen. Bei hohem Dampfdruck der Moleküle wird sich schließlich die Elektronengeschwindigkeitsverteilung einstellen, die deren eigenen eV-Werten entspricht, d. h. also, bei konstantem Heliumdruck wird die Elektronengeschwindigkeitsverteilung von der Menge der zugesetzten Moleküle abhängig sein. Damit werden die Anregungsbedingungen für die Untersuchungssubstanz durch deren Dampfdruck variierbar.

Bei Versuchen dieser Art stellt sich nun heraus, daß nicht etwa nur *ein* Molekülspektrum erscheint, das sich mit den Anregungsbedingungen ändert, sondern es treten verschiedene Bandenspektren auf, deren Erscheinen an bestimmte Dampfdruckbereiche gebunden ist.

Im folgenden sollen für den Fall von Helium und Benzol die Befunde beschrieben werden. Da bei Benzol die charakteristischen eV-Werte (4,72 eV = 1. angeregter Singulett-Zustand*; 9,19 eV = Ionisierungsgrenze) wesentlich tiefer als bei der reinen Heliumentladung liegen, wird sich bei schrittweiser

[1] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5 a**, 657 [1950].

* Der tiefste Triplett-Zustand liegt bei 3,63 eV.

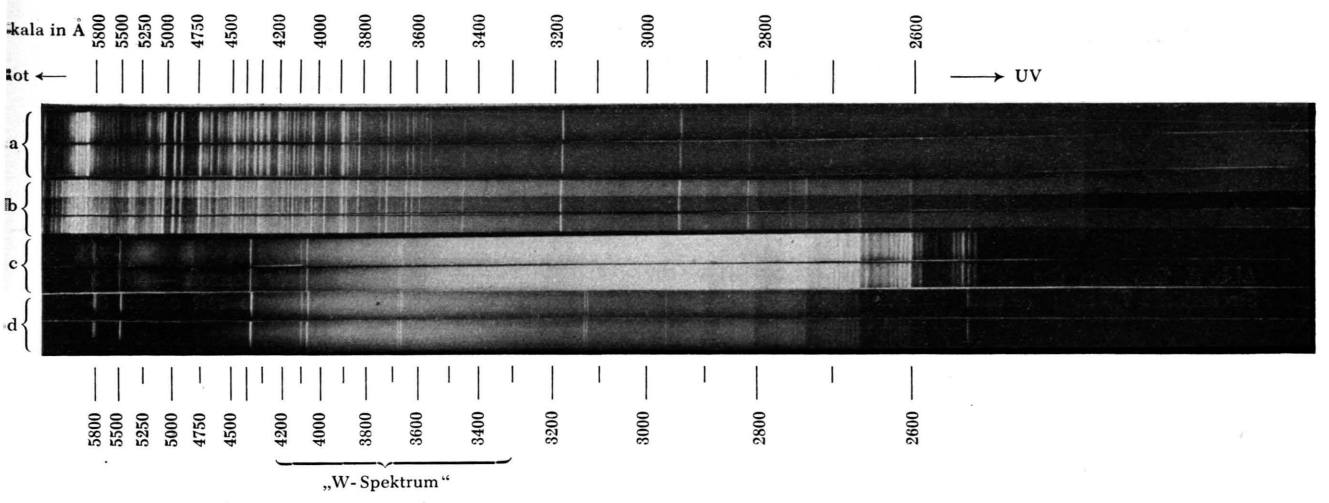


Abb. 1. Emissionsspektren einer Glimmentladung von Helium mit Benzoldampf. He-Druck konstant einige Zehntel mm, Benzoldampfdruck variabel.

	Temperatur am Verdampfungsort	Stromstärke
a	— 70° C	10 mA,
b	— 50° C	7,5 mA,
c	— 33° C	20 mA,
d	+ 20° C	60 mA.

Kontaktkopien von Aufnahmen mit mittlerem Hilger-Quarz-Spektrographen. Die Spektren b, c, d enthalten Hg-Vergleichslinien. Platte: Perutz peromnia. Bei der Reproduktion sind von jeder Druckstufe je 2—3 Spektren aneinandergefügt, da die Originalspektren sehr schmal sind.

Erhöhung des Benzoldampfdruckes die Elektronengeschwindigkeitsverteilung allmählich nach niedrigeren Werten zu verschieben.

In Abb. 1 ist eine solche Versuchsreihe wiedergegeben. Als Untersuchungssubstanz wurde Benzol, p. a., von der Firma Merck, Darmstadt, benutzt. Die Spektren sind mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen. Es sind immer solche Druckstufen gewählt worden, bei denen eine merkliche Änderung des Leuchtens festgestellt werden konnte.

1. Wenn man zunächst Benzol nur spurenweise einer Heliumentladung zusetzt, dann werden diese Moleküle mit wesentlich höheren Elektronengeschwindigkeiten angeregt, als es in der reinen Benzolentladung der Fall ist. In Abb. 1, Spektrum a, ist dieses Stadium aufgenommen bei einer Benzoltemperatur von —70° C am Verdampfungsort, die einem Benzolsättigungsdampfdruck von einigen Hundertstel mm entspricht[2]. Bei den vorliegenden Versuchen beträgt der Druck des Heliums im allgemeinen einige Zehntel mm. Unter diesen Anregungsbedingungen sieht man neben einem sehr starken Heliumspektrum die Spektren von C_2, H_2 und CH. Die Anwesenheit von C_2 wird durch die Swan-Banden (0,0-Bande 5165 Å) nachgewiesen. H_2 macht sich vor allem durch seine starken Banden im Roten bei 5800—6100 Å bemerkbar; das kontinuierliche H_2-Spektrum ist ebenfalls, allerdings relativ schwach, zu erkennen. Das Auftreten der Bande 4313 Å deutet darauf hin, daß auch CH in der Entladung entsteht. Da die normale Emission des Benzolringes in der Gegend von 2600 bis 3000 Å nicht zu beobachten ist, muß man schließen, daß die Benzolmoleküle vollständig zerstört werden, wenn sie mit den Elektronengeschwindigkeiten der Heliumentladung oder durch den metastabilen Heliumzustand bei 19,81 eV angeregt werden.

Während man bei Energieübertragung von Helium auf geringe Beimischungen von Fremdatomen oder von 2-atomigen Molekülen (z. B. CO) das Leuchten ionisierter Zustände beobachtet (Funken-Spektren), führt sie bei organischen vielatomigen Molekülen, wie hier beim Benzol, zu einer vollständigen Zerstörung der Moleküle.

2. In Abb. 1, Spektrum b, ist nun der Dampfdruck des Benzols etwas erhöht worden (~ 0,3 mm am Ver-

[2] Wie in der früheren Arbeit erwähnt, stellen diese Dampfdruckangaben einen Maximalwert dar, weil der Benzoldampf ja durch die positive Säule nach den Kühlfallen (in flüssigem Stickstoff) hinströmt, wo er sich in festem Zustand niederschlägt.

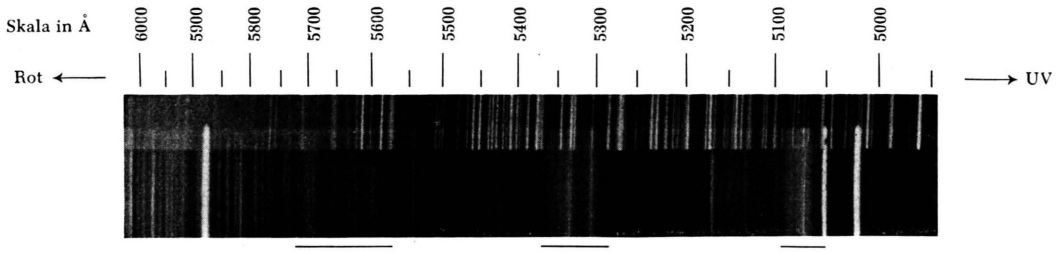


Abb. 2. Emission des „T"-Spektrums. He-Druck einige Zehntel mm, Temperatur des Bades für Benzol: —50° C. Stromstärke 7,5 mA; 15 min belichtet. Fe-Vergleichsspektrum; Platte: Perutz peromnia. Aufnahme mit einem 3-Prismen-Spektrographen nach Zeiß-Försterling; $f = 27$ cm.

dampfungsort). Auch hier sind die Heliumlinien noch stark sichtbar, haben aber in ihrer Gesamterscheinung gegen Abb. 1, Spektr. a, etwas abgenommen. Neben C_2, H_2 und CH (CH ist etwas intensiver geworden als in Abb. 1, Spektr. a) erscheinen 2 oder 3 neue Bandengruppen im Sichtbaren. Diese Bandengruppen sind in Abb. 2 (nach Aufnahmen mit größerer Dispersion mit einem 3-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling) wiedergegeben. Sie liegen bei 5060 bis 5080 Å, 5300—5350 Å und bei 5600 Å, wobei die Zugehörigkeit der dritten Gruppe bei 5600 Å noch nicht gesichert ist, da sie als die schwächste Gruppe durch die überlagerten Wasserstofflinien besonders wenig hervortritt.

Diese Bandengruppen werden deshalb als zusammengehörig betrachtet, weil sie immer gleichzeitig auftreten und sich ihr Intensitätsverhältnis zueinander nicht ändert. Soweit den Verfassern bekannt, sind diese Banden bisher nie erwähnt worden. Sie treten am klarsten bei kleinen Stromstärken (3—7,5 mA) hervor, während sie bei größeren Stromstärken (10 mA und höher) schon merklich an Intensität verlieren. Ihr Erscheinen ist an ein ziemlich eng begrenztes Mischungsverhältnis von Helium + Benzol gebunden. Es gehört also eine ganz bestimmte Elektronengeschwindigkeitsverteilung dazu, um im Benzol diesen Träger herzustellen und anzuregen.

Über den Träger selbst läßt sich zunächst wenig aussagen. Es sei nur bemerkt, daß beim Naphthalin, Diphenyl und Diphenylmethan ($C_6H_5-CH_2-C_6H_5$) unter ähnlichen Mischungsverhältnissen mit Helium auch diese Banden beobachtet werden. (Versuche mit weiteren Substanzen liegen bisher nicht vor.) Vermutlich handelt es sich bei dem Träger um ein Molekülbruchstück mit mehr als 2 Atomen, da bei den hier vorhandenen Atomen, (C, H, He) das Leuchten der 2-atomigen Verbindungen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bekannt ist und nicht mit dem neuen Spektrum übereinstimmt. Zur Unterscheidung von den weiter unten diskutierten neuen Spektren sei dieses als „T-Spektrum" bezeichnet. Außerdem ist in Abb. 1, Spektr. b, im Ultraviolett (Gegend 2600—3000 Å) die bekannte Emission des unzerstörten Benzolringes schwach angedeutet.*

Die Ergebnisse der Abb. 1, Spektr. a und b, lassen sich zusammenfassend etwa so beschreiben: In Abb. 1, Spektr. a, tritt eine vollständige Zerstörung des Benzolmoleküls ein. Durch die Dampfdruckerhöhung in Abb. 1, Spektr. b, findet eine Verschiebung der Elektronengeschwindigkeiten nach kleineren Werten hin statt, die sich in dem Auftreten größerer Molekülbruchstücke ausdrückt; auch sind die ersten Anzeichen von dem Leuchten unzerstörter Moleküle vorhanden.

Einen Anhaltspunkt für die Energie, die für das Auftreten des „T-Spektrums" notwendig ist, geben Versuche, bei denen Benzol in eine Entladung von Quecksilberdampf gebracht wurde[3]. Die für die Hg-Entladung charakteristischen eV-Werte sind 4,9 eV (1. Anregung) und 10,4 eV (Ionisation), sie liegen nur wenig höher als die entsprechenden Werte einer reinen Benzolentladung (4,72 und 9,19 eV). Unter diesen Versuchsbedingungen erscheint das „T-Spektrum" *nicht*. Man wird also das Benzol in Entladungen von Gasen, deren eV-Werte höher liegen (z. B. H_2 oder A), bringen müssen, um die Energiewerte für das Auftreten des „T-Spektrums" näher festlegen zu können.

Nach diesen Anschauungen dürfte bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten, wie sie bei Entladungen in Natriumdampf anzutreffen sind (2,12 eV = 1. Anregung, 5,14 eV = Ionisation), die Anregungsenergie für die hineinverdampften Benzolmoleküle

* Anm. b. d. Korr.: Aufnahmen mit einem Entladungsrohr, das eine kürzere positive Säule besitzt, zeigen das „T-Spektrum" auch ohne die Emission des Benzols im Ultraviolett.

[3] Näheres über die Verwendung von verschiedenen „Leitgasen" zur Änderung der Anregungsbedingungen der Untersuchungssubstanz in der erwähnten Arbeit[1].

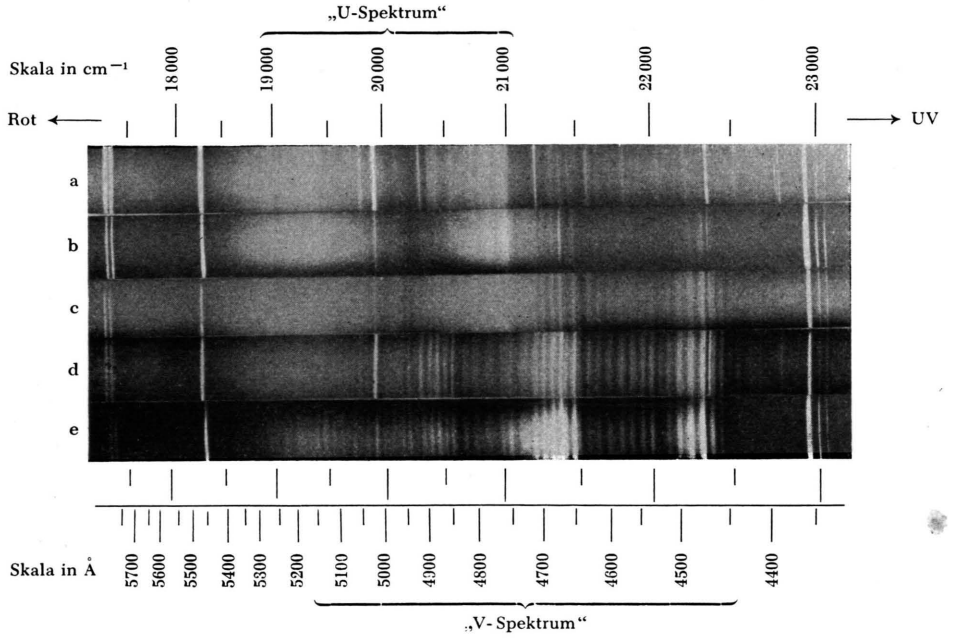


Abb. 3. Emission des „U"- und „V"-Spektrums. Aufnahme mit 3-Prismen-Spektrographen nach Zeiß-Försterling; f = 12 cm. Platte: Perutz peromnia; Hg-Vergleichslinien. Bei a und d keine genaue Temperaturangabe, da nicht mit Bad, sondern mit Ofen geheizt und Temperatur am Verdampfungsort nicht genau festlegbar.

	Substanz	Stromstärke [mA]	Belichtungszeit	Temperatur am Verdampfungsort in ° C
a	Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$	12,5	20 min	~ + 75
b	Benzol C_6H_6	10	15 min	— 35
c	Benzol C_6H_6	20	21 min	— 35
d	Diphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.	12	60 min	~ + 80
e	Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$	10	30 sec	— 53

nicht ausreichen, um den Träger des „T-Spektrums" zu erzeugen und anzuregen. Ein geringer Zusatz von Benzoldampf zu Na-Dampf sollte also kein „T-Spektrum" aufweisen; der Versuch bestätigt diese Erwartung.

3. In Abb. 1, Spektr. c, ist der Dampfdruck des Benzols weiter erhöht worden auf ~ 1,4 mm Sättigungsdampfdruck am Verdampfungsort. Hier ist kein Leuchten des He mehr festzustellen. Die Elektronengeschwindigkeiten haben sich offensichtlich so weit erniedrigt, daß keine Anregung des He mehr erfolgt, obwohl in diesem Gasgemisch im Entladungsraum noch etwa gleich viele Heliumatome wie Benzolmoleküle vorhanden sind. Das Spektrum größter Intensität ist hier die UV-Emission des unzerstörten Benzolringes bei 2600—3000 Å.

Im Sichtbaren hat sich das Leuchten vollkommen geändert. C_2 und CH sind verschwunden; H_2 ist nur in Spuren noch erkennbar; auch das „T-Spektrum" ist nicht mehr zu beobachten. Dagegen tritt ein grünes Leuchten auf, das in seiner Gesamterscheinung nicht so intensiv ist wie das Leuchten im Sichtbaren bei Abb. 1, Spektr. a und b. In Abb. 3, Spektr. b und c, ist das sichtbare Spektrum gesondert wiedergegeben (nach Aufnahmen mit einem 3-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling). Um die Erscheinung vollständig darzustellen, ist außer dem Spektrum b (der Abb. 3) eine stark überbelichtete Aufnahme (Spektr. c) eingefügt, um die Bandengruppen zwischen 4450 und 4750 Å besser erkennen zu lassen. Das Leuchten setzt sich aus einer Reihe von scharfen Banden zwischen 4450 und 4750 Å und 2 diffuseren Gruppen bei 4750 bis 4900 Å und 5000—5400 Å zusammen. Es läßt sich in seiner Gesamterscheinung durch Änderung der Stromstärke nicht beeinflussen.

Zunächst sollte man also annehmen, daß es sich um ein einheitliches Spektrum handelt. Versuche mit Benzolderivaten haben nun ergeben, daß es in Wirklichkeit zwei verschiedene Spektren sind. Die in Abb. 3, Spektr. a, wiedergegebene Aufnahme von Diphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$) zeigt ein Spektrum, das sich als identisch mit den diffusen Bandengruppen des Ben-

zols erweist. Dieses so isolierte Spektrum sei im folgenden als „U-Spektrum" bezeichnet. Die beiden Haupt-Maxima sind etwa 1500 cm^{-1} voneinander entfernt. Eine Bildung von Diphenyl in der Benzolentladung ist unwahrscheinlich, weil man sonst die wesentlich stärkere Diphenylemission im UV gleichzeitig beobachten müßte; es ist aber kein Anzeichen davon vorhanden.

Versuche mit Toluol ($C_6H_5-CH_3$) und Diphenylmethan ($C_6H_5-CH_2-C_6H_5$) zeigen nun, daß man auch die scharfen Bandengruppen des Benzols im Gebiet 4450—4750 Å getrennt erhalten kann (Abb. 3, Spektr. d und e). Dieses Spektrum sei mit dem Buchstaben „V" bezeichnet. Man sieht auf Abb. 3, Spektr. d und e, daß das „V-Spektrum" sich von 4750 Å noch weiter nach Rot erstreckt, eine dritte Bandengruppe bei 4850—4950 Å; dieser Teil ist beim Benzol aber von dem „U-Spektrum" verdeckt. Das „V-Spektrum" tritt auch bei $C_6H_5-C_2H_5$; $C_6H_5-C_3H_7(n)$; $C_6H_5-CH_2-NH_2$ und $C_6H_5-CH_2-COOH$ auf und ist in den früheren Arbeiten[4] als sogenanntes „grünes" Spektrum diskutiert worden. Aus dem „V-Spektrum" kann man eine Hauptschwingung von $\Delta\nu \sim 940$ cm^{-1} entnehmen; in dem Aussehen seiner Banden hat es Ähnlichkeit mit der Ringanregung des Benzols im Ultraviolett. Die Träger vom „U- und V-Spektrum" können noch nicht endgültig festgelegt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesem Stadium das Leuchten von aromatischen Radikalen auftritt.

4. Erhöht man nun den Dampfdruck des Benzols in der Entladungsröhre noch weiter, dann verschwindet das grüne Leuchten der Spektren „U" und „V", ebenso wie beim Übergang von Abb. 1, Spektr. b, zu Abb. 1, Spektr. c, das „T"-Spektrum verschwand, dafür nimmt die positive Säule eine blaue Färbung an. Bei größeren Stromstärken (über 40 mA) zeigt sich ein Kontinuum, das sich etwa von 3400—4400 Å erstreckt und ein Maximum in der Gegend von 3700 Å hat[5].

In Abb. 1, Spektr. d, ist dieses Stadium wiedergegeben. Wie man sieht, hat sich das Bild gegenüber den vorherigen Stadien vereinfacht. Außer dem erwähnten Kontinuum, das im folgenden als „W"-Spektrum bezeichnet sei, ist nur noch die Benzol-Ring-Emission bei 2600 Å vorhanden. Ihre Intensität läßt sich durch höhere Stromstärken noch weiter herabsetzen, so daß dann die Intensität des „W"-Spektrums dominiert. (Es ist weder Helium noch C_2, CH, H_2 sichtbar. Die Spektren „T", „U" und „V" sind vollständig verschwunden.)

Das „W"-Spektrum wird nur bei hohem Dampfdruck des Benzols beobachtet. Die Angabe von $+20°$ C für die Temperatur des Bades entspricht aber nicht mehr dem wahren Dampfdruck am Verdampfungsort, denn auch bei dieser Temperatur des Wasserbades ist das Benzol noch in festem Zustand. Der Kontakt der Substanz mit den Gefäßwänden ist nicht stark genug, um die Temperatur des Bades auf das Benzol zu übertragen[6]. Sicher jedoch ist der Dampfdruck in der positiven Säule größer als im Stadium der Abb. 1, Spektr. c, aber er wird nicht höher als etwa 5 mm sein, da die Entladung noch keine Fadenbildung zeigt, die bei Drucken größer als 5 mm beobachtet wird. Für die Beurteilung des „W"-Spektrums sind 3 Beobachtungen wichtig:

a) Es treten keine kleineren Bruchstücke wie C_2, CH und H_2 gleichzeitig auf. Es scheint also trotz der größeren Stromstärke in diesem Stadium keine Zerstörung der Benzolmoleküle vorzuliegen.

b) Weiter läßt sich zeigen, daß das „W"-Spektrum *nicht* identisch ist mit der UV-Emission von Diphenyl; dieses hat wohl auch ein Kontinuum, aber es liegt um etwa 300—400 Å nach Violett verschoben. Eine Diphenylbildung in der Entladung kann also ausgeschlossen werden.

c) Das „W"-Spektrum kann nicht als ein Auslauf der Benzolringemission von 2600 Å angesehen werden, weil sich unter geeigneten Bedingungen zwischen diesen beiden Spektren ein deutliches Minimum abhebt und das Maximum von „W" unabhängig von der Intensität der Ringemission seine Lage nicht ändert.

Wenn das „W"-Spektrum einer Anregung des unzerstörten Benzolmoleküls zuzuschreiben ist, dann könnte es sich prinzipiell um einen Triplett-Singulett-Übergang handeln. Dieser liegt nach den Befunden der Absorption und der Phosphoreszenz[7] in dem gleichen Spektralbereich. (Lage des Triplett-Terms $\nu = 29400$ cm^{-1}, $\lambda = 3400$ Å.) Die vorliegenden Beobachtungen in der Glimmentladung lassen aber bisher keine Struktur in diesem Kontinuum („W"-Spektrum) erkennen, so daß ein Beweis, ob es sich um den gleichen Übergang handelt wie bei den Banden der

[4] z. B. H. Schüler u. A. Woeldike, Physik Z. **43**, 17 [1942].

[5] Vgl. H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941], Abb. 8, Spektr. 3a.

[6] Das Benzol schmilzt auch bei höherer Temperatur des Bades noch nicht, weil es sich, wie oben erwähnt, um ein strömendes System handelt, das eine starke Verdampfung des Benzols voraussetzt, wodurch ihm dauernd Wärme entzogen wird.

[7] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **67**, 994 [1945]; H. Shull, J. chem. Physics **17**, 295 [1949].

Phosphoreszenz, nicht erbracht werden kann. Schwer verständlich wäre ja das Auftreten eines Triplett-Singulett-Überganges in der Glimmentladung, weil der Triplett-Zustand nach den Messungen der Phosphoreszenz eine Lebensdauer von 7 sec hat[8].

Die Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Abb. 1 wiedergegeben sind, zeigt für den Fall des Benzols, daß es möglich ist, die Anregungsbedingungen in der positiven Säule systematisch zu verändern. Angefangen von den Anregungen durch die hohen Elektronengeschwindigkeiten der Helium-Entladung bis zu den wesentlich tiefer liegenden Elektronengeschwindigkeiten der reinen Benzolentladung herab, zeigt das Benzol verschiedene Spektren, von denen ein jedes nur bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeitsverteilung erscheint. Da die Elektronengeschwindigkeitsverteilung abhängig ist von dem Dampfdruck des Benzols und der benutzten Stromstärke, braucht man bei vorgegebener Stromstärke nur die Temperatur des Benzols einzustellen, um *reproduzierbar* die verschiedenen Spektren zu erhalten. So konnten die vier neuen Spektren in der Benzol-Glimmentladung isoliert werden. Es ist verwunderlich, daß die relativ kleinen Änderungen in der Elektronengeschwindigkeitsverteilung solche ausgesprochenen Differenzierungen im Leuchten des Benzols hervorrufen. Da in der Versuchsreihe offensichtlich alle Stufen von der vollständigen Zerstörung des Benzols (2-atomige Bruchstücke) bis zum Leuchten der reinen Benzolentladung durchlaufen werden, müssen beim Benzol verschiedene, voneinander getrennte Zerfallsmechanismen existieren, bei denen die Träger der verschiedenen Spektren erzeugt und angeregt werden.

[8] D. S. McClure, J. chem. Physics **17**, 905 [1949].

NOTIZEN

Versuche zur Polarisation des Sternenlichtes

Von W. Hanle und H. Scherer

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 165—166 [1951]; eingeg. am 4. März 1951)

Nach neueren Beobachtungen ist das Licht von Sternen in bestimmten Himmelsgegenden polarisiert[1]. Es handelt sich dabei nicht um eine primäre Polarisation des von den Sternen emittierten Lichtes. Dieses wird vielmehr beim Durchgang durch den interstellaren Raum polarisiert. Man nimmt an, daß dieser Dichroismus durch längliche Eisenpartikelchen im interstellaren Raum verursacht wird, deren Achsen in eine gemeinsame Richtung zeigen, und welche im Magnetfeld des interstellaren Raumes ausgerichtet werden. Ein Bericht von Joos[2] veranlaßt uns, eine Beobachtung mitzuteilen, die wir schon vor längerer Zeit gemacht und vorgeführt haben.

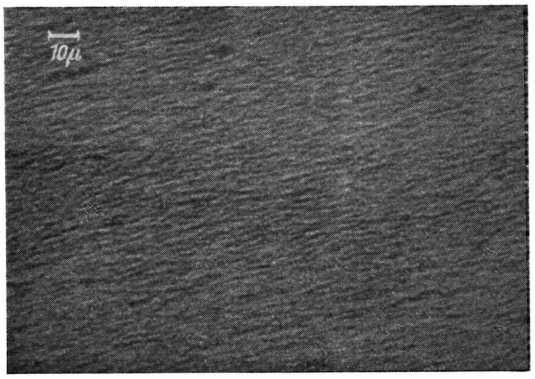


Abb. 1. Mikroaufnahme einer dichroitischen Eisenoxydstaubschicht.

Läßt man vor einer Glasplatte in Luft einen Bogen zwischen 2 Eisenelektroden in einem schwachen Magnetfeld brennen, so schlagen sich die Eisenteilchen auf der Glasplatte nieder. Da der Rauch des Bogens aus dem ferromagnetischen kubischen Eisenoxyd γ-Fe_2O_3 besteht, bilden sich perlschnurartige Ketten, die im Magnetfeld eine einheitliche Orientierung erfahren, wie die Mikroaufnahme Abb. 1 zeigt. Die so im Magnetfeld hergestell-

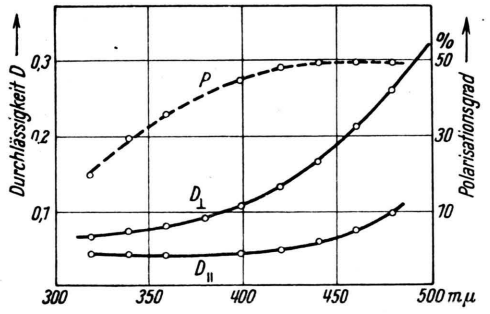


Abb. 2. Durchlässigkeit und Polarisationsgrad einer dichroitischen Eisenoxydstaubschicht.

[1] Lyman Spitzer, jr. u. John W. Tukey, Science [New York] **109**, 461 [1949]; Leverett Davis, jr. u. Jesse L. Greenstein, Physic. Rev. **75**, 1605 [1949].

[2] G. Joos, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. vom 7. Juli 1950.

Phosphoreszenz, nicht erbracht werden kann. Schwer verständlich wäre ja das Auftreten eines Triplett-Singulett-Überganges in der Glimmentladung, weil der Triplett-Zustand nach den Messungen der Phosphoreszenz eine Lebensdauer von 7 sec hat[8].

Die Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Abb. 1 wiedergegeben sind, zeigt für den Fall des Benzols, daß es möglich ist, die Anregungsbedingungen in der positiven Säule systematisch zu verändern. Angefangen von den Anregungen durch die hohen Elektronengeschwindigkeiten der Helium-Entladung bis zu den wesentlich tiefer liegenden Elektronengeschwindigkeiten der reinen Benzolentladung herab, zeigt das Benzol verschiedene Spektren, von denen ein jedes nur bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeitsverteilung erscheint. Da die Elektronengeschwindigkeitsverteilung abhängig ist von dem Dampfdruck des Benzols und der benutzten Stromstärke, braucht man bei vorgegebener Stromstärke nur die Temperatur des Benzols einzustellen, um *reproduzierbar* die verschiedenen Spektren zu erhalten. So konnten die vier neuen Spektren in der Benzol-Glimmentladung isoliert werden. Es ist verwunderlich, daß die relativ kleinen Änderungen in der Elektronengeschwindigkeitsverteilung solche ausgesprochenen Differenzierungen im Leuchten des Benzols hervorrufen. Da in der Versuchsreihe offensichtlich alle Stufen von der vollständigen Zerstörung des Benzols (2-atomige Bruchstücke) bis zum Leuchten der reinen Benzolentladung durchlaufen werden, müssen beim Benzol verschiedene, voneinander getrennte Zerfallsmechanismen existieren, bei denen die Träger der verschiedenen Spektren erzeugt und angeregt werden.

[8] D. S. McClure, J. chem. Physics **17**, 905 [1949].

NOTIZEN

Versuche zur Polarisation des Sternenlichtes

Von W. Hanle und H. Scherer

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 165—166 [1951]; eingeg. am 4. März 1951)

Nach neueren Beobachtungen ist das Licht von Sternen in bestimmten Himmelsgegenden polarisiert[1]. Es handelt sich dabei nicht um eine primäre Polarisation des von den Sternen emittierten Lichtes. Dieses wird vielmehr beim Durchgang durch den interstellaren Raum polarisiert. Man nimmt an, daß dieser Dichroismus durch längliche Eisenpartikelchen im interstellaren Raum verursacht wird, deren Achsen in eine gemeinsame Richtung zeigen, und welche im Magnetfeld des interstellaren Raumes ausgerichtet werden. Ein Bericht von Joos[2] veranlaßt uns, eine Beobachtung mitzuteilen, die wir schon vor längerer Zeit gemacht und vorgeführt haben.

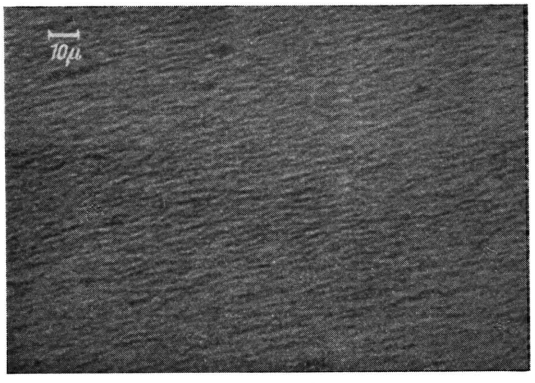


Abb. 1. Mikroaufnahme einer dichroitischen Eisenoxydstaubschicht.

Läßt man vor einer Glasplatte in Luft einen Bogen zwischen 2 Eisenelektroden in einem schwachen Magnetfeld brennen, so schlagen sich die Eisenteilchen auf der Glasplatte nieder. Da der Rauch des Bogens aus dem ferromagnetischen kubischen Eisenoxyd γ-Fe_2O_3 besteht, bilden sich perlschnurartige Ketten, die im Magnetfeld eine einheitliche Orientierung erfahren, wie die Mikroaufnahme Abb. 1 zeigt. Die so im Magnetfeld hergestell-

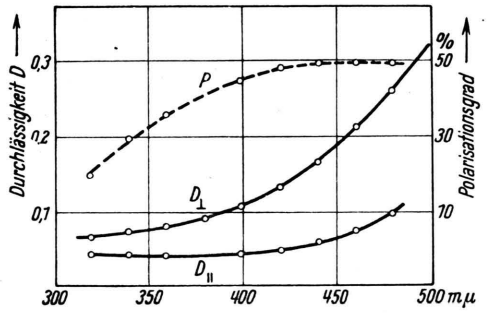


Abb. 2. Durchlässigkeit und Polarisationsgrad einer dichroitischen Eisenoxydstaubschicht.

[1] Lyman Spitzer, jr. u. John W. Tukey, Science [New York] **109**, 461 [1949]; Leverett Davis, jr. u. Jesse L. Greenstein, Physic. Rev. **75**, 1605 [1949].

[2] G. Joos, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. vom 7. Juli 1950.

ten Schichten sind auffallend dichroitisch. Betrachtet man dieselben im durchgehenden linearpolarisierten Licht, so tritt beim Drehen des Polarisators eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, wenn der Vektor des Lichtes senkrecht zu den einheitlich orientierten Ketten schwingt. Mißt man Durchlässigkeit und Polarisationsgrad einer solchen Schicht (Abb. 2), so findet man, daß die Polarisation nach dem sichtbaren Bereich des Spektrums zu konstant wird. In dieser Eigenschaft stimmt die Schicht mit der interstellaren Polarisation überein; denn Hiltner[3] konnte zeigen, daß die Polarisation des Sternenlichtes im Bereich von 420—800 mμ nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist.

Die von Joos im Luftraum durchgeführten Versuche gestatten einen Vergleich mit den Verhältnissen im interstellaren Raum. Unsere Versuche haben den Vorteil, daß wir die im Magnetfeld des interstellaren Raumes ausgerichteten Eisenoxydteilchen auf der Glasplatte fixieren.

Nach Abschluß der Versuche erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von J. J. Thomson[4]. Die von ihm beschriebenen Versuche sind qualitativ ähnlich, ohne daß die Wellenlängenabhängigkeit des Dichroismus und die Struktur der Niederschläge untersucht wurden.

[3] W. A. Hiltner, Physic. Rev. **78**, 170 [1950].
[4] J. J. Thomson, Nature [London] **107**, 520, 619 [1921].

Stromstarker Scheibengenerator mit übernomaler Ladungsdichte

Von W. Kossel und W. Herchenbach

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 166—167 [1951]; eingeg. am 12. März 1951)

Der rein mechanische Ladungstransport, durch den in elektrostatischen Maschinen der Strom zustande kommt, wird von Geschwindigkeit und Ladungsdichte der Transportfläche bestimmt. Die Ladungsdichte ist begrenzt von der Durchschlagfeldstärke des Mediums, das den Kraftfluß der Flächenladung aufnimmt. Für Luft berechnet man daraus als maximale Ladungsdichte 8 CGS, gut konstruierte Maschinen pflegen 6 CGS zu zeigen. Übernormale Dichten bis zu 20 CGS an den Transportbändern van de Graaffscher Maschinen wurden erreicht, indem man aufeinander gleitende Bandhälften erst nach Berührung endgültig auflud[1]. Das Feld der Flächenladungen liegt dann praktisch ganz im festen Material der Bänder — die an der Berührungsstelle bleibende Luftstrecke ist zu kurz, um einen Überschlag zustandekommen zu lassen.

Es wurde versucht, das am Bandtransport Erprobte auf Scheibenmaschinen zu übertragen. Die Starrheit des Materials (Pertinax) bietet erhebliche mechanische Vorteile. Sie kann zudem durch Zentrifugalwirkung wesentlich erhöht werden, — den Ausgangspunkt bildete der Vorlesungsversuch, bei dem man mit einer rasch umlaufenden Kreisscheibe aus festem Zeichenpapier Holz durchsägt. Man kann daher den Abstand zweier gegenläufiger Scheiben sehr klein machen, um hohe Ladungsdichte zu erreichen, ohne daß Aufeinandergleiten der Ladungstransportflächen befürchtet werden muß. Versuche in Danzig (1937—1939), die Herr F. Früngel ausführte, die aber abgebrochen werden mußten, ergaben an Scheiben von 1,30 m Durchmesser einen günstigen ersten Eindruck, zeigten andererseits, daß die Reibungsverluste in Luft, die mit $n^3 r^5$ ansteigen (n Drehzahl, r Radius), den gesamten Nutzeffekt entscheidend beeinflussen. Diese mechanische Seite wurde daher zunächst mit einer Vorrichtung, die das auf die Einzelscheibe wirkende Drehmoment anzeigte, durchgemessen. Es ergab sich das erwartete Resultat. Die auf-

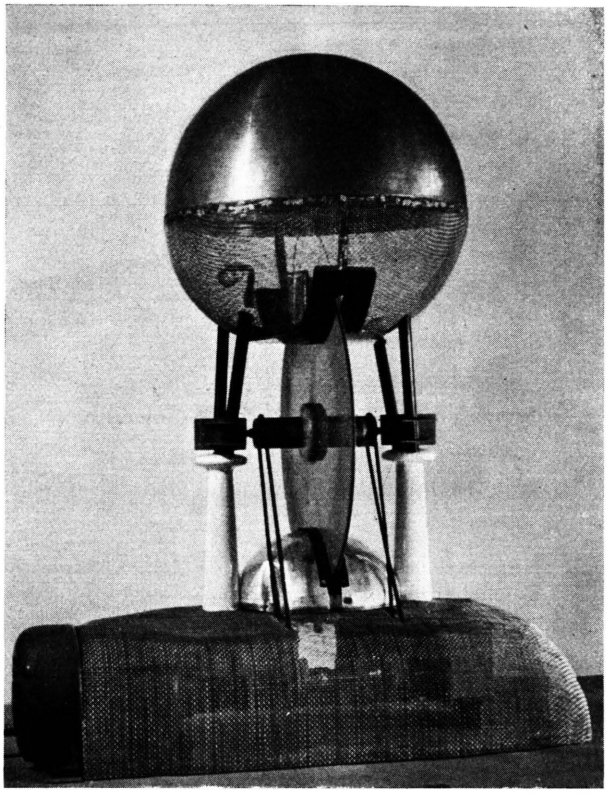


Abb. 1. Scheibengenerator 250 kV und 400 μA; Höhe 1,05 m.

zuwendende Leistung, welche als Luftwiderstand verlorengeht, ist proportional $n^3 r^5$ (z. B. $n = 1850\ \mathrm{min}^{-1}$, $r = 24{,}7$ cm, : $L = 40$ Watt). Ferner wurde der Einfluß einer Gegenscheibe auf die rotierende untersucht. Über Ergebnisse und Folgerungen dieser Messungen wird ausführlich an anderer Stelle berichtet.

Die für die Reibungsversuche entwickelte Apparatur wurde über mehrere Zwischenstadien zum Scheibengenerator umgebaut. An zwei gegenläufigen Scheiben von 24,7 cm Radius wurden Auf- und Umladeorgane erprobter Form angesetzt und dann im einzelnen fortentwickelt. Ausgangspunkt ist die grundsätzliche Trennung des Ladefeldes als Nebenfeld[2] vom Hauptfeld der Gesamtelektroden: deren Ausbildung als Faraday-Käfige. Mit 3 mm dicken, von der Zentrifugalwirkung gestrafften Scheiben

[1] W. Kossel u. F. Heise, Z. Physik **113**, 769 [1939].

[2] W. Kossel, Z. Physik **111**, 264 [1938]. Abb. 1 d.

ten Schichten sind auffallend dichroitisch. Betrachtet man dieselben im durchgehenden linearpolarisierten Licht, so tritt beim Drehen des Polarisators eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, wenn der Vektor des Lichtes senkrecht zu den einheitlich orientierten Ketten schwingt. Mißt man Durchlässigkeit und Polarisationsgrad einer solchen Schicht (Abb. 2), so findet man, daß die Polarisation nach dem sichtbaren Bereich des Spektrums zu konstant wird. In dieser Eigenschaft stimmt die Schicht mit der interstellaren Polarisation überein; denn Hiltner[3] konnte zeigen, daß die Polarisation des Sternenlichtes im Bereich von 420—800 mμ nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist.

Die von Joos im Luftraum durchgeführten Versuche gestatten einen Vergleich mit den Verhältnissen im interstellaren Raum. Unsere Versuche haben den Vorteil, daß wir die im Magnetfeld des interstellaren Raumes ausgerichteten Eisenoxydteilchen auf der Glasplatte fixieren.

Nach Abschluß der Versuche erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von J. J. Thomson[4]. Die von ihm beschriebenen Versuche sind qualitativ ähnlich, ohne daß die Wellenlängenabhängigkeit des Dichroismus und die Struktur der Niederschläge untersucht wurden.

[3] W. A. Hiltner, Physic. Rev. **78**, 170 [1950].
[4] J. J. Thomson, Nature [London] **107**, 520, 619 [1921].

Stromstarker Scheibengenerator mit übernomaler Ladungsdichte

Von W. Kossel und W. Herchenbach

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 166—167 [1951]; eingeg. am 12. März 1951)

Der rein mechanische Ladungstransport, durch den in elektrostatischen Maschinen der Strom zustande kommt, wird von Geschwindigkeit und Ladungsdichte der Transportfläche bestimmt. Die Ladungsdichte ist begrenzt von der Durchschlagfeldstärke des Mediums, das den Kraftfluß der Flächenladung aufnimmt. Für Luft berechnet man daraus als maximale Ladungsdichte 8 CGS, gut konstruierte Maschinen pflegen 6 CGS zu zeigen. Übernormale Dichten bis zu 20 CGS an den Transportbändern van de Graaffscher Maschinen wurden erreicht, indem man aufeinander gleitende Bandhälften erst nach Berührung endgültig auflud[1]. Das Feld der Flächenladungen liegt dann praktisch ganz im festen Material der Bänder — die an der Berührungsstelle bleibende Luftstrecke ist zu kurz, um einen Überschlag zustandekommen zu lassen.

Es wurde versucht, das am Bandtransport Erprobte auf Scheibenmaschinen zu übertragen. Die Starrheit des Materials (Pertinax) bietet erhebliche mechanische Vorteile. Sie kann zudem durch Zentrifugalwirkung wesentlich erhöht werden, — den Ausgangspunkt bildete der Vorlesungsversuch, bei dem man mit einer rasch umlaufenden Kreisscheibe aus festem Zeichenpapier Holz durchsägt. Man kann daher den Abstand zweier gegenläufiger Scheiben sehr klein machen, um hohe Ladungsdichte zu erreichen, ohne daß Aufeinandergleiten der Ladungstransportflächen befürchtet werden muß. Versuche in Danzig (1937—1939), die Herr F. Früngel ausführte, die aber abgebrochen werden mußten, ergaben an Scheiben von 1,30 m Durchmesser einen günstigen ersten Eindruck, zeigten andererseits, daß die Reibungsverluste in Luft, die mit $n^3 r^5$ ansteigen (n Drehzahl, r Radius), den gesamten Nutzeffekt entscheidend beeinflussen. Diese mechanische Seite wurde daher zunächst mit einer Vorrichtung, die das auf die Einzelscheibe wirkende Drehmoment anzeigte, durchgemessen. Es ergab sich das erwartete Resultat. Die auf-

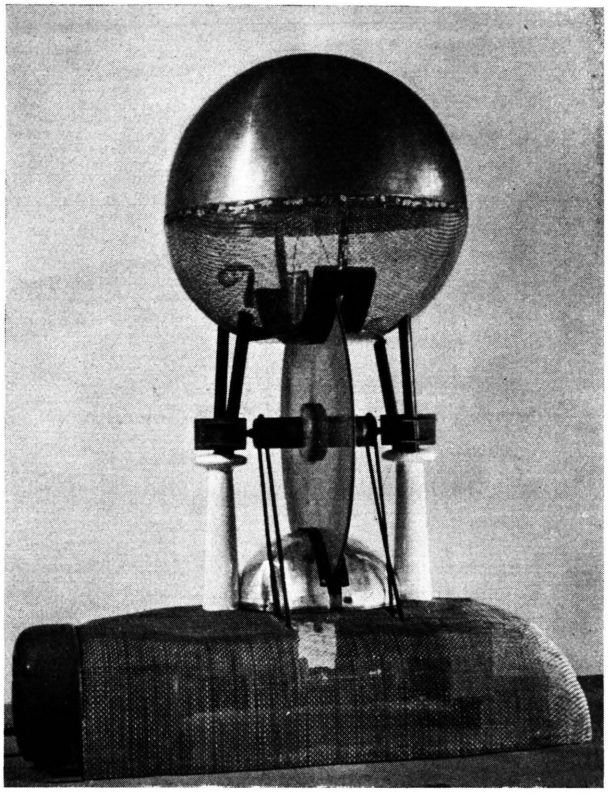


Abb. 1. Scheibengenerator 250 kV und 400 μA; Höhe 1,05 m.

zuwendende Leistung, welche als Luftwiderstand verlorengeht, ist proportional $n^3 r^5$ (z. B. $n = 1850\ \mathrm{min}^{-1}$, $r = 24{,}7$ cm, : $L = 40$ Watt). Ferner wurde der Einfluß einer Gegenscheibe auf die rotierende untersucht. Über Ergebnisse und Folgerungen dieser Messungen wird ausführlich an anderer Stelle berichtet.

Die für die Reibungsversuche entwickelte Apparatur wurde über mehrere Zwischenstadien zum Scheibengenerator umgebaut. An zwei gegenläufigen Scheiben von 24,7 cm Radius wurden Auf- und Umladeorgane erprobter Form angesetzt und dann im einzelnen fortentwickelt. Ausgangspunkt ist die grundsätzliche Trennung des Ladefeldes als Nebenfeld[2] vom Hauptfeld der Gesamtelektroden: deren Ausbildung als Faraday-Käfige. Mit 3 mm dicken, von der Zentrifugalwirkung gestrafften Scheiben

[1] W. Kossel u. F. Heise, Z. Physik **113**, 769 [1939].

[2] W. Kossel, Z. Physik **111**, 264 [1938]. Abb. 1 d.

wurden bei Abständen um 1 mm Flächendichten bis 9,5 CGS erreicht. Mittels geeigneter Formgebung und Materialwahl der Achsenteile und der Elektroden, welche als Faraday-Käfige die Erregungsorgane umschließen (Abb. 1),

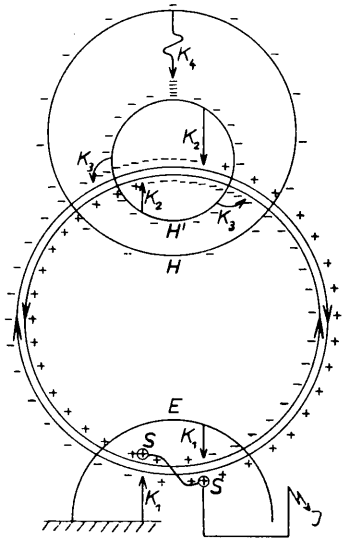


Abb. 2. Die Bewegung der Ladungen.

erreicht man die für diese Luftstrecken mögliche Spannung von etwa 250 kV. Der Strom, der stark vom Scheibenabstand abhängt, beträgt bei 1850 Umdr. pro min 400 μA [3]; Bandmaschinen der üblichen Bandbreite von etwa 40 cm liefern 100—150 μA.

Abb. 2 erläutert das Wesentliche des Vorgangs. Die zwei gegenläufigen Scheiben sind hier als konzentrische Kreise gezeichnet. Sie werden durch die geerdeten Kämme K_1 negativ (oder positiv) beladen, transportieren diese Ladungen nach oben in den Hochspannungskonduktor H, werden dort durch die Kämme K_2 entladen und gleichzeitig positiv (oder negativ) umgeladen. Zu diesem Zweck wurden die K_2 derart gegeneinander versetzt, daß jeweils die Ladung einer Scheibe auf den die andere Scheibe besprühenden Kamm influenzierend wirkt, bevor sie selbst an dem Kamm auf ihrer Seite abgenommen und durch Ladung anderen Vorzeichens ersetzt wird. Unten wiederholt sich der gleiche Vorgang an den K_1 mit umgekehrtem Vorzeichen. In H befindet sich die Übererregungseinrichtung H', ein isolierter kleiner Faraday-Käfig, der die K_2 umschließt. Die im Hauptfeld zwischen H und E auf den Scheiben verlorengehenden Ladungen werden durch die an H' befindlichen K_3 kurz vor der Umbeladung nachgeliefert, die nun ansteigt, bis zwischen den Scheiben die Durchbruchfeldstärke erreicht ist. Die Erregung erhält sich also selbsttätig. K_4 ist verstellbar und regelt die Überspannung zwischen H und H', welche die K_3 zum Sprühen anregt. Die Erregung wird eingeleitet, indem von außen durch I (Elektrophor oder Influenzmaschine) eine Anfangsladung auf die Stabelektroden S gebracht wird, welche die K_1 zum Sprühen veranlaßt. Das Vorzeichen der Ladung von H ist dem dieser Anfangsladung entgegengesetzt. Es kann willkürlich gewechselt werden, während die Maschine läuft.

Der Generator soll weiterentwickelt werden, ist aber bereits im jetzigen Stadium voll brauchbar zur Strahlerzeugung. Er wurde als Spannungsquelle an das statische Elektronenmikroskop des Instituts angeschlossen. In der vorläufigen ersten Versuchsreihe wurde ein Auflösungsvermögen von 100 Å erreicht.

[3] Anm. b. d. Korr.: Einschluß des Transportsystems in gesättigte CCl_4-Atmosphäre ließ die Maximalspannung auf 410 kV, den Strom auf 500 μA ansteigen.

BESPRECHUNGEN

Grundriß der Astrophysik. Von H. Siedentopf. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1950. 306 S. mit 114 Abb., Preis DM 28.50.

Das Werk beabsichtigt unter bewußtem Verzicht auf systematische Vollständigkeit eine einführende Übersicht über die wichtigsten Probleme und Ergebnisse der Astrophysik zu geben. Die ersten vier Kapitel behandeln die Methoden astrophysikalischer Forschung, die Beobachtungsinstrumente, die Strahlungsempfänger und den Einfluß der Erdatmosphäre auf die Beobachtungen. In den folgenden fünf Abschnitten — Zustandsgrößen der Sterne, Aufbau des Milchstraßensystems und interstellarer Materie, die Sonnenatmosphäre, Chromosphäre und Korona der Sonne, unsichtbarer Strahlungen der Sonne und ihr Einfluß auf die Erde — liegt der Schwerpunkt in der Schilderung der empirischen Tatbestände. Das 10. und 11. Kapitel — Der innere Aufbau der Sterne, Energiequellen und Entwicklung der Sterne — haben naturgemäß vorwiegend theoretischen Charakter. Das letzte Kapitel behandelt die mit dem Aufbau der Welt im großen zusammenhängenden Probleme, und zwar zunächst die empirischen Grundlagen (Zählungen der Spiralnebel, Messungen der Radialgeschwindigkeit), dann das Alter und den Energiegehalt der Welt und die Zahlenbeziehungen zwischen den kosmischen und den atomaren Konstanten. Den Abschluß bildet eine Diskussion der theoretischen Modellvorstellungen, welche zur Deutung dieser Fakten entwickelt worden sind.

Zwei Merkmale des Buches scheinen dem Referenten besonders charakteristisch, einmal die starke Betonung der engen Beziehungen, welche die Astrophysik mit allen ihren Nachbardisziplinen (Atomphysik, Kernphysik, Geophysik) verbinden, zum andern die Verknüpfung empirischer und theoretischer Gesichtspunkte. Für eine Zwischendisziplin wie die Astrophysik ist das Risiko einer einseitigen Spezialisierung besonders groß, und die Frage, welche Forschungsrichtungen in größerem Rahmen belangvoll sind, sollte von Zeit zu Zeit neu gestellt werden. Auch ist die befruchtende Wirkung von Anregungen, die sich aus solchem Kontakt ergeben, im Falle der Astro-

Zur Strahlungsrückwirkung in der Wheeler-Feynmanschen Neuformulierung der Elektronentheorie

Von Helmut Steinwedel

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 6a, 173—177 [1951]; eingegangen am 7. Februar 1951)

Die von Feynman im Anschluß an Arbeiten von Wheeler und Feynman gegebene divergenzenfreie Neuformulierung der klassischen Elektronentheorie läßt sich in einfacher Weise so abändern, daß in den Bewegungsgleichungen nur retardierte Felder auftreten. Das retardierte Eigenfeld des Elektrons liefert unmittelbar die elektromagnetische Masse sowie die gewohnte Strahlungskraft $(2e^2/3c^3)\,(\mathrm{d}^3\mathfrak{r}/\mathrm{d}t^3)$. Darüber hinaus treten in den Bewegungsgleichungen noch höhere zeitliche Ableitungen auf; damit ergibt sich die Möglichkeit, die von Dirac, Eliezer u. a. gefundenen „divergenten Bewegungstypen" zu vermeiden.

Vor einiger Zeit wurde von Feynman[1] im Anschluß an Arbeiten von Wheeler und Feynman[2,3] eine relativistisch invariante und divergenzenfreie Neuformulierung der klassischen Elektronentheorie gegeben, die automatisch die Strahlungsdämpfung liefert und in der die gesamte Ruhmasse des Elektrons als elektromagnetische Masse aufgefaßt werden kann. Feynman ging dabei aus von dem Prinzip der kleinsten Wirkung von Schwarzschild, Tetrode und Fokker für die Maxwellsche Elektrodynamik[4]

$$\delta S = 0 \tag{1}$$

$$\text{mit}\quad S = -\sum_a m_a c \int \mathrm{d}\alpha + \frac{1}{2}\sum_a \sum_b \frac{e_a e_b}{c} \int\int \delta(\Gamma_{ab})\,(\dot{a}_\mu \dot{b}^\mu)\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta . \tag{2}$$

Aus (1) und (2) erhält man in gewohnter Weise (vgl. [3]) die Bewegungsgleichungen

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \Big\{ \sum_{\text{alle } b} F^{(b)}_{\mu\nu}(a) \Big\} \dot{a}^\nu \tag{3}$$

mit

$$F^{(b)}_{\mu\nu}(x) = \frac{\partial A^{(b)}_\nu(x)}{\partial x^\mu} - \frac{\partial A^{(b)}_\mu(x)}{\partial x^\nu} , \tag{4}$$

$$A^{(b)}_\mu(x) = e_b \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\Gamma_{xb})\,\dot{b}_\mu\,\mathrm{d}\beta . \tag{5}$$

Die Potentiale A_μ sind dabei die halbe Summe aus den avancierten und retardierten Potentialen. Entsprechend gilt für die Feldstärken

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left[F_{\mu\nu\,\mathrm{ret}} + F_{\mu\nu\,\mathrm{av}}\right] . \tag{6}$$

Die rechte Seite von Gl. (3) spaltet Feynman wie folgt auf (vgl. auch [2,3]):

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \Big\{ \sum_{b \neq a} F^{(b)}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}(a) + \frac{1}{2}\sum_{\text{alle } b} \left[F^{(b)}_{\mu\nu\,\mathrm{av}}(a) - F^{(b)}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}(a)\right] - \frac{1}{2}\left[F^{(a)}_{\mu\nu\,\mathrm{av}}(a) - F^{(a)}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}(a)\right] + F^{(a)}_{\mu\nu}(a) \Big\} \dot{a}^\nu . \tag{7}$$

Der erste Term in der geschweiften Klammer liefert die Kraft, die alle übrigen Teilchen ($b \neq a$) auf das herausgegriffene Teilchen a ausüben. Der zweite Term kann nach der Argumentation von Wheeler und Feynman[2,1] identisch gleich Null gesetzt werden. Der dritte Term liefert die Strahlungsrückwirkung (vgl. [2]). Der vierte Term divergiert für die Maxwellsche Elektrodynamik und wird daher fort-

[1] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].
[2] J. A. Wheeler u. R. P. Feynman, Rev. mod. Physics **17**, 157 [1945].
[3] J. A. Wheeler u. R. P. Feynman, Rev. mod. Physics **21**, 425 [1945].

[4] Es wird hier die Notation von [3] benutzt: Die Buchstaben a, b . . . beziehen sich auf die einzelnen Teilchen. Teilchen a hat die Masse m_a, Ladung e_a und die Koordinaten $a_1 = a^1$ usw., $a_4 = -a^4$ (= Zeit mal Lichtgeschwindigkeit). Über doppelte Indizes ist zu summieren, und es ist $\Gamma_{ab} = -(a_\mu - b_\mu)\,(a^\mu - b^\mu)$. Die a_μ usw. seien jeweils als Funktion der Eigenzeit gegeben: $a_\mu = a_\mu(\alpha)$, $b_\mu = b_\mu(\beta)$ usw.; $\dot{a} = \mathrm{d}a/\mathrm{d}\alpha$ usw., $\delta(\Gamma)$ ist die Diracsche δ-Funktion.

gelassen, was man in konsistenter Weise durch Streichung der Terme $a = b$ in der Doppelsumme in Gl. (2) erreichen kann. Setzt man in (2) dagegen statt der singulären $\delta(\Gamma)$-Funktion eine weniger singuläre Funktion $f(\Gamma)$ ein, so ist die Streichung des vierten Terms in (7) nicht nötig. Dieser Term liefert dann, wie Feynman zeigte[1], bei nicht zu großen $\ddot{a}_\mu$ die elektromagnetische Masse μ_a des Teilchens a:

$$\mu_a c^2 = e_a^2 \int_0^\infty f(t^2)\,\mathrm{d}t\,. \tag{8}$$

Schreibt man statt (4) und (5)[6]

$$\overline{A}_\mu^{(b)}(x) = e_b \int_{-\infty}^{+\infty} f(\Gamma_{xb})\,\dot{b}_\mu\,\mathrm{d}\beta\,, \tag{9}$$

$$\overline{F}_{\mu\nu}^{(b)}(x) = \frac{\partial \overline{A}_\nu^{(b)}(x)}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \overline{A}_\mu^{(b)}(x)}{\partial x^\nu}\,. \tag{10}$$

so ergeben sich wieder die Bewegungsgleichungen (3), wenn man die ungestrichenen durch die gestrichenen Feldstärken ersetzt. Statt (7) schreibt Feynman nun (vgl. auch [7])

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \left\{ \sum_{b=a} (F)_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(b)}(a) + \frac{1}{2} \sum_{\text{alle } b} \left[F_{\mu\nu\,\mathrm{av}}^{(b)}(a) - F_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(b)}(a)\right] - \frac{1}{2}\left[F_{\mu\nu\,\mathrm{av}}^{(a)}(a) - F_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(a)}(a)\right] + \overline{F}_{\mu\nu}^{(a)}(a) \right\} \dot{a}^\nu \tag{11}$$

mit

$$(F)_{\mu\nu\,\mathrm{ret}} = \overline{F}_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\left[F_{\mu\nu\,\mathrm{ret}} - F_{\mu\nu\,\mathrm{av}}\right], \tag{12}$$

so daß $(F)_{\mathrm{ret}}$ nicht streng retardiert ist[8]. Diese Aufteilung wurde von Feynman gewählt, um wiederum zu erreichen, daß der zweite Term verschwindet. Die Begründung dafür setzt nämlich voraus[2], daß dieser Term eine Lösung der homogenen Feldgleichungen ist, und die Feldgleichungen für die Potentiale A_μ waren zunächst nicht bekannt. Wie Verf. zeigen konnte[5], genügen die durch (9) definierten Potentiale, wenn man zweckmäßigerweise $f(x) \equiv 0$ für $x < 0$ setzt[9], linearen „hyperbolischen" Feldgleichungen von i. allg. unendlich hoher Ordnung, und das durch $\overline{F}_{\mathrm{av}} - \overline{F}_{\mathrm{ret}}$ definierte Feld genügt den homogenen Feldgleichungen. Damit läßt sich nach der oben zitierten Wheeler-Feynmanschen Argumentation auch im vorliegenden Fall das Verschwinden der Summe $\sum_{\text{alle } b} \left[\overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{av}}^{(b)} - \overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(b)}\right]$ begründen. Die zweckmäßigste Aufteilung von (3) ist dann aber die folgende:

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \left\{ \sum_{b=a} \overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(b)}(a) + \frac{1}{2} \sum_{\text{alle } b} \left[\overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{av}}^{(b)}(a) - \overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(b)}(a)\right] + \overline{F}_{\mu\nu\,\mathrm{ret}}^{(a)}(a) \right\} \dot{a}^\nu. \tag{13}$$

Wegen des Verschwindens des zweiten Terms gehen in die Bewegungsgleichung keine avancierten Felder mehr ein, auch nicht für die Strahlungskraft. Wir haben somit eine konsistente, relativistisch invariante und divergenzenfreie Form der Elektrodynamik, die die bisherigen Vorstellungen über Kausalität unangetastet läßt, wenn man die Begründung für die Streichung des zweiten Terms konzediert[10]. Es bleibt nur noch übrig, den dritten Term, der die elektromagnetische Rückwirkung des Teilchens auf sich selbst liefert, näher zu untersuchen.

A. Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung des dritten Terms, der sich nach (6), (9) und (10) mit $a(a_0) = a_0$ zu

[5] H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 123 [1951].

[6] Der Querstrich über den Feldgrößen bedeutet, daß diese mit $f(\Gamma)$ statt $\delta(\Gamma)$ berechnet werden sollen. Mit (9) erhält man aus (8) für die „Selbstenergie" $\mu_a c^2$ den Ausdruck $(e_a^2/2)\,A_4^{(a)}(a)_{\mathrm{Stat.}}$, wobei $A_{4\,\mathrm{Stat.}}$ das statische Potential $(\dot{a}_\mu = \delta_{4\mu})$ bedeutet.

[7] H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950].

[8] Die unüberstrichenen $F_{\mu\nu}$ sind in (11) u. (12) wie bisher die nach (4) u. (5) berechneten Maxwellschen Felder.

[9] Nur dann lassen sich die Feldgrößen in einen avancierten und einen retardierten Teil aufspalten, vgl. [5].

[10] Wenn man nicht von dem Wirkungsprinzip (1) u. (2), sondern von den (nach [5] zu gewinnenden) Feldgleichungen ausgeht, kann man sich natürlich, wie bisher in der Elektrodynamik, von vornherein auf die retardierten Felder beschränken.

$$\overline{F}^{(a)}_{\mu\,\mathrm{ret}}(a_0) = -4\,e_a \int_{-\infty}^{a_0} \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\Gamma}\,[(a_{0\mu} - a_\mu)\,\dot{a}_\nu - (a_{0\nu} - a_\nu)\,\dot{a}_\mu]\,\mathrm{d}\alpha \tag{14}$$

ergibt, muß man eine geeignete Reihenentwicklung des Integranden vornehmen[11]. Dabei muß man voraussetzen, daß $f(x)$ für $x \to \infty$ exponentiell abfällt[7]. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit berechnen wir (14) für das Ruhesystem des Teilchens a. Es ergibt sich (vgl. Abschnitt B) für das Teilchen a folgende Bewegungsgleichung im Eigenfeld (ein Strich bedeutet Ableitung nach der Zeit)

$$m_a \ddot{\mathfrak{r}} = -\frac{e_a^2}{c^2}\,\ddot{\mathfrak{r}} \int_0^\infty f(t^2)\,dt + \frac{2\,e_a^2}{3\,c^3}\,\dddot{\mathfrak{r}}\,2\int_0^\infty f(t^2)\,t\,dt - \frac{3\,e_a^2}{4\,c^4}\left(\ddddot{\mathfrak{r}} + \frac{5}{4}\,\frac{\ddot{\mathfrak{r}}^2}{c^2}\,\ddot{\mathfrak{r}}\right)\int_0^\infty f(t^2)\,t^2\,dt + \ldots \tag{15}$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist nach (8) gleich $\mu_a \ddot{\mathfrak{r}}$. Wir können also die „mechanische" Masse des Teilchens Null setzen und, wie Feynman[1], in relativistisch invarianter Weise die gesamte Masse elektromagnetisch erklären. Der zweite Term liefert die bei Wheeler und Feynman diskutierte Strahlungskraft. Zweckmäßigerweise wird man die Funktion $f(\Gamma)$ ebenso normieren wie die Funktion $\delta(\Gamma)$ der Maxwellschen Elektrodynamik (sonst müßte man die Ladung e ändern); wir fordern also (man beachte, daß $f(\Gamma) \equiv 0$ für $\Gamma < 0$):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\Gamma)\,\mathrm{d}\Gamma = \int_0^\infty f(\Gamma)\,\mathrm{d}\Gamma = 2\int_0^\infty f(t^2)\,dt = 1\,. \tag{16}$$

Der zweite Term ist somit von der speziellen Wahl der Funktion $f(\Gamma)$ unabhängig. Den dritten Term sowie die folgenden muß man als bewegungsabhängige Zusätze zur Masse (soweit sie proportional $\ddot{\mathfrak{r}}$ sind) und zur Strahlungskraft deuten.

Setzen wir z. B.[7]

$$f(t^2) = \frac{1}{\varrho^2}\,e^{-t^2/\varrho^2}, \tag{17}$$

wobei wir ϱ als „kleinste Länge" oder „Elektronenradius" deuten können, so ergibt sich

$$\int_0^\infty f(t^2)\,dt = \frac{\pi}{2\,\varrho}\,,$$

$$2\int_0^\infty f(t^2)\,t\,dt = 1\,, \quad \text{(Normierung!)}$$

$$\int_0^\infty f(t^2)\,t^2\,dt = \frac{\pi}{4}\,\varrho\,,$$

allgemein

$$\int_0^\infty f(t^2)\,t^n\,dt = \frac{\pi}{2^{n+1}}\,\frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}\,\varrho^{n-1}.$$

($\Gamma(x)$ ist hier die Gammafunktion.)

Es ist also nicht leicht, die genaue Gestalt der Funktion $f(\Gamma)$ aus experimentellen Daten festzulegen, da die detaillierte „Struktur" dieser Funktion erst in die höheren Terme der Bewegungsgleichung (15) eingeht. Nur eine dem Elektronenradius ϱ äquivalente Konstante läßt sich durch die Elektronenmasse (8) festlegen. Die Bewegungsgleichungen für ein geladenes Teilchen werden nach (13), (14) bzw. (15) i. allg. entweder komplizierte Integrodifferentialgleichungen oder, was dasselbe ist, Differentialgleichungen unendlich hoher Ordnung. Da die höheren Terme in (15) für „vernünftige" Bewegungen aber sehr schnell klein werden, dürfte dies für praktische Rechnungen kein Hindernis sein.

Durch die Existenz dieser höheren Terme ist jedoch das von E l i e z e r[12] gefundene paradoxe Verhalten der Lösung der Bewegungsgleichungen (7) für ein geladenes Teilchen im Coulomb-Feld gegenstandslos geworden (Eliezer hatte gefunden, daß für dieses

[11] Vgl. dazu auch H. L e h m a n n[7]. Daß bei Lehmann in (15) nur höhere Glieder mit geraden Potenzen von t in den Integralen $\int f(t^2)\,t^n\,dt$ auftreten, liegt daran, daß in seiner Gl. (35) die Funktion $\bar{F}$ avancierte und retardierte Anteile hat und somit die Integrale von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken sind, wobei die Integrale mit ungeraden Potenzen n verschwinden. Die Lehmannsche Gl. (35) entspricht somit genau der Feynmanschen Aufteilung (11).

[12] C. J. E l i e z e r, Rev. mod. Physics **19**, 147 [1947]. In einer weiteren Arbeit zeigt E l i e z e r (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **194**, 543 [1948]), daß sich bei Bewegungsgleichungen höherer Ordnung die divergenten Bewegungstypen tatsächlich vermeiden lassen; vgl. dazu auch die „Massenstabilität" bei F. B o p p, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

Problem keine stabilen Lösungen existieren); zumindest läßt sich die Nichtexistenz stabiler Lösungen nicht nach dem Verfahren von Eliezer beweisen.

Des weiteren beseitigt die Form (13) der Bewegungsgleichungen das vom Verf.[13] gefundene paradoxe Verhalten der Strahlungskraft in der klassischen Mesonentheorie, daß nämlich die Strahlungskraft auch von der zukünftigen Bahn des Teilchens abhängen würde, wenn man sie analog zum Feynmanschen Ansatz (7) definierte. Eine solche Paradoxie wird nach (13) prinzipiell ausgeschlossen, da nur *retardierte* Felder auftreten. Sie rührte, wie man nunmehr sieht, im wesentlichen davon her, daß man mit der Streichung der Terme $a = b$ in (2) die Rückwirkung eines Teilchens auf sich selbst ausschloß, ein Verfahren, das sich in der Quantentheorie bereits als undurchführbar erwies[14].

Dadurch, daß der Hauptbeitrag zur Strahlungskraft [2. Term in (15)] nicht von der Gestalt der Funktion $f(\Gamma)$ abhängt, sind wohl auch die von Feynman[14] geäußerten Bedenken hinfällig, daß zwar das mit einer geeigneten Funktion $f_+(\Gamma)$ (vgl.[14]) berechnete Feld in größerer Entfernung von den Teilchen sich vom Maxwellschen beliebig wenig unterscheidet, andererseits aber die Strahlungsdämpfung durch $f_+(\Gamma)$ wesentlich modifiziert werden könnte, so daß der Energiesatz verletzt wäre.

Nach [15] und [5] ist es übrigens nicht schwer, die Gestalt der in der Feynmanschen Quantenelektrodynamik[14] auftretenden Funktion $f_+(\Gamma)$ anzugeben. In der Notation von [5] ergibt sich sofort

$$f_+(\Gamma) = f(\Gamma) + 4\pi i\, q(-\Gamma)$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^\infty J_1(\sqrt{\eta\,\Gamma}) + i N_1(\sqrt{\eta\,\Gamma})\, \varrho(\eta)\sqrt{\eta}\,\mathrm{d}\eta$$

$$\text{für} \quad \Gamma > 0$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{2i}{\pi} K_1(\sqrt{-\eta\,\Gamma})\, \varrho(\eta)\sqrt{\eta}\,\mathrm{d}\eta \qquad (18)$$

$$\text{für} \quad \Gamma < 0$$

also

$$f_+(\Gamma) = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{H_1^{(1)}(\sqrt{\eta\,\Gamma})}{\sqrt{\Gamma}}\, \varrho(\eta)\sqrt{\eta}\,\mathrm{d}\eta,$$

wenn man $H_1^{(1)}(\sqrt{\eta\,\Gamma})$ für $\Gamma < 0$ geeignet fortsetzt.* Dabei ist J_1 die Besselsche, N_1 die Neumannsche, H_1 die Hankelsche und K_1 die modifizierte Hankelsche Funktion 1. Ordnung. Die Funktion $\varrho(\eta)$ muß natürlich den Regularisierungsbedingungen (32) aus [5] genügen.

B. Durchführung der Rechnungen

Im Ruhsystem erhalten wir, wegen $\dot{a}_0^\nu = -\delta_{\nu 4}$, $\ddot{a}_{04} = 0$, mit der Bezeichnung $\{a_\mu - a_{0\mu}\} = \{\mathfrak{r}, t\}$ aus (14) und (13) mit $\sum_{b=0} \vec{F}_{\mathrm{ret}}^{(b)}(a) = 0$ (Punkte bedeuten jetzt Ableitung nach t):

$$m_a c^2 \ddot{\mathfrak{r}}_0 = 4 e_a^2 \int_{-\infty}^{0} \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\Gamma}\,[\dot{\mathfrak{r}}\,t - \dot{\mathfrak{r}}]\,\mathrm{d}t. \qquad (19)$$

Es gelten nun folgende Reihenentwicklungen

$$\dot{\mathfrak{r}}\,t - \dot{\mathfrak{r}} = \frac{1}{2}\ddot{\mathfrak{r}}_0 t^2 + \frac{1}{3}\dddot{\mathfrak{r}}_0 t^3 + \frac{1}{8}\ddddot{\mathfrak{r}}_0 t^4 + \ldots. \qquad (20)$$

und wegen $\Gamma = t^2 - \mathfrak{r}^2$

$$\frac{\mathrm{d}f(\Gamma)}{\mathrm{d}\Gamma} = \frac{\mathrm{d}f(t^2)}{\mathrm{d}(t^2)} - \frac{\mathrm{d}^2 f(t^2)}{\mathrm{d}(t^2)^2}\,\mathfrak{r}^2 + \ldots - \ldots, \qquad (21)$$

$$\mathfrak{r}^2 = \frac{1}{4}\ddot{\mathfrak{r}}_0^2 t^4 + \ldots.$$

Mit diesen Entwicklungen folgt nach elementaren partiellen Integrationen und unter Berücksichtigung, daß t = Zeit mal Lichtgeschwindigkeit ist, sofort (15).

Herrn M. Danos, Heidelberg, danke ich für anregende Diskussionen.

C. Zusatz bei der Korrektur

Nach dem oben Gesagten kann man die klassische Elektronentheorie so formulieren, daß die gesamte Ruhmasse eines geladenen Teilchens von seiner Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld herrührt. Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob dasselbe nicht auch in der Quantentheorie möglich ist. Eine nähere Untersuchung läßt sich in einfacher Weise auf Grund der Feynman-

[13] H. Steinwedel, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1950**, 281.

[14] R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949].

[15] J. Schwinger, Physic. Rev. **75**, 651 [1949] Appendix.

* (18) ist natürlich der Feynmanschen Definition[14] von f_+ äquivalent.

[16] R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 749, 769 [1949]; **80**, 440 [1950].

[17] Es ist hier $\hbar = c = 1$ gesetzt, vgl. auch Feynman[16], Gl. (Z. 1) mit dem Potential $\mathfrak{A}$ nach (Z. 2) ist offenbar ein Spezialfall der Gl. (1 C) bei Feynman, Physic. Rev. **80**, 440 [1950].

schen Neuformulierung der Quantenelektrodynamik [16] durchführen.

Wir gehen aus von der Dirac-Gleichung für ein Elektron im Potential A_μ[17]

$$(i \nabla - m)\, \psi = \mathfrak{A}\, \psi . \qquad (Z.1)$$

Hierbei ist $\mathfrak{A} = e A_\mu \gamma_\mu$ (über gleiche Indizes ist wie üblich zu summieren, $a_\mu b_\mu = a_4 b_4 - a_1 b_1 - a_2 b_2 - a_3 b_3$), $\nabla = \gamma_\mu \partial/\partial x_\mu$ und ψ die vierkomponentige Spinor-Wellenfunktion. Für $\mathfrak{A}$ wählen wir das Eigenfeld des Elektrons, das sich nach Feynman [16] zu

$$\mathfrak{A}(x) = e \int f_+ \left(s^2_{xb}\right) \mathfrak{j}(b)\, \mathrm{d}^1 b \qquad (Z.2)$$

mit $s^2_{xb} = (x_\mu - b_\mu)(x_\mu - b_\mu)$ und $\mathfrak{j}(b) = j_\mu(b)\gamma_\mu = e\, \overline{\psi}(b)\gamma_\mu \psi(b)\gamma_\mu$ ergibt. f_+ ist die von Feynman [16] eingeführte regularisierte δ_+-Funktion [18]. Betrachten wir das Elektron im Ruhsystem [d. h. wir denken uns den Zustand des Elektrons durch ein Wellenpaket mit der Eigenschaft j_μ (Mittelwert) $= \delta_{\mu 4} \varrho$ (Mittelwert) dargestellt], und entwickeln wir die Funktion $f_+(s^2_{xb})$ $= f_+(t^2_{xb} - r^2_{xb})$ [(vgl. auch (21)]

$$f_+(t^2 - r^2) = f_+(t^2) - \frac{\mathrm{d}f_+(t^2)}{\mathrm{d}(t^2)}\, r^2 + \ldots . \qquad (Z.3)$$

so liefert uns das erste Glied der Reihe (Z. 3)

$$\mathfrak{A}(x) = \gamma_4 e \int \varrho\, \mathrm{dV} \int_{-\infty}^{0} f_+(t^2)\, \mathrm{d}t . \qquad (Z.4)$$

Berücksichtigt man, daß $\int \varrho\ \mathrm{dV} = e$ ist (Normierung!) und daß das Integral über den Imaginärteil von f_+ [vgl. (18)] verschwindet, sowie daß in der hier betrachteten Näherung (Beschränkung auf das Ruhsystem) die dritte und vierte Komponente von ψ verschwinden (d. h. daß die negativen Eigenwerte von γ_4 hier irrelevant sind), so ergibt sich

$$\mathfrak{A}(x) = e^2 \int_0^\infty f_+(t^2)\, \mathrm{d}t = e^2 \int_0^\infty f(t^2)\, \mathrm{d}t = \mu , \qquad (Z.5)$$

wo wir μ gemäß (Z. 1) als elektromagnetische Masse deuten können. In der hier betrachteten Näherung kann man also auch in der Quantentheorie die „mechanische" Masse m Null setzen und die gesamte Masse elektromagnetisch erklären. Für μ liefert (Z. 5) übrigens gerade den klassischen Wert [vgl. (8)].

[18] Im Unterschied zur klassischen Elektrodynamik tritt in der Quantenelektrodynamik die Funktion f_+ an die Stelle von f, vgl. Feynman [16] und M. Fierz, Helv. physica Acta **23**, 731 [1950].

Zweizentrenintegrale mit 2s- und 2p-Funktionen II

Ionenintegrale

Von Hermann-Josef Kopineck

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 177—183 [1951]; eingegangen am 12. März 1951)

Im ersten Teil der Arbeit [1] wurde ein großer Teil der Wechselwirkungsintegrale zwischen 2s- und 2p-Funktionen für das Elektronensystem eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls numerisch ausgewertet angegeben. Die Vollständigkeit jener Tabellen wird jedoch durch das Fehlen fast aller Ionenintegrale eingeschränkt. Dieser Mangel soll mit vorliegender Arbeit behoben werden.

Die in [1] gemachten Voraussetzungen sowie die dort angeführte Bezeichnungsweise der Integralsymbole usw. sollen auch hier gelten.

Die Ionenintegrale sind durch (1) definiert und haben wie die Austauschintegrale usw.[1] die Dimension einer Energie: e^2/a_0.

$$L_{\alpha\beta\gamma\bar{\delta}} = \left(\mathrm{a}_\alpha(1)\, \mathrm{a}_\beta(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathrm{a}_\gamma(1)\, \mathrm{b}_\delta(2)\right), \qquad (1)$$

α, β, γ sind darin die Quantenzahlen der Elektronenzustände am Atom a und $\bar{\delta}$, ausgezeichnet durch den Querstrich, die Quantenzahl des Elektronenzustandes am Atom b.

Die Integration von (1) wird von uns in den behandelten speziellen Fällen, d. h. für 2s- und 2p-Eigenfunktionen, in elliptischen Koordinaten λ, μ, φ durchgeführt, auf deren Definition in [1] Gl. (5), (6) und (7) besonders hingewiesen sei. Als Folge dieser Festlegung der elliptischen Koordinaten ergibt sich

[1] H. J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].

schen Neuformulierung der Quantenelektrodynamik [16] durchführen.

Wir gehen aus von der Dirac-Gleichung für ein Elektron im Potential A_μ[17]

$$(i \nabla - m)\, \psi = \mathfrak{A}\, \psi . \qquad (Z.1)$$

Hierbei ist $\mathfrak{A} = e A_\mu \gamma_\mu$ (über gleiche Indizes ist wie üblich zu summieren, $a_\mu b_\mu = a_4 b_4 - a_1 b_1 - a_2 b_2 - a_3 b_3$), $\nabla = \gamma_\mu \partial/\partial x_\mu$ und ψ die vierkomponentige Spinor-Wellenfunktion. Für $\mathfrak{A}$ wählen wir das Eigenfeld des Elektrons, das sich nach Feynman [16] zu

$$\mathfrak{A}(x) = e \int f_+ \left(s^2_{x\,b}\right) \mathfrak{j}(b)\, \mathrm{d}^1 b \qquad (Z.2)$$

mit $s^2_{x\,b} = (x_\mu - b_\mu)(x_\mu - b_\mu)$ und $\mathfrak{j}(b) = j_\mu(b)\gamma_\mu = e\, \overline{\psi}(b)\gamma_\mu \psi(b)\gamma_\mu$ ergibt. f_+ ist die von Feynman [16] eingeführte regularisierte δ_+-Funktion [18]. Betrachten wir das Elektron im Ruhsystem [d. h. wir denken uns den Zustand des Elektrons durch ein Wellenpaket mit der Eigenschaft j_μ (Mittelwert) $= \delta_{\mu\,4}\varrho$ (Mittelwert) dargestellt], und entwickeln wir die Funktion $f_+(s^2_{x\,b})$ $= f_+(t^2_{x\,b} - r^2_{x\,b})$ [(vgl. auch (21)]

$$f_+(t^2 - r^2) = f_+(t^2) - \frac{\mathrm{d}f_+(t^2)}{\mathrm{d}(t^2)}\, r^2 + \ldots . \qquad (Z.3)$$

so liefert uns das erste Glied der Reihe (Z. 3)

$$\mathfrak{A}(x) = \gamma_4 e \int \varrho\, \mathrm{dV} \int_{-\infty}^{0} f_+(t^2)\, \mathrm{d}t . \qquad (Z.4)$$

Berücksichtigt man, daß $\int \varrho\ \mathrm{dV} = e$ ist (Normierung!) und daß das Integral über den Imaginärteil von f_+ [vgl. (18)] verschwindet, sowie daß in der hier betrachteten Näherung (Beschränkung auf das Ruhsystem) die dritte und vierte Komponente von ψ verschwinden (d. h. daß die negativen Eigenwerte von γ_4 hier irrelevant sind), so ergibt sich

$$\mathfrak{A}(x) = e^2 \int_0^\infty f_+(t^2)\, \mathrm{d}t = e^2 \int_0^\infty f(t^2)\, \mathrm{d}t = \mu , \qquad (Z.5)$$

wo wir μ gemäß (Z. 1) als elektromagnetische Masse deuten können. In der hier betrachteten Näherung kann man also auch in der Quantentheorie die „mechanische" Masse m Null setzen und die gesamte Masse elektromagnetisch erklären. Für μ liefert (Z. 5) übrigens gerade den klassischen Wert [vgl. (8)].

[18] Im Unterschied zur klassischen Elektrodynamik tritt in der Quantenelektrodynamik die Funktion f_+ an die Stelle von f, vgl. Feynman [16] und M. Fierz, Helv. physica Acta **23**, 731 [1950].

Zweizentrenintegrale mit 2s- und 2p-Funktionen II

Ionenintegrale

Von Hermann-Josef Kopineck

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 177—183 [1951]; eingegangen am 12. März 1951)

Im ersten Teil der Arbeit [1] wurde ein großer Teil der Wechselwirkungsintegrale zwischen 2s- und 2p-Funktionen für das Elektronensystem eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls numerisch ausgewertet angegeben. Die Vollständigkeit jener Tabellen wird jedoch durch das Fehlen fast aller Ionenintegrale eingeschränkt. Dieser Mangel soll mit vorliegender Arbeit behoben werden.

Die in [1] gemachten Voraussetzungen sowie die dort angeführte Bezeichnungsweise der Integralsymbole usw. sollen auch hier gelten.

Die Ionenintegrale sind durch (1) definiert und haben wie die Austauschintegrale usw.[1] die Dimension einer Energie: e^2/a_0.

$$L_{\alpha\beta\gamma\bar{\delta}} = \left(\mathrm{a}_\alpha(1)\, \mathrm{a}_\beta(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathrm{a}_\gamma(1)\, \mathrm{b}_\delta(2)\right), \qquad (1)$$

α, β, γ sind darin die Quantenzahlen der Elektronenzustände am Atom a und $\bar{\delta}$, ausgezeichnet durch den Querstrich, die Quantenzahl des Elektronenzustandes am Atom b.

Die Integration von (1) wird von uns in den behandelten speziellen Fällen, d. h. für 2s- und 2p-Eigenfunktionen, in elliptischen Koordinaten λ, μ, φ durchgeführt, auf deren Definition in [1] Gl. (5), (6) und (7) besonders hingewiesen sei. Als Folge dieser Festlegung der elliptischen Koordinaten ergibt sich

[1] H. J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].

$$L_{\alpha\beta;\bar{\gamma}\bar{\delta}} = \int a^*_\alpha(1)\, a^*_\beta(2)\, \frac{e^2}{r_{12}}\, a_\gamma(1)\, b_\delta(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$\begin{aligned}
L_{ssss} = \frac{4}{945}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[3\,W_0(0,4) - 10\,W_0(2,4) + 15\,W_0(4,4)] \\
& + 14\,G_0(1)\,[3\,W_0(0,3) - 10\,W_0(2,3) + 15\,W_0(3,4)] \\
& - 14\,G_0(3)\,[3\,W_0(0,1) - 10\,W_0(1,2) + 15\,W_0(1,4)] \\
& - 7\,G_0(4)\,[3\,W_0(0,0) - 10\,W_0(0,2) + 15\,W_0(0,4)] \\
& + 5\,G_2(0)\,[12\,W_2(0,4) - 28\,W_2(2,4)] \\
& + 10\,G_2(1)\,[12\,W_2(0,3) - 28\,W_2(2,3)] \\
& - 10\,G_2(3)\,[12\,W_2(0,1) - 28\,W_2(1,2)] \\
& - 5\,G_2(4)\,[12\,W_2(0,0) - 28\,W_2(0,2)] \\
& + 24\,[G_4(0)\,W_4(0,4) + 2\,G_4(1)\,W_4(0,3) - 2\,G_4(3)\,W_4(0,1) - G_4(4)\,W_4(0,0)] \Big\} \left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{\substack{ssa\bar{s}\bar{s} \\ sss\bar{a}}} = \frac{4}{315\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[-2\,W_0(1,4) + 10\,W_0(3,4)] \\
& + 14\,G_0(1)\,[-2\,W_0(1,3) + 10\,W_0(3,3)] \\
& - 14\,G_0(3)\,[-2\,W_0(1,1) + 10\,W_0(1,3)] \\
& - 7\,G_0(4)\,[-2\,W_0(0,1) + 10\,W_0(0,3)] \\
& \mp 21\,G_1(0)\,[3\,W_1(0,4) - 8\,W_1(2,4) + 5\,W_1(4,4)] \\
& \mp 42\,G_1(1)\,[3\,W_1(0,3) - 8\,W_1(2,3) + 5\,W_1(3,4)] \\
& \mp 42\,G_1(3)\,[3\,W_1(0,1) - 8\,W_1(1,2) + 5\,W_1(1,4)] \\
& \mp 21\,G_1(4)\,[3\,W_1(0,0) - 8\,W_1(0,2) + 5\,W_1(0,4)] \\
& + 5\,G_2(0)\,[-2\,W_2(1,4) - 14\,W_2(3,4)] \\
& + 10\,G_2(1)\,[-2\,W_2(1,3) - 14\,W_2(3,3)] \\
& - 10\,G_2(3)\,[-2\,W_2(1,1) - 14\,W_2(1,3)] \\
& - 5\,G_2(4)\,[-2\,W_2(0,1) - 14\,W_2(0,3)] \\
& \mp 42\,G_3(0)\,[W_3(0,4) - W_3(2,4)] \mp 84\,G_3(1)\,[W_3(0,3) - W_3(2,3)] \\
& \mp 84\,G_3(3)\,[W_3(0,1) - W_3(1,2)] \mp 42\,G_3(4)\,[W_3(0,0) - W_3(0,2)] \\
& + 24\,[G_4(0)\,W_4(1,4) + 2\,G_4(1)\,W_4(1,3) - 2\,G_4(3)\,W_4(1,1) - G_4(4)\,W_4(0,1)] \Big\} \left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{assa} = \frac{4}{315\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & G_0(0)\,[21\,W_0(0,3) - 70\,W_0(2,3) + 105\,W_0(3,4)] \\
& + G_0(1)\,[21\,W_0(0,2) + 21\,W_0(0,4) - 70\,W_0(2,2) + 35\,W_0(2,4) + 105\,W_0(4,4)] \\
& + G_0(2)\,[-21\,W_0(0,1) + 21\,W_0(0,3) + 70\,W_0(1,2) - 105\,W_0(1,4) - 70\,W_0(2,3) + 105\,W_0(3,4)] \\
& + G_0(3)\,[-21\,W_0(0,0) + 49\,W_0(0,2) - 105\,W_0(0,4) + 70\,W_0(2,2) - 105\,W_0(2,4)] \\
& + G_0(4)\,[-21\,W_0(0,1) + 70\,W_0(1,2) - 105\,W_0(1,4)] \\
& + G_2(0)\,[60\,W_2(0,3) - 140\,W_2(2,3)] \\
& + G_2(1)\,[60\,W_2(0,2) + 60\,W_2(0,4) - 140\,W_2(2,2) - 140\,W_2(2,4)] \\
& + G_2(2)\,[-60\,W_2(0,1) + 60\,W_2(0,3) + 140\,W_2(1,2) - 140\,W_2(2,3)] \\
& + G_2(3)\,[-60\,W_2(0,0) + 80\,W_2(0,2) + 140\,W_2(2,2)] \\
& + G_2(4)\,[-60\,W_2(0,1) + 140\,W_2(1,2)] \\
& + 24\,G_4(0)\,W_4(0,3) + 24\,G_4(1)\,[W_4(0,2) + W_4(0,4)] \\
& + 24\,G_4(2)\,[-W_4(0,1) + W_4(0,3)] + 24\,G_4(3)\,[-W_4(0,0) - W_4(0,2)] \\
& - 24\,G_4(4)\,W_4(0,1) \Big\} \left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}$$

Tab. 1. Ionenintegrale*.

* Aus drucktechnischen Gründen sind in der Tab. 1 zwei verschiedene Typen für W verwendet worden. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die beiden Typen W und W dieselbe Bedeutung haben.

$$
\begin{aligned}
L_{s\sigma s\bar{\sigma}} = \frac{4}{315}\left(\frac{a}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[-5\,W_0(0,4) + 18\,W_0(2,4) - 5\,W_0(4,4)] \\
& + 14\,G_0(1)\,[-5\,W_0(0,3) + 18\,W_0(2,3) - 5\,W_0(3,4)] \\
& - 14\,G_0(3)\,[-5\,W_0(0,1) + 18\,W_0(1,2) - 5\,W_0(1,4)] \\
& - 7\,G_0(4)\,[-5\,W_0(0,0) + 18\,W_0(0,2) - 5\,W_0(0,4)] \\
& + 10\,G_2(0)\,[-7\,W_2(0,4) + 6\,W_2(2,4) - 7\,W_2(4,4)] \\
& + 20\,G_2(1)\,[-7\,W_2(0,3) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)] \\
& - 20\,G_2(3)\,[-7\,W_2(0,1) + 6\,W_2(1,2) - 7\,W_2(1,4)] \\
& - 10\,G_2(4)\,[-7\,W_2(0,0) + 6\,W_2(0,2) - 7\,W_2(0,4)] \\
& + 24\,[G_4(0)\,W_4(2,4) + 2\,G_4(1)\,W_4(2,3) \\
& - 2\,G_4(3)\,W_4(1,2) - G_4(4)\,W_4(0,2)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{\substack{\sigma\sigma s\bar{s} \\ ss\sigma\bar{\sigma}}} = \frac{4}{315}\left(\frac{a}{2}\right)^9 \Big\{ & 14\,G_0(0)\,[-W_0(1,3) + 5\,W_0(3,3)] \\
& + 14\,G_0(1)\,[-W_0(1,2) - W_0(1,4) + 5\,W_0(2,3) + 5\,W_0(3,4)] \\
& + 14\,G_0(2)\,[+W_0(1,1) - 6\,W_0(1,3) + 5\,W_0(3,3)] \\
& + 14\,G_0(3)\,[W_0(0,1) - 5\,W_0(0,3) + W_0(1,2) - 5\,W_0(2,3)] \\
& + 14\,G_0(4)\,[W_0(1,1) - 5\,W_0(1,3)] \\
& - 21\,G_1(0)\,[3\,W_1(0,3) - 8\,W_1(2,3) + 5\,W_1(3,4)] \\
& - 21\,G_1(1)\,[3\,W_1(0,2) + 3\,W_1(0,4) - 8\,W_1(2,2) - 3\,W_1(2,4) + 5\,W_1(4,4)] \\
& - 21\,G_1(2)\,[-3\,W_1(0,1) + 3\,W_1(0,3) + 8\,W_1(1,2) - 5\,W_1(1,4) - 8\,W_1(2,3) + 5\,W_1(3,4)] \\
& - 21\,G_1(3)\,[-3\,W_1(0,0) + 5\,W_1(0,2) - 5\,W_1(0,4) + 8\,W_1(2,2) - 5\,W_1(2,4)] \\
& - 21\,G_1(4)\,[-3\,W_1(0,1) + 8\,W_1(1,2) - 5\,W_1(1,4)] \\
& + 10\,G_2(0)\,[-W_2(1,3) - 7\,W_2(3,3)] \\
& + 10\,G_2(1)\,[-W_2(1,2) - W_2(1,4) - 7\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)] \\
& + 10\,G_2(2)\,[W_2(1,1) + 6\,W_2(1,3) - 7\,W_2(3,3)] \\
& + 10\,G_2(3)\,[W_2(0,1) + 7\,W_2(0,3) + W_2(1,2) + 7\,W_2(2,3)] \\
& + 10\,G_2(4)\,[W_2(1,1) + 7\,W_2(1,3)] \\
& - 42\,G_3(0)\,[W_3(0,3) - W_3(2,3)] \\
& - 42\,G_3(1)\,[W_3(0,2) + W_3(0,4) - W_3(2,2) - W_3(2,4)] \\
& - 42\,G_3(2)\,[-W_3(0,1) + W_3(0,3) + W_3(1,2) - W_3(2,3)] \\
& - 42\,G_3(3)\,[-W_3(0,0) + W_3(2,2)] \\
& - 42\,G_3(4)\,[-W_3(0,1) + W_3(1,2)] \\
& + 24\,G_4(0)\,W_4(1,3) + 24\,G_4(1)\,[W_4(1,2) + W_4(1,4)] \\
& + 24\,G_4(2)\,[W_4(1,3) - W_4(1,1)] + 24\,G_4(3)\,[-W_4(0,1) - W_4(1,2)] \\
& - 24\,G_4(4)\,W_4(1,1)\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{\sigma s\sigma\bar{s}} = \frac{4}{315}\left(\frac{a}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[3\,W_0(0,2) - 10\,W_0(2,2) + 15\,W_0(2,4)] \\
& + 14\,G_0(1)\,[3\,W_0(0,3) - 10\,W_0(2,3) + 15\,W_0(3,4)] \\
& + 7\,G_0(2)\,[-3\,W_0(0,0) + 10\,W_0(0,2) - 12\,W_0(0,4) - 10\,W_0(2,4) + 15\,W_0(4,4)] \\
& + 14\,G_0(3)\,[-3\,W_0(0,1) + 10\,W_0(1,2) - 15\,W_0(1,4)] \\
& + 7\,G_0(4)\,[-3\,W_0(0,2) + 10\,W_0(2,2) - 15\,W_0(2,4)] \\
& + 20\,G_2(0)\,[3\,W_2(0,2) - 7\,W_2(2,2)] \\
& + 40\,G_2(1)\,[3\,W_2(0,3) - 7\,W_2(2,3)] \\
& + 20\,G_2(2)\,[-3\,W_2(0,0) + 7\,W_2(0,2) + 3\,W_2(0,4) - 7\,W_2(2,4)] \\
& + 40\,G_2(3)\,[-3\,W_2(0,1) + 7\,W_2(1,2)] \\
& + 20\,G_2(4)\,[-3\,W_2(0,2) + 7\,W_2(2,2)] \\
& + 24\,G_4(0)\,W_4(0,2) + 48\,G_4(1)\,W_4(0,3) \\
& + 24\,G_4(2)\,[-W_4(0,0) + W_4(0,4)] - 48\,G_4(3)\,W_4(0,1) - 24\,G_4(4)\,W_4(0,2)\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

Tab. 1. Ionenintegrale (Fortsetzung).

$$
\begin{aligned}
L_{s\sigma\sigma\bar{\sigma}} = \frac{4}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[-5\,W_0(0,3) + 18\,W_0(2,3) - 5\,W_0(3,4)] \\
& + 7\,G_0(1)\,[-5\,W_0(0,2) - 5\,W_0(0,4) + 18\,W_0(2,2) + 13\,W_0(2,4) - 5\,W_0(4,4)] \\
& + 7\,G_0(2)\,[5\,W_0(0,1) - 5\,W_0(0,3) - 18\,W_0(1,2) + 5\,W_0(1,4) + 18\,W_0(2,3) - 5\,W_0(3,4)] \\
& + 7\,G_0(3)\,[5\,W_0(0,0) - 13\,W_0(0,2) + 5\,W_0(0,4) - 18\,W_0(2,2) + 5\,W_0(2,4)] \\
& + 7\,G_0(4)\,[5\,W_0(0,1) - 18\,W_0(1,2) + 5\,W_0(1,4)] \\
& + 10\,G_2(0)\,[-7\,W_2(0,3) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)] \\
& + 10\,G_2(1)\,[-7\,W_2(0,2) - 7\,W_2(0,4) + 6\,W_2(2,2) - W_2(2,4) - 7\,W_2(4,4)] \\
& + 10\,G_2(2)\,[7\,W_2(0,1) - 7\,W_2(0,3) - 6\,W_2(1,2) + 7\,W_2(1,4) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)] \\
& + 10\,G_2(3)\,[7\,W_2(0,0) + W_2(0,2) + 7\,W_2(0,4) - 6\,W_2(2,2) + 7\,W_2(2,4)] \\
& + 10\,G_2(4)\,[7\,W_2(0,1) - 6\,W_2(1,2) + 7\,W_2(1,4)] \\
& + 24\,G_4(0)\,W_4(2,3) + 24\,G_4(1)\,[W_4(2,2) + W_4(2,4)] \\
& + 24\,G_4(2)\,[W_4(2,3) - W_4(1,2)] - 24\,G_4(3)\,[W_4(0,2) + W_4(2,2)] \\
& - 24\,G_4(4)\,W_4(1,2)\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{\substack{\sigma s\sigma\bar{\sigma} \\ \sigma\sigma\bar{\sigma}s}} = \frac{4}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & 14\,[G_0(0) - G_0(4)]\,[-W_0(1,2) + 5\,W_0(2,3)] \\
& + 28\,G_0(1)\,[-W_0(1,3) + 5\,W_0(3,3)] \\
& + 14\,G_0(2)\,[W_0(0,1) - 5\,W_0(0,3) - W_0(1,4) + 5\,W_0(3,4)] \\
& - 28\,G_0(3)\,[-W_0(1,1) + 5\,W_0(1,3)] \\
& \pm 21\,[G_1(0) - G_1(4)]\,[-3\,W_1(0,2) + 8\,W_1(2,2) - 5\,W_1(2,4)] \\
& \pm 42\,G_1(1)\,[-3\,W_1(0,3) + 8\,W_1(2,3) - 5\,W_1(3,4)] \\
& \pm 21\,G_1(2)\,[3\,W_1(0,0) - 8\,W_1(0,2) + 2\,W_1(0,4) + 8\,W_1(2,4) - 5\,W_1(4,4)] \\
& \mp 42\,G_1(3)\,[-3\,W_1(0,1) + 8\,W_1(1,2) - 5\,W_1(1,4)] \\
& + 10\,[G_2(0) - G_2(4)]\,[-W_2(1,2) - 7\,W_2(2,3)] \\
& + 20\,G_2(1)\,[-W_2(1,3) - 7\,W_2(3,3)] \\
& + 10\,G_2(2)\,[W_2(0,1) + 7\,W_2(0,3) - W_2(1,4) - 7\,W_2(3,4)] \\
& + 20\,G_2(3)\,[W_2(1,1) + 7\,W_2(1,3)] \\
& \pm 42\,[G_3(0) - G_3(4)]\,[-W_3(0,2) + W_3(2,2)] \\
& \pm 84\,G_3(1)\,[-W_3(0,3) + W_3(2,3)] \\
& \pm 42\,G_3(2)\,[W_3(0,0) - W_3(0,2) - W_3(0,4) + W_3(2,4)] \\
& \pm 84\,G_3(3)\,[W_3(0,1) - W_3(1,2)] \\
& + 24\,[G_4(0) - G_4(4)]\,W_4(1,2) + 48\,G_4(1)\,W_4(1,3) \\
& + 24\,G_4(2)\,[-W_4(0,1) + W_4(1,4)] - 48\,G_4(3)\,W_4(1,1)\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{s\sigma s\bar{\sigma}} = \frac{2}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9 \Big\{ & 7\,G_0(0)\,[-3\,W_0(0,2) + 3\,W_0(0,4) + 10\,W_0(2,2) - 25\,W_0(2,4) + 15\,W_0(4,4)] \\
& + 7\,G_0(2)\,[3\,W_0(0,0) - 10\,W_0(0,2) + 12\,W_0(0,4) + 10\,W_0(2,4) - 15\,W_0(4,4)] \\
& + 7\,G_0(4)\,[-3\,W_0(0,0) + 13\,W_0(0,2) - 15\,W_0(0,4) - 10\,W_0(2,2) + 15\,W_0(2,4)] \\
& + 20\,G_2(0)\,[-3\,W_2(0,2) + 3\,W_2(0,4) + 7\,W_2(2,2) - 7\,W_2(2,4)] \\
& + 20\,G_2(2)\,[3\,W_2(0,0) - 7\,W_2(0,2) - 3\,W_2(0,4) + 7\,W_2(2,4)] \\
& + 20\,G_2(4)\,[-3\,W_2(0,0) + 10\,W_2(0,2) - 7\,W_2(2,2)] \\
& + 24\,G_4(0)\,[-W_4(0,2) + W_4(0,4)] \\
& + 24\,G_4(2)\,[W_4(0,0) - W_4(0,4)] \\
& + 24\,G_4(4)\,[-W_4(0,0) + W_4(0,2)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

Tab. 1. Ionenintegrale (Fortsetzung).

$$L_{s\pi s\bar{\pi}} = \frac{2}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9\Big\{14\,G_0(0)\,[W_0(0,4) - 6\,W_0(2,4) + 5\,W_0(4,4)]$$
$$+ 28\,G_0(1)\,[W_0(0,3) - 6\,W_0(2,3) + 5\,W_0(3,4)]$$
$$+ 28\,G_0(3)\,[-W_0(0,1) + 6\,W_0(1,2) - 5\,W_0(1,4)]$$
$$+ 14\,G_0(4)\,[-W_0(0,0) + 6\,W_0(0,2) - 5\,W_0(0,4)]$$
$$+ 10\,G_2(0)\,[W_2(0,4) + 6\,W_2(2,4) - 7\,W_2(4,4)]$$
$$+ 20\,G_2(1)\,[W_2(0,3) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)]$$
$$+ 20\,G_2(3)\,[-W_2(0,1) - 6\,W_2(1,2) + 7\,W_2(1,4)]$$
$$+ 10\,G_2(4)\,[-W_2(0,0) - 6\,W_2(0,2) + 7\,W_2(0,4)]$$
$$+ 24\,G_4(0)\,[-W_4(0,4) + W_4(2,4)]$$
$$+ 48\,G_4(1)\,[-W_4(0,3) + W_4(2,3)]$$
$$+ 48\,G_4(3)\,[W_4(0,1) - W_4(1,2)]$$
$$+ 24\,G_4(4)\,[W_4(0,0) - W_4(0,2)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\pi s\bar{s}\\ ss\pi\bar{\pi}}} = \frac{1}{4725}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9\Big\{325\,G_1^1(0)\,[W_1^1(1,3) - 5\,W_1^1(3,3)] + 325\,G_1^1(1)\,[W_1^1(1,2) - 5\,W_1^1(2,3)]$$
$$+ 325\,G_1^1(2)\,[-W_1^1(1,1) + 5\,W_1^1(1,3)] + 325\,G_1^1(3)\,[-W_1^1(0,1) + 5\,W_1^1(0,3)]$$
$$- 25\,G_2^1(0)\,[-3\,W_2^1(0,3) + 7\,W_2^1(2,3)] - 25\,G_2^1(1)\,[-3\,W_2^1(0,2) + 7\,W_2^1(2,2)]$$
$$- 25\,G_2^1(2)\,[3\,W_2^1(0,1) - 7\,W_2^1(1,2)] - 25\,G_2^1(3)\,[3\,W_2^1(0,0) - 7\,W_2^1(0,2)]$$
$$+ 35\,[G_3^1(0)\,W_3^1(1,3) + G_3^1(1)\,W_3^1(1,2) - G_3^1(2)\,W_3^1(1,1) - G_3^1(3)\,W_3^1(0,1)]$$
$$- 9\,[-G_4^1(0)\,W_4^1(0,3) - G_4^1(1)\,W_4^1(0,2) + G_4^1(2)\,W_4^1(0,1) + G_4^1(3)\,W_4^1(0,0)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{s\pi\sigma\bar{\sigma}} = \frac{2}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9\Big\{14\,G_0(0)\,[W_0(0,3) - 6\,W_0(2,3) + 5\,W_0(3,4)]$$
$$+ 14\,G_0(1)\,[W_0(0,2) + W_0(0,4) - 6\,W_0(2,2) - W_0(2,4) + 5\,W_0(4,4)]$$
$$+ 14\,G_0(2)\,[-W_0(0,1) + W_0(0,3) + 6\,W_0(1,2) - 5\,W_0(1,4) - 6\,W_0(2,3) + 5\,W_0(3,4)]$$
$$+ 14\,G_0(3)\,[-W_0(0,0) + 5\,W_0(0,2) - 5\,W_0(0,4) + 6\,W_0(2,2) - 5\,W_0(2,4)]$$
$$+ 14\,G_0(4)\,[-W_0(0,1) + 6\,W_0(1,2) - 5\,W_0(1,4)]$$
$$+ 10\,G_2(0)\,[W_2(0,3) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)]$$
$$+ 10\,G_2(1)\,[W_2(0,2) + W_2(0,4) + 6\,W_2(2,2) - W_2(2,4) - 7\,W_2(4,4)]$$
$$+ 10\,G_2(2)\,[-W_2(0,1) + W_2(0,3) - 6\,W_2(1,2) + 7\,W_2(1,4) + 6\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)]$$
$$+ 10\,G_2(3)\,[-W_2(0,0) - 7\,W_2(0,2) + 7\,W_2(0,4) - 6\,W_2(2,2) + 7\,W_2(2,4)]$$
$$+ 10\,G_2(4)\,[-W_2(0,1) - 6\,W_2(1,2) + 7\,W_2(1,4)]$$
$$+ 24\,G_4(0)\,[-W_4(0,3) + W_4(2,3)]$$
$$+ 24\,G_4(1)\,[-W_4(0,2) - W_4(0,4) + W_4(2,2) + W_4(2,4)]$$
$$+ 24\,G_4(2)\,[W_4(0,1) - W_4(0,3) - W_4(1,2) + W_4(2,3)]$$
$$+ 24\,G_4(3)\,[W_4(0,0) - W_4(2,2)] + 24\,G_4(4)\,[W_4(0,1) - W_4(1,2)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\sigma s\bar{s}\\ s\pi\sigma\bar{\sigma}}} = \frac{2}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^9\Big\{14\,G_0(0)\,[W_0(1,2) - W_0(1,4) - 5\,W_0(2,3) + 5\,W_0(3,4)]$$
$$+ 14\,G_0(2)\,[-W_0(0,1) + 5\,W_0(0,3) + W_0(1,4) - 5\,W_0(3,4)]$$
$$+ 14\,G_0(4)\,[W_0(0,1) - 5\,W_0(0,3) - W_0(1,2) + 5\,W_0(2,3)]$$
$$- 21\,G_1(0)\,[-3\,W_1(0,2) + 3\,W_1(0,4) + 8\,W_1(2,2) - 13\,W_1(2,4) + 5\,W_1(4,4)]$$
$$- 21\,G_1(2)\,[3\,W_1(0,0) - 8\,W_1(0,2) + 2\,W_1(0,4) + 8\,W_1(2,4) - 5\,W_1(4,4)]$$
$$- 21\,G_1(4)\,[-3\,W_1(0,0) + 11\,W_1(0,2) - 5\,W_1(0,4) - 8\,W_1(2,2) + 5\,W_1(2,4)]$$
$$+ 10\,G_2(0)\,[W_2(1,2) - W_2(1,4) + 7\,W_2(2,3) - 7\,W_2(3,4)]$$
$$+ 10\,G_2(2)\,[-W_2(0,1) - 7\,W_2(0,3) + W_2(1,4) + 7\,W_2(3,4)]$$
$$+ 10\,G_2(4)\,[W_2(0,1) + 7\,W_2(0,3) - W_2(1,2) - 7\,W_2(2,3)]$$
$$- 42\,G_3(0)\,[-W_3(0,2) + W_3(0,4) + W_3(2,2) - W_3(2,4)]$$
$$- 42\,G_3(2)\,[+W_3(0,0) - W_3(0,2) - W_3(0,4) + W_3(2,4)]$$
$$- 42\,G_3(4)\,[-W_3(0,0) + 2\,W_3(0,2) - W_3(2,2)]$$
$$+ 24\,G_4(0)\,[-W_4(1,2) + W_4(1,4)]$$
$$+ 24\,G_4(2)\,[W_4(0,1) - W_4(1,4)]$$
$$+ 24\,G_4(4)\,[-W_4(0,1) + W_4(1,2)]\Big\}\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Ionenintegrale (Fortsetzung).

$$L_{\substack{\pi\pi\sigma\bar{s}\\ \sigma s\pi\bar{\pi}}} = \frac{1}{1575}\Big|\,3\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{9}\Big\{325\,G_1^{1}(0)\,[W_1^{1}(1,2) - 5\,W_1^{1}(2,3)] + 325\,G_1^{1}(1)\,[W_1^{1}(1,3) - 5\,W_1^{1}(3,3)]$$
$$+ 325\,G_1^{1}(2)\,[-W_1^{1}(0,1) + 5\,W_1^{1}(0,3)] + 325\,G_1^{1}(3)\,[-W_1^{1}(1,1) + 5\,W_1^{1}(1,3)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(0)\,[-3\,W_2^{1}(0,2) + 7\,W_2^{1}(2,2)] - 25\,G_2^{1}(1)\,[-3\,W_2^{1}(0,3) + 7\,W_2^{1}(2,3)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(2)\,[3\,W_2^{1}(0,0) - 7\,W_2^{1}(0,2)] - 25\,G_2^{1}(3)\,[3\,W_2^{1}(0,1) - 7\,W_2^{1}(1,2)]$$
$$+ 35\,[G_3^{1}(0)\,W_3^{1}(1,2) + G_3^{1}(1)\,W_3^{1}(1,3) - G_3^{1}(2)\,W_3^{1}(0,1) - G_3^{1}(3)\,W_3^{1}(1,1)]$$
$$- 9\,[-G_4^{1}(0)\,W_4^{1}(0,2) - G_4^{1}(1)\,W_4^{1}(0,3) + G_4^{1}(2)\,W_4^{1}(0,0) + G_4^{1}(3)\,W_4^{1}(0,1)]\Big\}\Big|\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\pi s\bar{\sigma}\\ s\sigma\pi\bar{\pi}}} = \frac{1}{1575}\Big|\,3\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{9}\Big\{325\,G_1^{1}(0)\,[W_1^{1}(0,3) - 5\,W_1^{1}(2,3)] + 325\,G_1^{1}(1)\,[W_1^{1}(0,2) - 5\,W_1^{1}(2,2)]$$
$$+ 325\,G_1^{1}(2)\,[-W_1^{1}(0,1) + 5\,W_1^{1}(1,2)] + 325\,G_1^{1}(3)\,[-W_1^{1}(0,0) + 5\,W_1^{1}(0,2)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(0)\,[-3\,W_2^{1}(1,3) + 7\,W_2^{1}(3,3)] - 25\,G_2^{1}(1)\,[-3\,W_2^{1}(1,2) + 7\,W_2^{1}(2,3)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(2)\,[3\,W_2^{1}(1,1) - 7\,W_2^{1}(1,3)] - 25\,G_2^{1}(3)\,[3\,W_2^{1}(0,1) - 7\,W_2^{1}(0,3)]$$
$$+ 35\,[G_3^{1}(0)\,W_3^{1}(0,3) + G_3^{1}(1)\,W_3^{1}(0,2) - G_3^{1}(2)\,W_3^{1}(0,1) - G_3^{1}(3)\,W_3^{1}(0,0)]$$
$$- 9\,[-G_4^{1}(0)\,W_4^{1}(1,3) - G_4^{1}(1)\,W_4^{1}(1,2) + G_4^{1}(2)\,W_4^{1}(1,1) + G_4^{1}(3)\,W_4^{1}(0,1)]\Big\}\Big|\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\pi\sigma\bar{\sigma}\\ \sigma\sigma\pi\bar{\pi}}} = \frac{1}{1575}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{9}\Big\{325\,G_1^{1}(0)\,[W_1^{1}(0,2) - 5\,W_1^{1}(2,2)] + 325\,G_1^{1}(1)\,[W_1^{1}(0,3) - 5\,W_1^{1}(2,3)]$$
$$+ 325\,G_1^{1}(2)\,[-W_1^{1}(0,0) + 5\,W_1^{1}(0,2)] + 325\,G_1^{1}(3)\,[-W_1^{1}(0,1) + 5\,W_1^{1}(1,2)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(0)\,[-3\,W_2^{1}(1,2) + 7\,W_2^{1}(2,3)] - 25\,G_2^{1}(1)\,[-3\,W_2^{1}(1,3) + 7\,W_2^{1}(3,3)]$$
$$- 25\,G_2^{1}(2)\,[3\,W_2^{1}(0,1) - 7\,W_2^{1}(0,3)] - 25\,G_2^{1}(3)\,[3\,W_2^{1}(1,1) - 7\,W_2^{1}(1,3)]$$
$$+ 35\,[G_3^{1}(0)\,W_3^{1}(0,2) + G_3^{1}(1)\,W_3^{1}(0,3) - G_3^{1}(2)\,W_3^{1}(0,0) - G_3^{1}(3)\,W_3^{1}(0,1)]$$
$$- 9\,[-G_4^{1}(0)\,W_4^{1}(1,2) - G_4^{1}(1)\,W_4^{1}(1,3) + G_4^{1}(2)\,W_4^{1}(0,1) + G_4^{1}(3)\,W_4^{1}(1,1)]\Big\}\Big|\left(\frac{Z\,e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Ionenintegrale (Fortsetzung).

die Gleichung:

$$\left(a_\alpha(1)\,a_\beta(2)\,\middle|\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\middle|\,a_\gamma(1)\,b_\delta(2)\right) = \left(b_\alpha(1)\,b_\beta(2)\,\middle|\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\middle|\,b_\gamma(1)\,a_\delta(2)\right). \tag{2}$$

Die Ionenintegrale können elementar über die Koordinaten φ_1, φ_2 und μ_1 (bzw. μ_2) integriert werden, wodurch sie auf Linearkombinationen von Produkten der Integrale $W_r^{\nu}(m,n;\alpha)$ und $G_r^{\nu}(m;\alpha)$ zurückgeführt werden. Die Integrale:

$$W_r^{\nu}(m,n;\alpha) = \int_1^{\infty}\int_1^{\infty} Q_r^{\nu}(\lambda_+)\,P_r^{\nu}(\lambda_-)\,e^{-\alpha(\lambda_1+\lambda_2)} \cdot \lambda_1^{m}\,\lambda_2^{n}\,(\lambda_1^2-1)^{\nu/2}\,(\lambda_2^2-1)^{\nu/2}\,d\lambda_1\,d\lambda_2, \tag{3a}$$

$$G_r^{\nu}(m;\alpha) = \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha\mu}\,P_r^{\nu}(\mu)\,\mu^{m}\,(1-\mu^2)^{\nu/2}\,d\mu, \tag{3b}$$

worin $\alpha = \frac{Z}{2}\frac{R}{a_0}$ ein Parameter ist, der eine Funktion der Kernladungszahl Z und des Kernabstandes R ist, sind für $\alpha = 1$ bis $\alpha = 7$ in [2] numerisch ausgewertet angegeben.

Neben Gl. (2) gilt für die Ionenintegrale die Identität:

$$L_{\alpha\beta\gamma\bar{\delta}} = L_{\gamma\beta\alpha\bar{\delta}}. \tag{4}$$

Die Integrale $L_{\sigma\sigma\sigma\bar{\sigma}}$, $L_{\pi\sigma\pi\bar{\sigma}}$, $L_{\sigma\pi\sigma\bar{\pi}}$, $L_{\pi\pi\pi\bar{\pi}}$, $L_{\pi\pi'\pi\bar{\pi}'}$ und $L_{\pi\pi\pi'\bar{\pi}'}$ wurden bereits in [1] angegeben. Tab. 1 enthält die Formeln aller übrigen Ionenintegrale mit 2s- und 2p-Funktionen. Tab. 2 gibt die numerischen Werte wieder.

Der herzliche Dank des Verfassers gebührt Hrn. Prof. Dr. K. Wirtz und Hrn. Prof. Dr. L. Biermann für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie der Rechengruppe der astro-physik. Abt. des Max-Planck-Instituts für Physik für die Hilfe bei den numerischen Auswertungen.

Druckfehlerberichtigung zu [1] (diese Z. **5a**, 429 [1950], Tab. 2:

Bei A_{ssss} für $\alpha = 5{,}5$ muß es statt $0{,}93651^{-1}$ heißen: $0{,}93651^{-2}$.

[2] M. Kotany, A. Amemiya u. T. Simose, Proc. physico-math. Soc. Japan **20**, Extra Nr. 1 [1938]; **22**, Extra Nr. 1 [1940].

$\alpha =$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$L_{ssss} = Z e^2/a_0$	0,17037	0,15782	0,14207	0,12430	0,10581	0,87757 $^{-1}$	0,71073 $^{-1}$	0,56330 $^{-1}$	0,43791 $^{-1}$	0,33472 $^{-1}$	0,25195 $^{-1}$	0,18689 $^{-1}$	0,13711 $^{-1}$
$L_{s\sigma ss} = Z e^2/a_0$	0,45167 $^{-1}$	0,63056 $^{-1}$	0,74861 $^{-1}$	0,79848 $^{-1}$	0,78705 $^{-1}$	0,72976 $^{-1}$	0,64481 $^{-1}$	0,54765 $^{-1}$	0,45025 $^{-1}$	0,36031 $^{-1}$	0,28180 $^{-1}$	0,21614 $^{-1}$	0,16297 $^{-1}$
$L_{sss\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,64505 $^{-1}$	0,88124 $^{-1}$	0,10233	0,10690	0,10338	0,94232 $^{-1}$	0,81998 $^{-1}$	0,68693 $^{-1}$	0,55788 $^{-1}$	0,44154 $^{-1}$	0,34190 $^{-1}$	0,25990 $^{-1}$	0,19433 $^{-1}$
$L_{\sigma ss\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,10156 $^{-1}$	0,13984 $^{-1}$	0,16476 $^{-1}$	0,17493 $^{-1}$	0,17110 $^{-1}$	0,15717 $^{-1}$	0,13712 $^{-1}$	0,11470 $^{-1}$	0,92611 $^{-2}$	0,72674 $^{-2}$	0,55658 $^{-2}$	0,41734 $^{-2}$	0,30759 $^{-2}$
$L_{s\sigma s\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,12478	0,72668 $^{-1}$	0,22865 $^{-1}$	0,16416 $^{-1}$	0,42388 $^{-1}$	0,56037 $^{-1}$	0,60071 $^{-1}$	0,57699 $^{-1}$	0,51613 $^{-1}$	0,43915 $^{-1}$	0,35964 $^{-1}$	0,28586 $^{-1}$	0,22201 $^{-1}$
$L_{\sigma\sigma ss} = Z e^2/a_0$	0,38482 $^{-1}$	0,37071 $^{-1}$	0,35328 $^{-1}$	0,32957 $^{-1}$	0,29835 $^{-1}$	0,26112 $^{-1}$	0,22096 $^{-1}$	0,18118 $^{-1}$	0,14451 $^{-1}$	0,11240 $^{-1}$	0,85562 $^{-2}$	0,64056 $^{-2}$	0,47108 $^{-2}$
$L_{ss\sigma\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,28027 $^{-1}$	0,16303 $^{-1}$	0,47508 $^{-2}$	0,44554 $^{-2}$	0,10455 $^{-1}$	0,13426 $^{-1}$	0,14062 $^{-1}$	0,13185 $^{-1}$	0,11512 $^{-1}$	0,95431 $^{-2}$	0,76111 $^{-2}$	0,59030 $^{-2}$	0,44600 $^{-2}$
$L_{\sigma s\sigma\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,17081	0,15887	0,14387	0,12678	0,10871	0,90776 $^{-1}$	0,73957 $^{-1}$	0,58893 $^{-1}$	0,45943 $^{-1}$	0,35238 $^{-1}$	0,26585 $^{-1}$	0,19714 $^{-1}$	0,14492 $^{-1}$
$L_{s\sigma\sigma\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,25243 $^{-3}$	0,61418 $^{-2}$	0,13671 $^{-1}$	0,20199 $^{-1}$	0,24192 $^{-1}$	0,25376 $^{-1}$	0,24278 $^{-1}$	0,21708 $^{-1}$	0,18433 $^{-1}$	0,15039 $^{-1}$	0,11868 $^{-1}$	0,91282 $^{-2}$	0,68678 $^{-2}$
$L_{\sigma s\sigma\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,58729 $^{-1}$	0,82535 $^{-1}$	0,98530 $^{-1}$	0,10542	0,10395	0,96198 $^{-1}$	0,84706 $^{-1}$	0,71581 $^{-1}$	0,58509 $^{-1}$	0,46488 $^{-1}$	0,36121 $^{-1}$	0,27531 $^{-1}$	0,20592 $^{-1}$
$L_{\sigma\sigma\sigma\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,48665 $^{-1}$	0,67898 $^{-1}$	0,80773 $^{-1}$	0,86434 $^{-1}$	0,85482 $^{-1}$	0,79448 $^{-1}$	0,70342 $^{-1}$	0,59790 $^{-1}$	0,49167 $^{-1}$	0,39289 $^{-1}$	0,30705 $^{-1}$	0,23534 $^{-1}$	0,17693 $^{-1}$
$L_{s\pi s\pi} = Z e^2/a_0$	0,17015	0,15723	0,14116	0,12306	0,10436	0,86250 $^{-1}$	0,69634 $^{-1}$	0,55054 $^{-1}$	0,42714 $^{-1}$	0,32592 $^{-1}$	0,24508 $^{-1}$	0,18173 $^{-1}$	0,13319 $^{-1}$
$L_{s\pi s\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,16157	0,14072	0,11732	0,94293 $^{-1}$	0,73495 $^{-1}$	0,55833 $^{-1}$	0,41513 $^{-1}$	0,30315 $^{-1}$	0,21794 $^{-1}$	0,15424 $^{-1}$	0,10851 $^{-1}$	0,75315 $^{-2}$	0,51874 $^{-2}$
$L_{\pi ss\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,37045 $^{-1}$	0,33469 $^{-1}$	0,29058 $^{-1}$	0,24313 $^{-1}$	0,19682 $^{-1}$	0,15470 $^{-1}$	0,11856 $^{-1}$	0,87739 $^{-2}$	0,65397 $^{-2}$	0,47327 $^{-2}$	0,33764 $^{-2}$	0,23729 $^{-2}$	0,16580 $^{-2}$
$L_{ss\pi\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,35928 $^{-1}$	0,31376 $^{-1}$	0,26133 $^{-1}$	0,20886 $^{-1}$	0,16113 $^{-1}$	0,12077 $^{-1}$	0,88285 $^{-2}$	0,64388 $^{-2}$	0,44518 $^{-2}$	0,30891 $^{-2}$	0,21174 $^{-2}$	0,14422 $^{-2}$	0,96538 $^{-3}$
$L_{s\pi\sigma\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,11719 $^{-1}$	0,14424 $^{-1}$	0,14906 $^{-1}$	0,13805 $^{-1}$	0,11848 $^{-1}$	0,96183 $^{-2}$	0,74820 $^{-2}$	0,56319 $^{-2}$	0,41312 $^{-2}$	0,29662 $^{-2}$	0,20915 $^{-2}$	0,14546 $^{-2}$	0,99953 $^{-3}$
$L_{\pi\sigma s\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,43418 $^{-1}$	0,60635 $^{-1}$	0,71913 $^{-1}$	0,76554 $^{-1}$	0,75321 $^{-1}$	0,69750 $^{-1}$	0,61554 $^{-1}$	0,52258 $^{-1}$	0,42962 $^{-1}$	0,34387 $^{-1}$	0,26914 $^{-1}$	0,20656 $^{-1}$	0,15593 $^{-1}$
$L_{\pi s\sigma\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,67394 $^{-1}$	0,90918 $^{-1}$	0,10431	0,10764	0,10310	0,93260 $^{-1}$	0,80644 $^{-1}$	0,67253 $^{-1}$	0,54434 $^{-1}$	0,42971 $^{-1}$	0,33221 $^{-1}$	0,25218 $^{-1}$	0,18849 $^{-1}$
$L_{\pi s\pi\bar{s}} = Z e^2/a_0$	0,27441 $^{-2}$	0,37236 $^{-2}$	0,42408 $^{-2}$	0,43137 $^{-2}$	0,40419 $^{-2}$	0,35371 $^{-2}$	0,29456 $^{-2}$	0,23572 $^{-2}$	0,18256 $^{-2}$	0,13764 $^{-2}$	0,10148 $^{-2}$	0,72150 $^{-3}$	0,52299 $^{-3}$
$L_{\sigma s\pi\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,51638 $^{-2}$	0,63768 $^{-2}$	0,65723 $^{-2}$	0,60516 $^{-2}$	0,51360 $^{-2}$	0,41264 $^{-2}$	0,31620 $^{-2}$	0,23417 $^{-2}$	0,16873 $^{-2}$	0,11894 $^{-2}$	0,82358 $^{-3}$	0,57471 $^{-3}$	0,37878 $^{-3}$
$L_{\pi\pi s\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	0,19830 $^{-1}$	0,25105 $^{-1}$	0,26838 $^{-1}$	0,25792 $^{-1}$	0,23008 $^{-1}$	0,19398 $^{-1}$	0,15894 $^{-1}$	0,12230 $^{-1}$	0,92849 $^{-2}$	0,68888 $^{-2}$	0,50166 $^{-2}$	0,35816 $^{-2}$	0,25400 $^{-2}$
$L_{s\sigma\pi\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,11719 $^{-1}$	0,14424 $^{-1}$	0,14907 $^{-1}$	0,13805 $^{-1}$	0,11840 $^{-1}$	0,96181 $^{-2}$	0,74819 $^{-2}$	0,56320 $^{-2}$	0,41297 $^{-2}$	0,29633 $^{-2}$	0,20917 $^{-2}$	0,14672 $^{-2}$	0,99925 $^{-3}$
$L_{\pi\pi\sigma\bar{\sigma}} = Z e^2/a_0$	−0,65319 $^{-2}$	0,30860 $^{-2}$	0,73450 $^{-4}$	0,20145 $^{-2}$	0,31579 $^{-2}$	0,34931 $^{-2}$	0,33437 $^{-2}$	0,29295 $^{-2}$	0,24159 $^{-2}$	0,19094 $^{-2}$	0,14551 $^{-2}$	0,10546 $^{-2}$	0,78656 $^{-3}$
$L_{\sigma\sigma\pi\bar{\pi}} = Z e^2/a_0$	0,10893 $^{-1}$	0,10706 $^{-1}$	0,99336 $^{-2}$	0,86766 $^{-2}$	0,71554 $^{-2}$	0,56726 $^{-2}$	0,43128 $^{-2}$	0,31809 $^{-2}$	0,22875 $^{-2}$	0,16141 $^{-2}$	0,11159 $^{-2}$	0,78872 $^{-3}$	0,51398 $^{-3}$

Tab. 2. Werte der Ionenintegrale.

($\alpha = \frac{Z}{2}\frac{R}{a_0}$; mit Z = Kernladungszahl, R = Kernabstand in (Å), $a_0 = 0{,}5292$ Å; es bedeutet: 0,12345 ^{2} = $0{,}12345 \cdot 10^{-2}$)

Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung

Von H. WELKER *

(Z. Naturforschg. 6 a, 184—191 [1951]; eingegangen am 13. Januar 1951)

Die Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer eines Elektron-Defektelektron-Paares führt bereits im Falle stationärer elektrischer und magnetischer Felder zu einer bisher nicht bekannten Feldstärkeabhängigkeit der Hall-Konstanten. Hand in Hand mit diesem Effekt geht eine zusätzliche Widerstandsänderung im Magnetfeld. Die fraglichen Effekte sind frequenzabhängig und auf das Gebiet der niedrigen Frequenzen beschränkt. Es wird die Beobachtungsmöglichkeit derartiger Effekte am Beispiel des Germaniums erläutert.

Die Idee, die galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, entstammt ursprünglich dem Wunsche nach einer genaueren Kenntnis der Konzentrationen und der Beweglichkeiten der Ladungsträger bei gemischten Leitern.

Beim Vorliegen einer *einfachen Leitung* (z. B. einer reinen Löcherleitung) kann sowohl die Konzentration der Ladungsträger als auch ihre Beweglichkeit aus einer kombinierten Messung der Leitfähigkeit und des Hall-Effektes ermittelt werden.

Beim Vorliegen einer *gemischten Leitung* (z. B. einer elektrolytischen Leitung, bewerkstelligt durch positive und negative Ionen) versagt die genannte Methode. Einerseits liegt in diesem Falle eine eingehende Theorie des Hall-Effekts nicht vor, anderseits würden auch zwei Messungen der nunmehr zwei Ladungsträgerdichten bzw. Beweglichkeiten nicht mehr genügen.

Um wieder genügend Bestimmungsstücke zu erhalten, hat der Verfasser in einer früheren Arbeit[1] die Frequenzabhängigkeit des Hall-Effektes bei gemischter Leitung untersucht, indem primär durch das Präparat ein Wechselstrom geschickt wird, während das statische Magnetfeld beibehalten wird, unter der Voraussetzung, daß die beiden Ladungsträgersorten voneinander vollkommen unabhängig sind, d. h. daß jede Teilchensorte für sich einem Erhaltungssatz genügt. Die Hall-Konstante wird dann in bemerkenswerter Weise frequenzabhängig. Die physikalische Ursache für diese Frequenzabhängigkeit kommt daher, daß sowohl positive als auch negative Ladungsträger in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern nach derselben Seite, senkrecht zum elektrischen und magnetischen Feld abgelenkt werden. Dadurch entsteht eine einseitige, elektrisch neutrale Anhäufung beider Ladungsträger auf derselben Seite des Präparats. Ist der Primärstrom ein Wechselstrom, so vermögen schon bei verhältnismäßig niedrigen Frequenzen diese Anhäufungen nicht mehr dem Felde zu folgen, was sich in der bereits erwähnten Frequenzabhängigkeit der Hall-Konstanten äußert.

Für die experimentelle Prüfung dieser Frequenzabhängigkeit liegen nur bei vollständig dissoziierten Elektrolyten Verhältnisse vor, die mit unseren Grundvoraussetzungen a priori übereinstimmen. Bei dem interessanten Fall der gleichzeitigen Elektronen- und Defektelektronenleitung ist die Voraussetzung unabhängiger Teilchen nicht mehr erfüllt. Jede Abweichung der Konzentrationen vom Gleichgewichtswert unter dem Einfluß der elektromagnetischen Felder führt zu Rekombinations- oder thermischen Erzeugungseffekten, je nachdem die Abweichung im positiven oder negativen Sinne erfolgt. Deshalb müssen im Falle der gemischten elektronischen Leitung die Rekombinationsgesetze von vornherein in die Differentialgleichungen für die galvanomagnetischen Effekte aufgenommen werden.

Eine nicht zu starke Oberflächenrekombination führt dazu, daß bereits die statische Hall-Konstante von den elektromagnetischen Feldstärken abhängig wird. Außerdem liefern sowohl Oberflächen- als auch Volumenrekombination einen charakteristischen Beitrag zur magnetischen Widerstandsänderung. Es werden auch die Grenzen sichtbar, innerhalb derer sich der gemischte Leiter so verhält, als ob keine Rekombination stattfände.

Als wichtigstes Ergebnis liefert die Theorie Meßvorschriften der bisher nur sehr ungenau bestimmbaren Konstanten der Elektronen-Defektelektronen-Rekombination in Kristallen. Daneben besteht weiter noch die schon früher diskutierte Möglichkeit, durch

* Erlangen, Am Röthelheim 43.

[1] H. Welker, L'Onde Electrique **30**, 309 [1950].

Messung der Frequenzabhängigkeit die Konzentrationen und Beweglichkeiten in Kristallen zu bestimmen.

I. Gleichstromfall, allgemeinste Formulierung mit Oberflächen- und Volumenrekombination

Wir nehmen an, daß ein quaderförmiger gemischter Leiter vorliege. Die Richtung des primären elektrischen Feldes falle mit der x-Richtung zusammen, die des dazu senkrechten Magnetfeldes B_z mit der z-Richtung und die Richtung des zu beiden senkrechten Hall-Feldes mit der y-Richtung. Die Breite des gemischten Leiters in der y-Richtung sei b. Die gemischte Leitung sei eine Elektronen- und Defektelektronen-(oder Löcher-)Leitung. Die Ladungen der Teilchen seien $-e$ und $+e$ (e positiv), ihre Beweglichkeiten im Kristallgitter B_e und B_h (beide positiv gerechnet).

Zwischen Elektronen und Defektelektronen besteht eine Reaktionsmöglichkeit, die wir mit Schottky und Spenke[2] folgendermaßen anschreiben:

$$\text{Elektron} + \text{Defektelektron} \rightleftarrows \text{Gitter}. \qquad (I)$$

Die zu dieser Reaktion gehörige Massenwirkungsgleichung für die Elektronenkonzentration n_e und die Löcherkonzentration n_h lautet:

$$n_h\, n_e = 4\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^3 e^{-E_g/kT}. \qquad (2)$$

Darin ist m die für Elektronen und Löcher gleich groß angenommene Masse, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, h das Plancksche Wirkungsquantum und E_g die Breite der verbotenen Zone im Kristall, d. h. der Abstand des unteren Randes des Leitfähigkeitsbandes vom oberen Rand des mit Valenzelektronen voll besetzten Bandes. Gl. (2) beschreibt die Gleichgewichtskonzentrationen. Treten durch irgendwelche äußere Einflüsse (z. B. Injektion von Elektronen, Einflüsse durch elektromagnetische Felder) Abweichungen von den Gleichgewichtswerten auf, so findet Rekombination statt, wenn $n_e n_h$ größer, thermische Erzeugung, wenn $n_e n_h$ kleiner als der Gleichgewichtswert ist. Die pro Zeit- und Volumeneinheit erzeugte Anzahl n von Elektron-Loch-Paaren, kurz Paare genannt, ist gegeben durch[3]

$$\dot{n} = g - r\, n_h\, n_e = r\,(n_i^2 - n_h\, n_e). \qquad (3)$$

[2] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **18**, Heft 3 [1939].

Hierin ist n_i die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration im Falle der Eigenleitfähigkeit des Halbleiters, d. h. wenn keine Störstellen vorhanden sind. Im thermischen Gleichgewicht ist augenscheinlich $n_h\, n_e = n_i^2$, d. h. die thermische Erzeugung ist gleich der Rekombination. Definieren wir noch die Lebensdauer eines Paares in einem Eigenhalbleiter durch

$$\dot{\delta n} = -\delta n/\tau_i, \qquad (4)$$

so erhalten wir nach (3):

$$\tau_i = 1/2\, r\, n_i. \qquad (5)$$

Nach diesen Vorbereitungen sind wir in der Lage, die Differentialgleichungen für n_h und n_e in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern aufzustellen. Wenn der Kristall in der x-Richtung eine langgestreckte Gestalt hat und die Ausdehnung des Magnetfeldes in der x-Richtung groß gegenüber dem Stabdurchmesser in der y-Richtung ist, so wird man in der Mitte des Präparats unabhängig von x und z, so daß nur die Bilanz der Ströme in der y-Richtung interessiert. Da die Divergenz von Feld- und Diffusionsstrom gleich ist der in dem betreffenden Volumen erzeugten Anzahl von Paaren, ergibt sich für den Löcher- bzw. Elektronenstrom

$$\operatorname{div}\left\{e\, n_h\, B_h\,(E_y - B_h\, E_x\, B_z) - k\, T\, B_h \frac{dn_h}{dy}\right\} = e\, r\,(n_i^2 - n_h\, n_e), \qquad (6)$$

$$\operatorname{div}\left\{e\, n_e\, B_e\,(E_y + B_e\, E_x\, B_z) + k\, T\, B_e \frac{dn_e}{dy}\right\} = -\,e\, r\,(n_i^2 - n_h\, n_e). \qquad (7)$$

Wir haben bei diesem Ansatz den feineren Einfluß der Temperaturbewegung außer acht gelassen und behandeln die Elektronenbewegung so, als ob sie in einem reibenden Medium stattfände. Aus diesem Grunde wird in unseren Formeln für die Hall-Spannung der für die klassische Statistik charakteristische Faktor $3\pi/8$ fehlen.

Addition der Gln. (6) und (7) liefert die Gesamtstrombilanz

$$\operatorname{div}\left\{(n_h\, B_h + n_e\, B_e)\, E_y - (n_h\, B_h^2 - n_e\, B_e^2)\, E_x\, B_z - \frac{k\, T}{e}\left(B_h \frac{dn_h}{dy} - B_e \frac{dn_e}{dy}\right)\right\} = 0. \qquad (8)$$

[3] W. Shockley, Bell System techn. J. **28**, 450 [1949].

Physikalisch heißt das, daß durch thermische Erzeugung und Rekombination keine Raumladung erzeugt wird, sondern nur komplette Paare. Das gilt auch noch in den etwaigen Raumladungsschichten an der Oberfläche des Kristalls, so daß wir bei der Integration von (8) die Integrationskonstante gleich Null setzen können

$$(n_h B_h + n_e B_e) E_y - (n_h B^2_h - n_e B^2_e) E_x B_z - \frac{k T}{e}\left(B_h \frac{dn_h}{dy} - B_e \frac{dn_e}{dy}\right) = 0 . \tag{9}$$

Zur weiteren Behandlung der Gl. (9) müßte jetzt strenggenommen die Poissonsche Differentialgleichung, welche ebenfalls Verknüpfungen zwischen den Ladungsträgerdichten und den Feldstärken liefert, herangezogen werden. Wir umgehen jedoch diese und machen von einer Vereinfachung Gebrauch, die in den praktisch vorkommenden Fällen meist ausgezeichnet erfüllt ist. Wir nehmen nämlich an, daß das Kristallinnere praktisch *elektrisch neutral* ist. Die Berechtigung zu dieser Annahme ergibt sich aus der in den letzten Jahren immer mehr hervortretenden Erkenntnis, daß größere Raumladungsdichten nur in sehr dünnen Randschichten, z. B. in den Schottkyschen Sperrschichten der Gleichrichter, auftreten können. Mathematisch ausgedrückt heißt das

$$\frac{dn_h}{dy} = \frac{dn_e}{dy} . \tag{10}$$

Es genügt, die *Neutralitätsbedingung* für die Gradienten zu formulieren, denn für die räumlich konstanten Dichten ohne Feld ist sie sowieso eine Trivialität.

Zusammen mit der Neutralitätsbedingung (10) läßt sich nun eine besonders weitgehende Vereinfachung des Formelapparates erzielen, wenn wir uns auf den Fall der Eigenhalbleitung, der ja die Phänomene der gemischten Leitung am reinsten darstellt, spezialisieren:

$$n_h = n_e = n . \tag{11}$$

Damit wird

$$E_y = (B_h - B_e) E_x B_z + \frac{k T}{e} \frac{B_h - B_e}{B_h + B_e} \frac{d \ln n}{dy} \tag{12}$$

und die Integration liefert

$$V_y = (B_h - B_e) E_x B_z b + \frac{k T}{e} \frac{B_h - B_e}{B_h + B_e} \ln \frac{n(b/2)}{n(-b/2)} . \tag{13}$$

Um diese Gleichung zu diskutieren, betrachten wir verschiedene Grenzfälle.

1. Unendlich starke Rekombination

Das soll heißen, die Rekombination ist so stark, daß keine Dichteunterschiede aufkommen. Dann verschwindet das logarithmische Glied in (13) und es ergibt sich bis auf den Faktor $3\pi/8$ die bekannte Hall-Formel:

$$E_y = (B_h - B_e) E_x B_z , \quad V_y = (B_h - B_e) E_x B_z b . \tag{14}$$

2. Keinerlei Rekombination

Die rechte Seite von (6) und (7) wird dann gleich Null und Elimination von E_y gibt:

$$\frac{d \ln n}{dy} = -\frac{B_h + B_e}{2} \frac{e}{k T} E_x B_z , \tag{15}$$

$$n = C e^{-y/y_{diff}} , \tag{16}$$

wobei $1/y_{diff} = \frac{e}{2 k T} (B_h + B_e) E_x B_z$ gesetzt ist.

Gl. (16) drückt aus, daß es für die Paare eine Verarmungsseite ($y > 0$) und eine Anreicherungsseite ($y < 0$) gibt (Abb. 1). Damit wird unabhängig von C

$$V_y = \frac{1}{2} (B_h - B_e) E_x B_z b . \tag{17}$$

Das logarithmische Zusatzglied ist negativ und hat den Wert der Hall-Spannung auf die Hälfte verkleinert. Die Konstante C ist etwa so zu wählen, daß im Mittel $\bar{n} = n_i$ wird.

3. Oberflächenrekombination, ohne Volumenrekombination

Wie Versuche an Germanium gezeigt haben, findet die Rekombination in erster Linie an der Oberfläche des Kristalls statt. Wir führen daher eine in der Nähe der Oberfläche gültige Rekombinationskonstante $r_0 = 1/2 n_i \tau_{i0}$ ein, die in einer Oberflächenschicht der Dicke d einen konstanten Wert haben soll, die jedoch auf Null abfällt, wenn die Entfernung von der Oberfläche größer als d ist. Gehen wir mit dieser Vorstellung von der Volumendivergenz sinngemäß zur Flächendivergenz über, so erhalten wir für die Ausströmung der Ladungsträger aus der Oberfläche bei $y = b/2$ in Richtung des Halbleiterinnern:

$$n B_h (E_y - B_h E_x B_z) - \frac{k T}{e} B_h \frac{dn}{dy} = -r_0 d (n^2_i - n^2(b/2)) , \tag{18}$$

$$n B_e (E_y + B_e E_x B_z) + \frac{k T}{e} B_e \frac{dn}{dy} = r_0 d (n^2_i - n^2(b/2)) \tag{19}$$

und für die Einströmung bei $y = -b/2$:

$$n B_h (E_y - B_h E_x B_z) - \frac{kT}{e} B_h \frac{dn}{dy} = r_0 d (n_i^2 - n^2 (-b/2)), \tag{20}$$

$$n B_e (E_y + B_e E_x B_z) + \frac{kT}{e} B_e \frac{dn}{dy} = -r_0 d (n_i^2 - n^2 (-b/2)). \tag{21}$$

Zur Interpretation des Gleichungssystems bemerken wir folgendes: Bei hinreichend schwachen elektrischen und magnetischen Feldern ist die Zahl der bei $y = b/2$ (Verarmungsseite) in das Innere des Halbleiters abtransportierten Paare wegen (14) gleich $n_i B_h B_e E_x B_z$. Die Oberflächenschicht der Dicke d kann diese Menge thermisch erzeugen, wobei $n(b/2)$ nur um ein weniges kleiner zu sein braucht wie n_i. Bei $y = -b/2$ (Anreicherungsseite) werden diese Paare durch Rekombination absorbiert, wobei

$$n_i - n(b/2) = n(-b/2) - n_i$$

ist. Im wesentlichen bleibt jedoch n durch den Kristall hindurch konstant, so daß das Diffusionsglied vernachlässigt werden kann. Bei stärkeren Feldern wird schließlich $n(b/2) \ll n_i$. Die thermische Erzeugung erreicht ähnlich wie bei der Glühemission einen Sättigungswert $r_0 d n_i^2$, der nicht überschritten werden kann. Die zu diesem Grenzwert gehörende Paardichte ist gegeben durch

$$n(b/2) = \frac{r_0 n_i^2 d}{B_h B_e E_x B_z} = \text{minimale Randdichte auf der Erzeugungsseite,} \tag{22}$$

während bei $y = -b/2$ gilt:

$$n(-b/2) = \sqrt{2}\, n_i = \text{maximale Randdichte auf der Rekombinationsseite.} \tag{23}$$

Die Grenze zwischen schwachen und starken Feldern ist gegeben durch die Ungleichung

$$B_h B_e E_x B_z \lesseqgtr r_0 n_i d. \tag{24}$$

Für starke Felder gilt dann nach (13)

$$V_y = (B_h - B_e) E_x B_z b - \frac{kT}{e} \frac{B_h - B_e}{B_h + B_e} \cdot \ln \frac{\sqrt{2} B_h B_e E_x B_z}{r_0 n_i d}. \tag{25}$$

Die Hall-Spannung besteht aus dem bereits bekannten, von der Kristallabmessung b abhängigen Glied und einem von b unabhängigen logarithmischen Gliede. Die Verhältnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Der Knick bei $\sqrt{2} B_h B_e E_x B_z / r_0 n_i d = 1$ ist natürlich abzurunden, ebenso wie in der Diodentheorie.

Es kann unter Umständen der Fall vorkommen, daß die Randdichte nach (22) kleiner ist, als die mit $n(-b/2) = \sqrt{2} n_i$ nach Gl. (16) berechnete Randdichte

$$n(b/2) = \sqrt{2}\, n_i e^{-b/y_{diff}}. \tag{26}$$

Damit dies eintritt, muß ($B_h \sim B_e = B$ gesetzt)

$$e^x < \frac{\sqrt{2} k T B}{e r_0 n_i d b} x \tag{27}$$

sein, wobei zur Abkürzung

$$x = B E_x B_z b \frac{e}{kT} = b/y_{diff} \tag{28}$$

gesetzt wird. Da die Funktion e^x/x für $x = 1$ ein Minimum besitzt, dessen Wert gleich 2,7 ist, kann dieser Fall eintreten, wenn

$$\frac{\sqrt{2} k T B}{e r_0 n_i d b} > 2{,}7 \tag{29}$$

ist. Der fragliche Feldstärkebereich liegt um den Punkt

$$B E_x B_z b = \frac{kT}{e} \text{ oder } y_{diff} = b \tag{30}$$

und ist um so ausgedehnter, je stärker in (29) die Abweichung von der Gleichheit ist. In diesem Bereich gilt dann für die Hall-Spannung nicht mehr (25), sondern (17), und es kann so gerechnet werden, als ob *keine Rekombination* stattfände.

Die Dichteverteilung der Paare läßt sich nach (18) bis (22) leicht für den Fall $B_h \sim B_e = B$, der das Typische genau so wiedergibt, wie der Fall $B_h \neq B_e$, anschreiben

$$n = \sqrt{2}\, n_i e^{(b/2 + y)/y_{diff}} + \frac{r_0 n_i^2 d}{B^2 E_x B_z}. \tag{31}$$

Der Dichteverlauf ist in Abb. 3 dargestellt. Bei hinreichend starker Randverarmung kommt es zur Ausbildung einer *magnetischen Sperrschicht*, deren Dicke zunächst noch von der Präparatabmessung b abhängt.

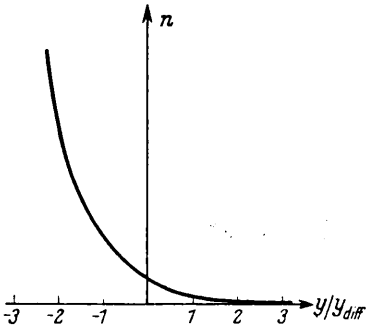


Abb. 1

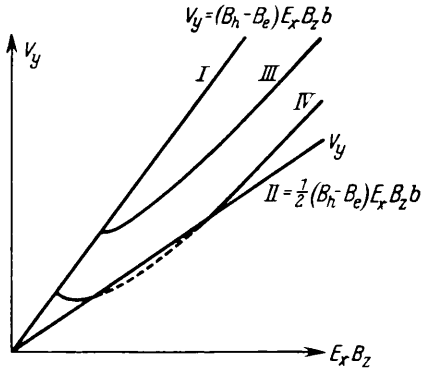


Abb. 2

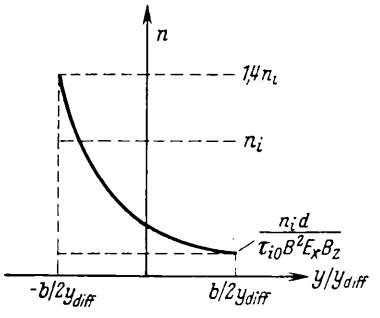


Abb. 3

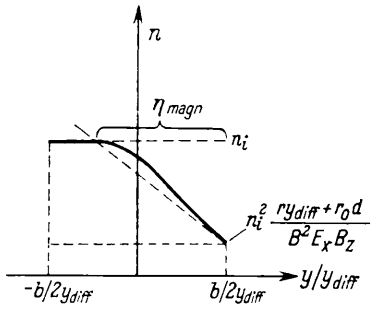


Abb. 4

Abb. 1. Paardichte ohne Rekombination.

Abb. 3. Paardichte bei Oberflächenrekombination. (Bei $\tau_{i\,0}$ fehlt Faktor 2.)

Abb. 2. Hall-Spannung, I ∞-starke, II keine, III starke, IV schwache Rekombination.

Abb. 4. Paardichte bei Oberflächen- und Volumenrekombination.

4. Oberflächen- und Volumenrekombination

Der Einfluß der Volumenrekombination auf die Hall-Spannung ist im allgemeinen recht geringfügig. Die Paardichte bei $y = b/2$ wird durch sie überhaupt nicht beeinflußt. Lediglich die Randdichte $n(-b/2)$ könnte dadurch verändert werden, daß die ohnehin geringe Dichteüberhöhung $\frac{1}{2}$ auf der Rekombinationsseite bereits im Innern des Kristalls auf den Gleichgewichtswert n_i herabgedrückt wird. Dieser Effekt spielt aber zahlenmäßig keine nennenswerte Rolle, solange $n(b/2) \ll n_i$ ist. Letzteres wird aber vorausgesetzt, wenn wir von einer magnetischen Sperrschicht sprechen.

Hingegen sieht man sofort, daß die Volumenrekombination dafür sorgt, daß die magnetische Sperrschicht einen von b unabhängigen Wert erhält. Für seine Berechnung brauchen wir lediglich die Verarmungsseite betrachten (d. h. $n_i^2 \gg n_e n_h$). Zur Vereinfachung der Formeln setzen wir ferner wie in den vorigen Ziffern $B_h \sim B_e = B$. Eine einmalige Integration von (6) und (7) ergibt

$$-n B^2 E_x B_z - \frac{kT}{e} B \frac{dn}{dy} = -r_0 n_i^2 d - r n_i^2 (b/2 - y). \tag{32}$$

Diese Gleichung wird gelöst durch den Ansatz $n = \alpha y + \beta$ und ergibt

$$n = n_i^2 \{r (b/2 - y) + r y_{\mathrm{diff}} + r_0 d\} / B^2 E_x B_z \tag{33}$$

+ allgemeine Lösung der homogenen Differentialgleichung.

Die Dichteverhältnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Für $y = b/2$ erhalten wir nach (33) den Randwert $n(b/2) < n_i$, wegen unserer Voraussetzung, daß eine gut ausgebildete magnetische Sperrschicht existieren soll. Unter diesen Voraussetzungen wird die Dicke $\eta = b/2 - y$ der magnetischen Sperrschicht sinngemäß

definiert durch

$$n_i = n_i^2 \, r \, \eta_{magn} / B^2 \, E_x \, B_z \,. \tag{34}$$

Daraus ergibt sich

$$\eta_{magn} = \frac{B^2 \, E_x \, B_z}{r \, n_i} = 2 \, B^2 \, E_x \, B_z \, \tau_i \,. \tag{35}$$

Durch die Ausbildung einer magnetischen Sperrschicht wird der Leitwert G eines stabförmigen Halbleiterpräparates pro cm Länge vermindert um den Betrag

$$\Delta G = - \frac{1}{2} \, n_i \, \eta_{magn} \, B \,. \tag{36}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß $\eta_{magn} < b$, aber $\eta_{magn} > y_{diff}$ ist.

II. Wechselstromfall bei statischen Magnetfeldern

Die Ausführungen des vorigen Kapitels zeigen uns, daß bei hinreichend kleiner Rekombination die galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung mit großen Konzentrationsverschiebungen verbunden sind, ohne daß dabei eine nennenswerte Raumladung entsteht. Die Größe dieser Konzentrationsverschiebungen wird lediglich durch die Rekombination und die schwachen Kräfte der Diffusion begrenzt. Im Falle des elektrischen Kondensators ist das ganz anders. Hier wird die Aufladung der Platten begrenzt durch das elektrische Gegenfeld. Aus dieser Gegenüberstellung sieht man, daß die Zeitkonstanten für die galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung viel größer sind, als man es vom Kondensatorfall her gewohnt ist. Es ist daher interessant, diese Effekte zu studieren, wenn an Stelle der primären Gleichspannung eine Wechselspannung an das Präparat angelegt wird, das Magnetfeld aber nach wie vor statisch bleibt. Dabei werden nämlich die in den Abb. 1, 3 und 4 dargestellten Dichteverteilungen abwechselnd von der einen Seite auf die andere geworfen. Da dieser Vorgang unter dem überwiegenden Einfluß der Reibung erfolgt — die Elektronenträgheit spielt erst bei den allerhöchsten Frequenzen eine Rolle —, können wir diese zeitlichen Veränderungen im Rahmen des Verschiebungsstromes der Maxwellschen Theorie beschreiben.

Bei zeitlicher Veränderlichkeit $\left(E_x = E_{x0} \, e^{i\omega t}\right.$, $E_y = E_{y0} \, e^{i\omega t}$, $\left. n = n_i + (n - n_i) \, e^{i\omega t}\right)$ lauten die Differentialgleichungen unseres Systems (der Punkt bedeutet zeitliche Differentiation)

$$\begin{aligned} \operatorname{div}\left\{e \, n \, B_h \, (E_y - B_h \, E_x \, B_z) - k \, T \, B_h \, \frac{dn}{dy}\right\} &= - e \, \dot{n} + e \, r \, (n_i^2 - n^2) \,, \\ \operatorname{div}\left\{e \, n \, B_e \, (E_y + B_e \, E_x \, B_z) + k \, T \, B_e \, \frac{dn}{dy}\right\} &= e \, \dot{n} - e \, r \, (n_i^2 - n^2) \,. \end{aligned} \tag{37}$$

Für die Hall-Feldstärke und die Hall-Spannung gelten die alten Formeln (12) und (13) unverändert. Hingegen erhält man jetzt für die Dichteverteilung, indem man E_y aus (37) eliminiert

$$\begin{aligned} &\operatorname{div}\left\{n \, (B_h + B_e) \, E_x \, B_z + 2 \, \frac{k \, T}{e} \, \frac{dn}{dy}\right\} \\ &= i \, \omega \, (n - n_i) \left(\frac{1}{B_h} + \frac{1}{B_e}\right) - r \, (n_i^2 - n^2) \left(\frac{1}{B_h} + \frac{1}{B_e}\right). \end{aligned} \tag{38}$$

Wir besprechen jetzt der Reihe nach die Fälle:

1. Unendlich starke Rekombination

Da hier strenge $n = n_i$ ist, verschwinden alle Glieder, die die Frequenz ω enthalten. Die *Hall-Konstante* ist *frequenzunabhängig.*

2. Keinerlei Rekombination

Auf den rechten Seiten von (37) und (38) fallen die zweiten Glieder weg. Wenn wir ferner bei der weiteren Behandlung dieser Gleichungen nur die Glieder beibehalten, welche eine Zeitabhängigkeit der Form $e^{i\omega t}$ liefern (das bedeutet Vernachlässigung der Oberschwingungen der Form $e^{2i\omega t}, \ldots$), so erhalten wir nach Gl. (34) der eingangs zitierten Arbeit für die Hall-Spannung:

$$V_y = (B_h - B_e) \, E_x \, B_z \, b \left\{1 - \frac{1}{2} \, \frac{\mathfrak{T}\mathfrak{g} \, (\varkappa \, b/2)}{\varkappa \, b/2}\right\}, \tag{39}$$

wobei $\varkappa$ gegeben ist durch

$$\varkappa^2 = i \, \omega \left(\frac{1}{B_h} + \frac{1}{B_e}\right) \Big/ 2 \, \frac{k \, T}{e} \,. \tag{40}$$

Um den Verlauf der Hall-Spannung besser zu übersehen, zerlegen wir

$$\mathfrak{T}\mathfrak{g} \, (\varkappa \, b/2) \, (\varkappa \, b/2) = X + i \, Y = R \, e^{i\vartheta}, \tag{41}$$

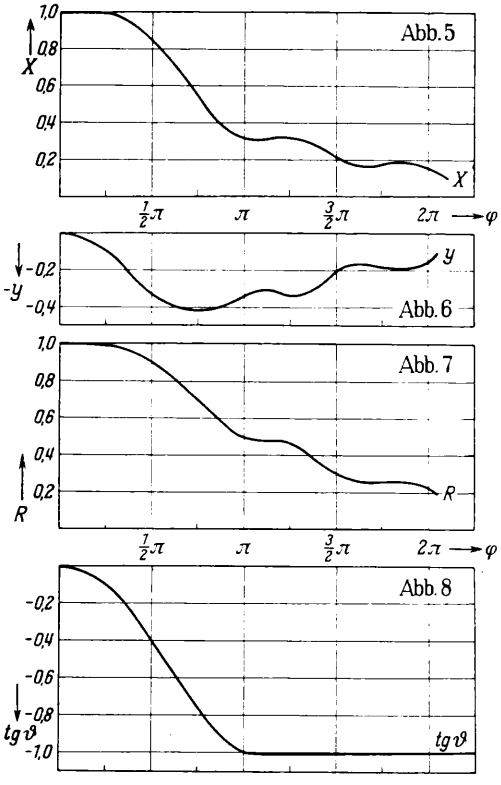


Abb. 5. Realteil von $\mathfrak{Tg}\,(x\,b/2)/(x\,b/2)$ als Funktion von

$$\varphi = |x|\,b/\sqrt{2}. \quad X = \frac{\mathfrak{Sin}\varphi + \sin\varphi}{\varphi\,(\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi)}.$$

Abb. 6. Imaginärteil von $\mathfrak{Tg}\,(x\,b/2)/(x\,b/2)$ als Funktion von

$$\varphi = |x|\,b/\sqrt{2}. \quad Y = -\frac{\mathfrak{Sin}\varphi - \sin\varphi}{\varphi\,(\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi)}.$$

Abb. 7. Absolutbetrag von $\mathfrak{Tg}\,(x\,b/2)/(x\,b/2)$ als Funktion von

$$\varphi = |x|\,b/\sqrt{2}. \quad R = \frac{\sqrt{2\,(\mathfrak{Sin}^2\varphi + \sin^2\varphi)}}{\varphi\,|\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi|}.$$

Abb. 8. Phase von $\mathrm{tg}\,(x\,b/2)/(x\,b/2)$ als Funktion von

$$\varphi = |x|\,b/\sqrt{2}. \quad \mathrm{tg}\,\vartheta = -\frac{\mathfrak{Sin}\varphi - \sin\varphi}{\mathfrak{Sin}\varphi + \sin\varphi}.$$

wobei

$$\begin{aligned} X &= (\mathfrak{Sin}\varphi + \sin\varphi)/\{\varphi(\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi)\},\\ Y &= -(\mathfrak{Sin}\varphi - \sin\varphi)/\{\varphi\,(\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi)\},\\ R &= \sqrt{2}\,(\mathfrak{Sin}^2\varphi + \sin^2\varphi)/\{\varphi\,|\mathfrak{Cof}\varphi + \cos\varphi\,|\},\\ \mathrm{tg}\,\vartheta &= -(\mathfrak{Sin}\varphi - \sin\varphi)/(\mathfrak{Sin}\varphi + \sin\varphi). \end{aligned} \tag{42}$$

mit der Abkürzung

$$\varphi = \sqrt{\omega\,b^2\left(\frac{1}{B_h} + \frac{1}{B_e}\right) e\,4\,k\,T}. \tag{43}$$

Diese 4 Funktionen sind in den Abb. 5 bis 8 graphisch dargestellt. Eine deutliche Abhängigkeit von der Frequenz beginnt bei der kritischen Frequenz

$$\omega_s = 16\,k\,T/e\left(\frac{1}{B_h} + \frac{1}{B_e}\right) b^2. \tag{44}$$

Von der Besprechung der verwickelten Zwischenfälle mit Oberflächen und Volumenrekombination soll hier abgesehen werden.

III. Zahlenwerte und experimentelle Prüfungsmöglichkeiten

In diesem Kapitel handelt es sich darum, festzustellen, ob die im vorhergehenden beschriebenen Dichteverschiebungen mit den üblichen Laboratoriumshilfsmitteln wirklich beobachtet werden können. Der einzige Halbleiter, dessen Eigenschaften so genau gemessen sind, daß Abschätzungen über die Beobachtbarkeit dieser Effekte angestellt werden können, ist das Germanium.

Germanium im Zustand der Eigenleitfähigkeit besitzt eine Paarkonzentration $n_i = 3\cdot10^{13}$ cm^{-3}. Die beiden Beweglichkeiten können wir etwa 3000 cm^2 pro Volt sec setzen. Der spez. Widerstand im Zustand der Eigenleitfähigkeit ist etwa 50 Ω cm. Bei der ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit des Germaniums kann ein derartiges Präparat ohne weiteres mit einer Feldstärke von 10 Volt/cm belastet werden. Wählen wir noch für die magnetische Feldstärke $B_z = 10\,000$ Gauß, so erhält man für $y_{\mathrm{diff}} = kT/eBE_xB_z = 8\cdot10^{-3}$ cm. Bei Vernachlässigung der Rekombination wären also schon in sehr kleinen Präparaten große Dichteunterschiede zwischen den beiden Seiten $y = +b/2$ und $y = -b/2$ festzustellen. Größere Schwierigkeiten hat man, einigermaßen verbindliche Zahlenwerte für die Rekombinationskonstanten des Germaniums zu finden. Nach Shockley, Pearson und Haynes[4] kann man auf Grund von Löcherinjektionsversuchen schließen, daß $\tau_i > 140\,\mu$sec ist. Da gerade im Zustand der Eigenleitfähigkeit die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes Elektron—Loch besonders gering ist, rechnen wir im folgenden mit $\tau_i = 10^{-3}$ sec. Die Versuche an „filamentory transistors" interpretieren wir dahin, daß wir die Zeitkonstante für Oberflächenrekombination $\tau_{i\,0} = 10^{-6}$ sec und die Dicke der Rekombinationsschicht $d = 10^{-3}$ cm setzen. Mit diesen Werten erhalten wir nach (35) $\eta_{\mathrm{magn}} = 2B^2E_xB_z\tau_i \sim 10$ cm. Das heißt, die Dicke der magnetischen Sperrschicht ist größer als die üblicher-

[4] W. Shockley, G. L. Pearson u. J. R. Haynes, Bell System techn. J. 28, 344 [1949].

weise verwendeten Präparatdimensionen, so daß die Volumenrekombination gegenüber dem Diffusionsglied keine Rolle spielt. Hingegen ergibt sich die Randdichte nach (22) zu $n(b/2) = n_i d/2\tau_{i0} B^2 E_x B_z \sim 0{,}05\ n_i$, d. h. die Ausbildung der magnetischen Sperrschicht hat bei den gewählten Feldstärken gerade erst begonnen.

Nach (29) kann man die Oberflächenrekombination vernachlässigen, wenn $b < \frac{1}{2} 8kTB\tau_{i0}/2{,}7\,ed = 0{,}08$ cm. Hall-Spannungen, die der Gleichung (14) gehorchen, sind mit $b = 0{,}08$ cm zu erwarten für verhältnismäßig niedrige Felder von der Größe $E_x B_z = 10^4$ Volt ·Gauß/cm. In diesem Fall ist die kritische Frequenz, bei welcher die Hall-Spannung auf den herkömmlichen Wert ansteigt, nach (44) $\omega_s = 8\,B\,kT/eb^2 \sim 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Die Aussichten, magnetische Sperrschichten zu beobachten, erhöhen sich wesentlich bei tiefer Temperatur infolge der Zunahme der Beweglichkeiten und der beträchtlichen Abnahme von n_i. Eine besondere Möglichkeit der Beobachtung bei Zimmertemperatur bringt die Untersuchung eines hochsperrenden Germaniumdetektors in Flußrichtung und einem transversalen Magnetfeld, da in diesem Fall leicht sehr hohe lokale elektrische Felder erzeugt werden können. In der Tat hat der Verfasser auch an hochsperrenden Ge-Detektoren bei Flußströmen von etwa 30 mAmp in Feldern von 6000 Gauß Widerstandsänderungen von 8% beobachtet. Diese Werte dürften schwerlich im Rahmen der bisher existierenden Theorien der Widerstandsänderung im Magnetfeld verständlich sein.

Über die Gültigkeit des Lambertschen und des Beerschen Gesetzes*

Von Werner Luck

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 191—202 [1951]; eingegangen am 20. März 1951)

Die Gültigkeitsbereiche des Lambertschen und des Beerschen Absorptionsgesetzes werden untersucht. Die Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien werden erweitert und in einer allgemein anwendbaren Form angegeben. Mit diesen Rechnungen kann unter anderem auch der Übergang eines Viellinienspektrums in ein Kontinuum beschrieben werden.

Die quantitative Absorptionsspektroskopie hat in letzter Zeit wieder neuen Auftrieb erfahren. Zunächst geschah das durch die Weiterentwicklung der Spektroskopie langer Wellen, dann aber auch durch das Interesse der physikalischen Chemie, aus den Druckfunktionen der Absorptionsspektren Anhaltspunkte über zwischenmolekulare Kräfte, insbesondere über Assoziationen zu bekommen. Die erforderlichen Kenntnisse über die Absorptionsgesetzmäßigkeiten sind aber wegen der Vielseitigkeit der Erscheinungen noch nicht vollständig, z. B. kamen erst kürzlich Matossi und Rauscher[1] zu dem Schluß: „Das Problem der Druckabhängigkeit der Ultrarotabsorption ist also noch keineswegs als gelöst anzusehen, weder in theoretischer noch in experimenteller Hinsicht." Durch einen Ausbau der Theorie überlappender Spektrallinien und anschließende ausführliche Messungen an der Elektronenbande des Brom- und Joddampfes im Bereich von 5000 bis 6000 Å können wir zeigen, daß diese Theorie bisher anomal erscheinende Beobachtungen quantitativ deuten kann. Wegen der hohen Trägheitsmomente der beiden Halogene konnten wir hier auch in einem bequem zugänglichen Bereich das Verschwinden der Rotationsstruktur der Elektronenbande experimentell und theoretisch eingehend verfolgen. Die in diesem Rahmen entwickelten Rechnungen sind allgemein anwendbar. Wir möchten daher in diesem ersten Teil zunächst die theoretischen Betrachtungen unserer Untersuchungen behandeln.

Für die Auswertung quantitativer Absorptionsmessungen ist das Lambertsche Gesetz (abgekürzt

[1] F. Matossi u. E. Rauscher, Z. Physik **125**, 418 [1949].

* Diese und die folgenden experimentellen Untersuchungen sind der Dissertation des Verf. (Tübingen 1951) entnommen. Vorläufige Mitteilung: G. Kortüm u. W. Luck, Naturwiss. **38**, 100 [1951]. Vorgetragen auf der Physikertagung Tübingen, 4. März 1951.

weise verwendeten Präparatdimensionen, so daß die Volumenrekombination gegenüber dem Diffusionsglied keine Rolle spielt. Hingegen ergibt sich die Randdichte nach (22) zu $n(b/2) = n_i d/2\tau_{i0} B^2 E_x B_z \sim 0{,}05\ n_i$, d. h. die Ausbildung der magnetischen Sperrschicht hat bei den gewählten Feldstärken gerade erst begonnen.

Nach (29) kann man die Oberflächenrekombination vernachlässigen, wenn $b < \frac{1}{2} 8kTB\tau_{i0}/2{,}7\,ed = 0{,}08$ cm. Hall-Spannungen, die der Gleichung (14) gehorchen, sind mit $b = 0{,}08$ cm zu erwarten für verhältnismäßig niedrige Felder von der Größe $E_x B_z = 10^4$ Volt ·Gauß/cm. In diesem Fall ist die kritische Frequenz, bei welcher die Hall-Spannung auf den herkömmlichen Wert ansteigt, nach (44) $\omega_s = 8\,B\,kT/eb^2 \sim 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Die Aussichten, magnetische Sperrschichten zu beobachten, erhöhen sich wesentlich bei tiefer Temperatur infolge der Zunahme der Beweglichkeiten und der beträchtlichen Abnahme von n_i. Eine besondere Möglichkeit der Beobachtung bei Zimmertemperatur bringt die Untersuchung eines hochsperrenden Germaniumdetektors in Flußrichtung und einem transversalen Magnetfeld, da in diesem Fall leicht sehr hohe lokale elektrische Felder erzeugt werden können. In der Tat hat der Verfasser auch an hochsperrenden Ge-Detektoren bei Flußströmen von etwa 30 mAmp in Feldern von 6000 Gauß Widerstandsänderungen von 8% beobachtet. Diese Werte dürften schwerlich im Rahmen der bisher existierenden Theorien der Widerstandsänderung im Magnetfeld verständlich sein.

Über die Gültigkeit des Lambertschen und des Beerschen Gesetzes*

Von Werner Luck

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 191—202 [1951]; eingegangen am 20. März 1951)

Die Gültigkeitsbereiche des Lambertschen und des Beerschen Absorptionsgesetzes werden untersucht. Die Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien werden erweitert und in einer allgemein anwendbaren Form angegeben. Mit diesen Rechnungen kann unter anderem auch der Übergang eines Viellinienspektrums in ein Kontinuum beschrieben werden.

Die quantitative Absorptionsspektroskopie hat in letzter Zeit wieder neuen Auftrieb erfahren. Zunächst geschah das durch die Weiterentwicklung der Spektroskopie langer Wellen, dann aber auch durch das Interesse der physikalischen Chemie, aus den Druckfunktionen der Absorptionsspektren Anhaltspunkte über zwischenmolekulare Kräfte, insbesondere über Assoziationen zu bekommen. Die erforderlichen Kenntnisse über die Absorptionsgesetzmäßigkeiten sind aber wegen der Vielseitigkeit der Erscheinungen noch nicht vollständig, z. B. kamen erst kürzlich Matossi und Rauscher[1] zu dem Schluß: „Das Problem der Druckabhängigkeit der Ultrarotabsorption ist also noch keineswegs als gelöst anzusehen, weder in theoretischer noch in experimenteller Hinsicht." Durch einen Ausbau der Theorie überlappender Spektrallinien und anschließende ausführliche Messungen an der Elektronenbande des Brom- und Joddampfes im Bereich von 5000 bis 6000 Å können wir zeigen, daß diese Theorie bisher anomal erscheinende Beobachtungen quantitativ deuten kann. Wegen der hohen Trägheitsmomente der beiden Halogene konnten wir hier auch in einem bequem zugänglichen Bereich das Verschwinden der Rotationsstruktur der Elektronenbande experimentell und theoretisch eingehend verfolgen. Die in diesem Rahmen entwickelten Rechnungen sind allgemein anwendbar. Wir möchten daher in diesem ersten Teil zunächst die theoretischen Betrachtungen unserer Untersuchungen behandeln.

Für die Auswertung quantitativer Absorptionsmessungen ist das Lambertsche Gesetz (abgekürzt

[1] F. Matossi u. E. Rauscher, Z. Physik **125**, 418 [1949].

* Diese und die folgenden experimentellen Untersuchungen sind der Dissertation des Verf. (Tübingen 1951) entnommen. Vorläufige Mitteilung: G. Kortüm u. W. Luck, Naturwiss. **38**, 100 [1951]. Vorgetragen auf der Physikertagung Tübingen, 4. März 1951.

L.G.) wichtig [2, 3]

$$I = I_0 e^{-\varepsilon N z}, \qquad (1)$$

I_0 und I sind die Intensitäten eines Lichtbündels vor und nach dem Durchlaufen einer Schicht der Länge z von absorbierenden Medien, deren Extinktionskoeffizient ε und deren Konzentration N ist. Schon Lambert[3] setzte den Exponenten der Gl. (1) der Konzentration der Teilchen proportional (l. c. § 874). Im Einklang mit Löwe[4] und Ley[5] wollen wir daher unter dem Beerschen Gesetz (abgekürzt B.G.) nicht, wie oft üblich, das Auftreten von N im Exponenten der Gl. (1) verstehen, sondern die viel allgemeinere Aussage, daß die Absorption nur vom Produkt Nz abhängen soll. Das entspricht auch dem Inhalt der oft zitierten Abhandlung Beers[6]. Wohl gerade wegen ihrer Einfachheit werden diese beiden Absorptionsgesetze oft nicht genügend genau in den Grenzen ihrer Anwendbarkeit diskutiert und teilweise fehlerhaft angewendet. Es ist daher vielleicht nützlich, wenn wir unsere bisherigen Vorstellungen über den Absorptionsvorgang nach diesem Gesichtspunkt auswerten.

§ 1. Über die Absorptionsgesetze von Bouguer-Lambert und Beer

Wir gehen zunächst auf das von Sippel[7] unlängst angegebene „allgemeine Absorptionsgesetz" kurz ein. Sippel leitet die Aussage Bouguers, bei arithmetischer Zunahme der durchstrahlten Schicht bilde der durchgelassene Bruchteil der Lichtintensität eine geometrische Folge (vgl. [8]), in einer ähnlichen Form her, wie sie Lord Rayleigh[9] benutzt hat bei der Aufstellung der Streuungsformel für Teilchen, die einen gegen die Wellenlänge großen Radius r haben. Sippels allgemeinere Formel gibt erst bei Teilchendichten, bei denen das Licht schon auf einem Wege $z = r$ um 5% geschwächt wird, ein um 3% von Gl. (1) abweichendes Ergebnis. In diesem extremen Gebiet, in dem beide Formeln auseinandergehen, ist jedoch die „allgemeinere Formel" von den Annahmen über die Größe der Elementarschicht abhängig. Die Verhältnisse sind hier völlig analog der Berechnung der mittleren freien Weglänge in der kinetischen Gastheorie. Schon dort betonte Clausius[10, 11], daß die idealisierten Vorstellungen der kugelförmigen molekularen Wirkungssphären verfeinerte Annahmen über die Elementarschicht begrenzen. Wenn also eine derartige „geometrische" Ableitung der Gl. (1) gewünscht wird, würden wir die Benutzung der Differentialrechnung vorziehen und die Berechnung der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Lichtquant eine Schicht z von Hindernissen durchqueren kann, formell vollkommen analog der gaskinetischen Ableitung der mittleren freien Weglänge nach Clausius durchführen [12, 13]. Auf diesem Wege wäre der Lambertsche Ansatz $dI = -I\varepsilon N dz$ ableitbar. ε hat dann die Bedeutung πr^2 und $1/\varepsilon N$ ist dann die mittlere freie Weglänge eines Lichtquants*. Es können aus dieser Ableitung keine Folgerungen gezogen werden, ob die Wirkungsquerschnitte zweier Teilchen noch additiv sind, wenn Wechselwirkungen unter ihnen zu berücksichtigen sind, oder ob dann ε druckabhängig werden kann. In einem Bereich für 10^{-8} cm $> r > 10^{-12}$ cm werden zwar die kürzlich von Braunbek[14] zusammengestellten Werte für ε im gesamten Spektrum von den maximalen Werten der Metalle bis zu den Streuquerschnitten der γ-Strahlen größenordnungsmäßig erfaßt; Aussagen über die Frequenzabhängigkeit von ε kann aber erst die Dispersionstheorie machen [15, 15a].

Die Differentialgleichung eines unter dem Einfluß einer monochromatischen Lichtwelle (der Frequenz ω) stehenden gedämpften harmonischen Oszillators (der

[2] P. Bouguer, Essai d'Optique sur la gradation de la lumière. Paris 1729.

[3] H. Lambert, Photometria, sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae, 1760.

[4] F. Löwe, Hdb. Physik **XIX**, 668 [1928].

[5] H. Ley, Hdb. Physik **XXI**, 21 [1928].

[6] A. Beer, Ann. Physik **86**, 78 [1852].

[7] A. Sippel, Z. Naturforschg. **4a**, 179 [1949].

[8] A. Wüllner, Lehrb. d. Exper.-Physik, Bd. II, S. 270. Teubner, Leipzig 1888.

[9] Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. (5) **47**, 383 [1899].

[10] A. Clausius, Ann. Physik **105**, 295 [1885].

[11] A. Clausius, Ann. Physik, Erg.-Bd. 7, 215 [1876].

[12] G. Jäger, Hdb. Physik *IX*, 391 [1926].

[13] A. Clausius, Ann. Physik **10**, 92 [1880].

* In dieser Darstellung würde die in der Astrophysik benützte Bezeichnung „optische Tiefe" für $\int \varepsilon N dz$ die Bedeutung des Weges in Einheiten der jeweiligen freien Weglänge bekommen [16].

[14] W. Braunbek, Vortrag Physikertagung, Tübingen 1951.

[15] W. Voigt, „Magneto- und Elektrooptik". Teubner, Leipzig 1908. M. Born, „Optik", Springer, Berlin 1933. R. W. Pohl, „Einführung in die Optik". Springer, Berlin. Cl. Schaefer, „Einführung in die theoretische Physik", Bd. III, 1. W. de Gruyter, Berlin.

[15a] K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Hdb. Physik **XX**, 494 [1928].

[16] A. Unsöld, „Physik der Sternatmosphäre", S. 89, Springer, Berlin 1938.

Eigenfrequenz ω_0) lautet bekanntlich:

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x + m\omega'\dot{x} = c_0 \mathfrak{E}_{0x} e^{i\omega t}, \qquad (2)$$

worin m die träge Masse des Oszillators, $m\omega_0^2 x$ seine elastische rücktreibende Kraft, $m\omega'\dot{x}$ eine Reibungskraft und die rechte Seite der Gl. (2) die erzwingende Kraft einer in der z-Richtung fortschreitenden monochromatischen Lichtwelle darstellen. e_0 ist die Ladung des Oszillators. Um daraus das L.G. abzuleiten, muß die Arbeit berechnet werden, die die Lichtwelle gegen die Reibungskräfte der Oszillatoren verrichtet. Während einer Schwingungsdauer τ nimmt ein Oszillator die Arbeit A auf:

$$A = 2\int_0^{\tau/2} m\omega'\dot{x}\,\frac{dx}{dt}\,dt. \qquad (3)$$

Durch Einsetzen der Lösung von (2) erhalten wir:

$$A = \frac{m\omega'\pi\omega\,\frac{e_0^2}{m^2}\,\mathfrak{E}_{0x}^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\omega'^2\omega^2}. \qquad (4)$$

Die Änderung der Strahlungsleistung W auf dem Wege dz ist gleich A pro Zeiteinheit, multipliziert mit der Zahl der erfaßten Oszillatoren. Also:

$$dW = -A\,\frac{\omega}{2\pi}\,N\,dz.$$

Da $W = \frac{n c \mathfrak{E}^2}{8\pi}$ (n = Brechungsindex), wird

$$dW = -\frac{4\omega'\omega^2\,\frac{e_0^2}{m}\,\pi}{[(\omega_0^2-\omega^2)^2+\omega'^2\omega^2]\,n c}\,W N\,dz$$
$$= -\varepsilon N W\,dz. \qquad (5)$$

Mit der Gl. (5) ist der Lambertsche Ansatz abgeleitet und ε durch physikalische Größen ausgedrückt.

Wir erhalten also bis auf das Auftreten des Brechungsindex die Form des L.Gesetzes. n ist eine Funktion der Dichte, damit ist ε im Gegensatz zu (1) nicht mehr von der Dichte unabhängig. Mit der Vorstellung, daß der Brechungsindex dadurch zustande kommt, daß sich der Primärwelle von den erfaßten Molekülen ausgesandte Sekundärwellen überlagern[15a, 17], können wir diesen Faktor n als Wechselwirkung der Moleküle untereinander über das Strahlungsfeld auffassen. Wir können demnach wieder behaupten, daß das L.G. gilt, solange wir Wechselwirkungen vernachlässigen. Bei Gasen ist der Einfluß des Brechungsexponenten im allgemeinen gering. Bei höheren Dichten, vor allem bei kondensierten Stoffen, ist nach den Überlegungen von Lorentz[18] und Lorenz[19] noch zu berücksichtigen, daß die Lichtwelle in den Molekülen Dipolmomente induziert. Die dadurch entstehende Kraft tritt dann auf der rechten Seite der Gl. (2) auf. Die Durchrechnung dieser Überlegung führt auch zu einer Rotverschiebung des Linienmaximums proportional zur Dichte, also zu Abweichungen vom L.G. und vom B.Gesetz.

Durch Nullsetzen des aus (5) berechneten Wertes von $\frac{d\varepsilon}{d\omega}$ erhält man

$$\varepsilon_{\mathrm{Max}} = \frac{2\pi e_0^2}{m c n \omega'}. \qquad (6)$$

Aus (5) und (6) kann die Frequenz ω angegeben werden, bei der $\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{Max}}/2$. Mit der Vernachlässigung $\omega_0 + \omega \simeq 2\omega$ folgt für dieses ω

$$\omega' = 2(\omega_0 - \omega). \qquad (7)$$

Die Dämpfungskonstante ω' wird daher auch Halbwertsbreite genannt, denn sie gibt die Breite einer Linie auf halber Höhe an * [20–26].

Strahlungsdämpfung. Die von Planck[27, 28] abgeleitete Deutung von ω' als Strahlungsdämpfung berührt mit ihrem Ergebnis $\omega' = \frac{2}{3}\frac{e_0^2\omega^2}{m c^3}$ die Gültigkeit unserer beiden Absorptionsgesetze nur dann nicht, wenn die Wirkung von n und die Lorentz-Lorenzsche Korrektion zu vernachlässigen sind. Die Bedeutung der Strahlungsdämpfung wird dagegen durch die Quantentheorie etwas geändert (in den meisten Fällen aber nicht wesentlich die Größenordnung). Mit Hilfe der Diracschen Lichttheorie gewinnen Weisskopf und Wigner[29, 30] Disper-

[17] W. Kossel, Optik **3**, 178 [1948].
[18] H. A. Lorentz, Ann. Physik **9**, 641 [1880].
[19] L. Lorenz, Ann. Physik **11**, 70 [1881].
* Zusammenfassende Berichte über Linienverbreiterungen [20–26].
[20] W. Weisskopf, Physik. Z. **34**, 1 [1933].
[21] A. Unsöld, Physik d. Sternatmosphäre, Springer, Berlin 1938.
[22] W. Finkelnburg, „Kontinuierliche Spektren", Kap. XII, Springer, Berlin 1938.
[23] A. Margenau u. W. W. Watson, Rev. mod. Physics **8**, 22 [1936].
[24] P. Schulz, Physik. Z. **39**, 412 [1938].
[25] E. Lindholm, Diss. Uppsala 1942.
[26] A. Unsöld, Vjschr. astron. Ges. **78**, 213 [1943].
[27] M. Planck, S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl. **XI**, 151 [1896].
[28] M. Planck, Ann. Physik **60**, 577 [1897].
[29] V. Weisskopf u. E. Wigner, Z. Physik **63**, 54 [1930].
[30] V. Weisskopf u. E. Wigner, Z. Physik **65**, 18 [1931].

sionsformeln von derselben Gestalt wie in der klassischen Theorie. Allerdings muß in den Dispersionsformeln dann noch die sogenannte Oszillatorenstärke f eingeführt werden, die die Anzahl klassischer Oszillatoren angibt, die die Absorptionswirkung hervorrufen. Die Ergebnisse der Quantentheorie können so gedeutet werden, daß nach der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation $1\ \Delta t \approx \Delta E\ h$ gesetzt wird, wobei ΔE die Unschärfe der Energieniveaus bedeutet. Die Dämpfungskonstante ω' kann als der reziproke Wert der mittleren Lebensdauer gedeutet werden; nach der Quantentheorie ist dabei über die beiden an den Übergängen beteiligten Zustände zu summieren (Experimentelle Bestätigung s. Schütz[31]). Nach Weisskopf folgt daraus, daß bei sehr großen Strahlungsdichten durch Absorptionsakte auch die Lebensdauer des Grundzustandes kleiner werden kann. Die einfache Proportionalität zwischen I und I_0 des L.G. wäre dann nicht mehr erfüllt. Bei Laboratoriumsuntersuchungen kann aber wohl davon abgesehen werden (vgl. [32, 33]). Das formell ganz ähnliche Ergebnis der Quantentheorie rechtfertigt die Benutzung der älteren anschaulicheren Vorstellungen.

(Die als Fluoreszenz bezeichnete Sekundärstrahlung der Strahlungsdämpfung kann eventuell durch Wandreflexionen usw. die Gültigkeit der Gl. (1) einschränken[34, 35].)

Stoßdämpfung. Die Halbwertsbreite in Gl. (5) kann druckabhängig sein und führt damit zu Abweichungen vom L.G. und vom B.G. Angaben hierüber macht die Theorie der Stoßdämpfung. Diese greift dann ein, wenn der Oszillator der Gl. (2) innerhalb der durch die Strahlungsdämpfung gegebenen Lebensdauer durch Begegnungen mit anderen Teilchen in seiner Schwingung gestört wird. Die Wirkung der Nachbarn trat zwar schon oben im Brechungsindex auf als Veränderung des Strahlungsfeldes, hier werden jedoch die stärkeren Wirkungen bei Begegnungen näher analysiert. Bei vielatomigen Molekülen könnten auch Schwingungen oder Rotationen einzelner Molekülgruppen gegeneinander in diesem Sinn als Störung wirken. In der ersten Näherung der Lorentzschen Stoßtheorie[36, 37] wird angenommen, daß bei jedem Stoß die Lebensdauer des angeregten Zustandes beendet wird. Für die Dämpfungskonstante kann dann in obigen Formeln einfach die Zahl der Stöße eingesetzt werden. Die reziproke Stoßzahl ist ja gleich der Zeit zwischen zwei Stößen, also gleich der ungestörten Lebensdauer. Mit $\omega_0 + \omega \simeq 2\,\omega$ bekommt ε dann folgende Gestalt

$$\varepsilon = \frac{2\,\sigma^2 N \dfrac{e_0^2}{m}\,\pi \left| 2\,\pi\,k\,T\,\dfrac{m_1 + m_2}{m_1\,m_2} \right|}{\left| (\omega_0 - \omega)^2 + 4\,\sigma^4 N^2\,2\,\pi\,k\,T\,\dfrac{m_1 + m_2}{m_1\,m_2} \right| n\,c}. \qquad (8)$$

m_1 und m_2 sind die Massen der beiden Stoßpartner. σ bedeutet den Stoßdurchmesser. Für ihn werden bei Experimenten meist um einen Faktor 2 bis 3 größere Werte als nach der kinetischen Gastheorie gefunden[38]. Aus diesen Korrektionsfaktoren wurde schon mehrmals gefolgert, daß die Wirkung von Stößen auf den Absorptionsvorgang etwas spezifischer ist, als aus den gaskinetischen Stoßzahlen folgen würde[39–45].

In neueren Verfeinerungen der Stoßdämpfungstheorie wird nicht nur die Begrenzung der Lebensdauer durch Stöße berücksichtigt, sondern es werden auch die Phasenänderungen des Oszillators während der Begegnungen betrachtet. Verursacht eine Begegnung zwischen 2 Molekülen auf Grund der Wechselwirkungsenergie eine Änderung der Oszillatorfrequenz um $\Delta\omega$, so ist die Phasenänderung gegeben durch $\int \Delta\omega\,dt$, wobei über die Stoßdauer integriert wird. Auch hier erhält man wieder die Dispersionsverteilung der Linienform wie in Gl. (5). Die Linienbreite kann nach diesen Überlegungen als Funktion der Wechselwirkungsenergie angegeben werden. Die genaueren Durchrechnungen ergeben auch eine Verschiebung des Linienmaximums bei Druckerhöhung[25, 46–49], die auch experimentell bestätigt wurde.

[31] W. Schütz, Physik. Z. **34**, 831 [1933].
[32] E. Rabinowitchu u. H. L. Lehmann, Trans. Faraday Soc. **31**, 689 [1935].
[33] L. T. M. Gray u. D. W. G. Style, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **126**, 603 [1930].
[34] Müller-Pouillet, „Lehrbuch d. Physik, Bd. II, 2, 1, S. 1657. Vieweg, Braunschweig 1929.
[35] J. v. d. Plaats, Ann. Physik **47**, 429 [1925].
[36] H. A. Lorentz, Proc., Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam **8**, 591 [1906].
[37] H. A. Lorentz, Collected Papers III [1936].
[38] s. Landolt-Börnstein, 6. Aufl., S. 364, Springer, Berlin 1950.
[39] W. Schütz, Z. Physik **38**, 864 [1926].
[40] G. Becker, Z. Physik **34**, 255 [1926].
[41] P. Kunze, Ann. Physik **8**, 500 [1931].
[42] C. Reinsberg, Z. Physik **105**, 460 [1937].
[43] W. Lasareff, Z. Physik **64**, 598 [1930].
[44] H. W. Kußmann, Z. Physik **48**, 831 [1928].
[45] N. D. Coggeshall u. E. L. Saier, J. chem. Physics **15**, 65 [1947].
[46] W. Lenz, Z. Physik **25**, 299 [1924]; **80**, 423 [1930]; **83**, 139 [1933].
[47] W. Furssow u. A. Wlassow, Physik. Z. Sowjetunion **10**, 378 [1936].
[48] E. Lindholm, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B, **28**, Nr. 3 [1941].
[49] H. N. Foley, Physic. Review **69**, 227 [1946].

Es erfolgt eine Rotverschiebung, was an die Ergebnisse von Planck und Lorentz bei Berücksichtigung des inneren Feldes der Nachbarn erinnert. Die Theorie der Stoßdämpfung vermag also in ihrer Behandlung der Wechselwirkungen über Abweichungen vom L.G. und vom B.G. quantitative Aussagen zu machen. Das B.G. wird bei diesen Wechselwirkungen auch ungültig, weil in Gl. (8) nicht nur Kombinationen Nz vorkommen, ε also eine Funktion von N wird.

Abweichungen von den Absorptionsgesetzen folgen schließlich auch aus der Behandlung der Wechselwirkungen mit Hilfe der sog. statistischen Theorie. Die statistische Theorie der Linienverbreiterung benutzt andere idealisierende Voraussetzungen als obige Theorien. Sie betrachtet nicht den zeitlichen Verlauf der Störungen als wesentlich, sondern sie untersucht die Statistik über die Größe der Frequenzänderungen während der Wechselwirkungen. Diese Methode geht auf Ansätze von Debye[50] und Holtsmark[51] zurück und ist in neuerer Zeit wesentlich verfeinert worden[52–55]. Es werden so Intensitätsverteilungen der Linien erhalten, die nicht mehr mit der oben angegebenen Dispersionsverteilung übereinstimmen und von den Wechselwirkungskräften abhängen. Die statistische Theorie kann die beobachteten Linienunsymmetrien deuten[56–62]. Im Falle einer mit der 6. Potenz der Entfernung abnehmenden Wechselwirkungsenergie folgt hier eine mit dem Quadrat des Druckes ansteigende Linienbreite. Das wurde auch bei hohen Drucken experimentell gefunden[63–66]. Allerdings wurden diese Beobachtungen nur an Dubletts von Atomlinien gemacht, die sich teilweise überlappen.

Die Grenzen beider Theorien werden so angegeben[67, 48], daß die Stoßtheorie gilt, wenn die Stoßdauer klein gegen die ungestörte Flugzeit ist, dagegen gilt die statistische Theorie, wenn die Stoßdauer groß ist. Margenau[68] hat den Übergang zwischen beiden etwas näher untersucht, um auch die in dem Gebiet der druckproportionalen Linienbreite beobachteten unsymmetrischen Linien zu deuten. — Bei der Kopplung arteigener Teilchen errechnete Holtsmark eine mit $\sqrt{N}$ ansteigende Linienbreite (vgl.[69a]). Mensing[69] hat jedoch mit weniger einschneidenden Voraussetzungen auch für diesen Fall $\omega' \approx N$ berechnet. Nach einer Überlegung Weisskopfs[70] soll sich die Kopplung hauptsächlich nur in einer Vergrößerung der Wirkungsdurchmesser auswirken. Bei Begegnungen arteigener Molekeln kann ja die Lebensdauer eines Anregungszustandes eines Oszillators auch durch Energieaustausch, ähnlich wie bei gekoppelten Pendeln, begrenzt werden. Diese Resonanzwechselwirkung ist der Oszillatorenstärke proportional, kann also bei Molekülen klein werden[71]. Nach Weisskopf kann also auch dieser Fall in erster Näherung mit der einfachen Stoßtheorie beschrieben werden.

Zu dem aus der Stoßtheorie abgeleiteten ω' wäre bei kleinen Drucken noch die Strahlungsdämpfung zu addieren. Die Druckabhängigkeit von ε wird dadurch noch modifiziert. Meist verschwindet jedoch die Beobachtungsmöglichkeit der Strahlungsdämpfung unter dem Einfluß des Dopplereffektes[72]. Da die Linienform beim Dopplereffekt aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung folgt, bedarf der Fall der gleichzeitigen Wirksamkeit von Doppler- und Dispersionsform der Linien noch einer besonderen Berechnung[73, 74]. Der Dopplereffekt allein beeinflußt bei konstanter Temperatur nicht die Gültigkeit der L.B.-Gesetze.

[50] P. Debye, Physik. Z. **20**, 160 [1919].
[51] J. Holtsmark, Physik. Z. **20**, 162 [1919]; **25**, 73 [1924]; Z. Physik **54**, 761 [1929]; **34**, 722 [1925].
[52] H. Margenau, Physic. Rev. **40**, 387 [1932]; **48**, 755 [1935].
[53] H. Margenau u. W. S. Wilson, Physic. Rev. **53**, 941 [1938].
[54] J. H. van Vleck u. V. F. Weisskopf, Rev. mod. Physics **17**, 227 [1945].
[55] J. Frenkel, Z. Physik **59**, 198 [1930].
[56] Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. Physik **43**, 1168 [1913].
[57] Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. Physik **71**, 204 [1923].
[58] Chr. Füchtbauer u. F. Gößler, Z. Physik **87**, 89 [1934].
[59] Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, Z. Physik **90**, 403 [1934].
[60] R. Minkowski, Z. Physik **55**, 16 [1929].
[61] M. Kulp, Z. Physik **79**, 495 [1932]; **87**, 245 [1934].
[62] Ch'en Shang Yi u. Ny Tsi-Ze, Physic. Rev. **51**, 566 [1937]; **52**, 1158 [1937].
[63] H. Margenau u. W. W. Watson, Physic. Rev. **44**, 92, 748 [1933].
[64] K. Watanabe, Physic. Rev. **59**, 151 [1941].
[65] G. P. Hull, Physic. Rev. **50**, 1148 [1936].
[66] G. P. Hull, Physic. Rev. **51**, 572 [1937].
[67] G. Burkhardt, Z. Physik **115**, 592 [1940].
[68] H. Margenau, Physic. Rev. **48**, 755 [1935].
[69a] F. Matossi, Physic. Rev. **76**, 1845 [1949].
[69] L. Mensing, Z. Physik **34**, 611 [1925]; **61**, 655 [1930].
[70] W. Weisskopf, Z. Physik **75**, 287 [1932].
[71] H. Margenau, Physic. Rev. **49**, 596 [1936].
[72] Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. (5) **27**, 298 [1889].
[73] W. Schütz, Z. Physik **64**, 682 [1930].
[74] E. F. M. van der Held, Z. Physik **70**, 508 [1931].

§ 2. Die spektrale Abhängigkeit der Absorptionsgesetze

Auf der rechten Seite der Differentialgleichung (2) wurde nur eine streng monochromatische Welle der einzelnen Frequenz ω angesetzt. Die experimentellen Möglichkeiten erlauben aber meist nur Beobachtungen mehrerer Wellenlängen. Für jede einzelne Frequenz kann zwar aus den Ergebnissen der Dispersionstheorie [Gl. (5) und (8)] das entsprechende ε angegeben werden; registrieren wir aber Teile einer Primärwelle, die aus mehreren Frequenzen besteht, so gilt für jede Frequenz einzeln das Absorptionsgesetz der e-Funktion (1). Zur Bestimmung der Gesamtintensität werden nun mit Erfolg einfach die e-Funktionen für die einzelnen Frequenzen addiert. Besteht z. B. die Primärwelle aus 2 Frequenzen ν_{01} und ν_{02} mit den Anfangsintensitäten $I_{0\nu_1}$ und $I_{0\nu_2}$, so erhalten wir nach einer Absorption die Gesamtintensität I:

$$I = I_{0\nu_1} e^{-\varepsilon_{\nu_1} Nz} + I_{0\nu_2} e^{-\varepsilon_{\nu_2} Nz}. \qquad (9)$$

Die Summe von e-Funktionen auf der rechten Seite von (9) läßt sich nur dann wieder in eine e-Funktion der Form (1) zusammenfassen, wenn die spektrale Änderung der Extinktionskoeffizienten innerhalb der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen ist. Das ist z. B. bei der Untersuchung kontinuierlich absorbierender Medien oft der Fall. Sonst wird das L.G. scheinbar ungültig. Wenn Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind, gilt aber noch das B.G., da in (9) nur Glieder mit Nz vorkommen. Zur Prüfung des L.G. wird man formell dennoch den Ausdruck $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Nz} \log I_0/I$ bilden. $\bar{\varepsilon}$ wird dann im allgemeinen eine Funktion von Nz sein. Wir wollen daher $\bar{\varepsilon}$ im folgenden den scheinbaren Extinktionskoeffizienten nennen. Graphisch ist dieser mittlere Koeffizient $\bar{\varepsilon}$ durch den Anstieg der Sekante der Kurve $\log I_0/I = f(Nz)$ gegeben. Bei Gültigkeit des L.G. wird diese Kurve zur Geraden und dieser Differenzenquotient zum konstanten Differentialquotienten.

Die Prüfung des L.G. ist z. B. nach Joos und Finkelnburg[75] wichtig als Kriterium, ob ein echtes Kontinuum vorliegt. Häufig wird hierfür die Extinktion $\log I_0/I$ in einem begrenzten Meßbereich graphisch gegen Nz aufgetragen und probiert, ob sich durch die Meßpunkte eine Gerade legen läßt. Die Abb. 1a und 1b zeigen jedoch an einfachen Fällen, daß es bei einer Summe von verschiedenen e-Funktionen vorkommen kann, daß bei kleinen Nz-Werten das Glied mit dem größeren Exponenten und bei großen Nz-Werten das Glied mit dem kleineren Exponenten überwiegt. Teilbereiche lassen sich also auch in diesem Fall durch Gerade ersetzen. Liegen nur Messungen für große Werte von Nz vor, und kann man deren Extinktionen durch eine Gerade verbinden, so mündet diese Gerade zuweilen nicht in den Nullpunkt. Diese Tatsache wurde schon wieder-

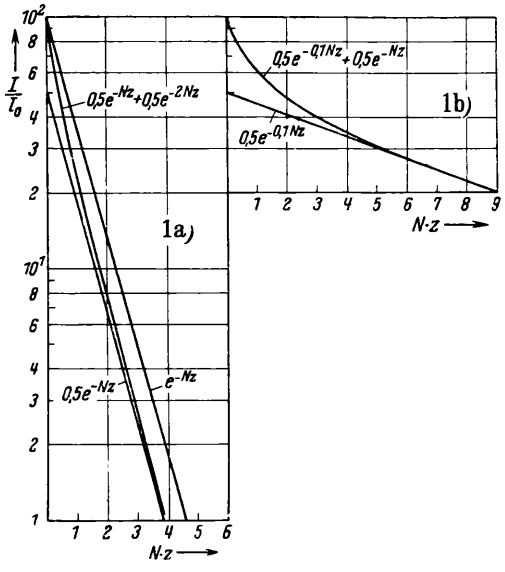


Abb. 1. $\log \frac{I_0}{I}$ als $f(Nz)$.

a) 1. $I = I_0 e^{-Nz}$
2. $I = 0{,}5\, I_0 e^{-Nz} + 0{,}5\, I_0 e^{-2Nz}$
3. $I = 0{,}5\, I_0 e^{-Nz}$

b) 1. $I = 0{,}5\, I_0 e^{-0{,}1Nz} + 0{,}5\, I_0 e^{-Nz}$
2. $I = 0{,}5\, I_0 e^{-0{,}1Nz}$

holt beobachtet, teilweise aber Meßunvollkommenheiten zugeschrieben. Aus der Abb. 1b ist aber deutlich zu ersehen, daß daraus auf eine Ungültigkeit des L.G. geschlossen werden kann. Dieses graphische Verfahren dürfte aber im allgemeinen für theoretische Folgerungen nicht sehr zuverlässig sein. Aus dem Ausdruck

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sum I_{0\nu} e^{-\varepsilon_\nu Nz}}{\sum I_{0\nu}} \qquad (10)$$

kann, wie wir später mit unseren Messungen an Bromdampf bestätigen werden, ein empfindliches Kriterium für die Prüfung des L.G. entnommen werden.

[75] G. Joos u. W. Finkelnburg, Physik regelmäß. Ber. 4, 35 [1936].

Durch ein Vorfilter müssen einfach die $I_{0\nu}$-Werte spektral verschieden geändert werden. Gelegentliche undeutlichere Aussagen, es solle geprüft werden, ob I/I_0 von der eintretenden Intensität unabhängig ist[76, 77, 77a], führen nur zu einer notwendigen aber nicht hinreichenden Bedingung für die Gültigkeit des L.G. Ändern wir nämlich in der Gl. (10) alle $I_{0\nu}$-Werte um einen gemeinsamen Faktor, so hebt sich dieser in (10) heraus.

Wird bei der Untersuchung eines Frequenzbereiches über eine *einzelne Spektrallinie* integriert, so haben Ladenburg und Reiche[78] für diesen Fall die *Gesamtabsorption* berechnet. Letztere wird aus

$$a_\nu = 1 - \frac{I_\nu}{I_{0\nu}} \tag{11}$$

definiert als

$$a = 1 - \frac{\int I_{0\nu} e^{-\varepsilon_\nu N z}\,\mathrm{d}\nu}{\int I_{0\nu}\,\mathrm{d}\nu}\,. \tag{12}$$

Mit $r = \frac{4\pi e_0^2 f}{\omega' m n c} N z \ll 1$ folgt aus (12):

(f ist hierbei die auf S. 193 eingeführte Oszillatorenstärke)

$$a \approx 1 - \frac{\int I_{0\nu}(1-\varepsilon_\nu N z)\,\mathrm{d}\nu}{\int I_{0\nu}\,\mathrm{d}\nu} \equiv \frac{S N z}{\int \mathrm{d}\nu}\,. \tag{13}$$

(13) gilt für $I_{0\nu} =$ konst. S bedeutet: $S = \int \varepsilon_\nu\,\mathrm{d}\nu$.

Wird eine kontinuierliche Lichtquelle mit einer symmetrischen Ausdehnung $2g$ um die untersuchte Linie benutzt, so erhält man[78] für $r \ll 1$

$$a = \frac{2\pi^2 e_0^2 f N z}{m n c\, 2g} = \frac{S N z}{2g}\,, \tag{14}$$

dagegen für $r \gg 1$:

$$a = \sqrt{2 S \nu' N z}\,\frac{1}{2g}\,. \tag{15}$$

Hiermit können also die scheinbaren Extinktionskoeffizienten berechnet werden. In der Gl. (14) kommt ν' nicht vor, sie erfüllt noch das B.G.

Da $S \equiv \frac{2\pi^2 e_0^2 f}{m n c}$ [s. (14)] nicht von N und ν' abhängt, müssen mit wachsender Dämpfung die Extinktionskoeffizienten in der Linienmitte so abnehmen, daß bei Integration über die ganze Linie die Zunahme von ε in den Linienflügeln gerade kompensiert wird. Bei Stoßdämpfung nimmt also ε im Linienmaximum entgegen dem L.G. mit wachsendem Druck sogar ab, was von Füchtbauer[79] bei Feinstrukturuntersuchungen an Joddampf auch beobachtet werden konnte. Bei Variation der Schichtdicke ist zwar $\int \varepsilon_\nu\,\mathrm{d}\nu$ konstant, nicht aber das Integral über die Extinktion. Das kann aus Gl. (15) abgelesen werden. Auch $\bar{\varepsilon}$ ist damit von z abhängig. Eine ausführliche Auswertung der Gesamtabsorption einer Linie haben Nielsen, Thornton und Dale durchgeführt[80].

Auch bei reiner Dopplerverbreiterung ist a von Ladenburg angegeben worden[81]. Hier gilt noch das B.G. In dem Übergangsgebiet zwischen Dopplerverbreiterung und Dämpfungsverbreiterung steigt a nur sehr langsam mit Nz an[73, 74].

Wird nicht nur eine Spektrallinie untersucht, sondern die *Gesamtabsorption mehrerer Linien*, so kann die Summe über obige Ausdrücke noch gebildet werden, solange sich die Linien nicht merklich überlappen. Schon die Untersuchung an Dubletts oder an Linien mit Hyperfeinstruktur erfordert aber eine sorgfältige Rechnung, wenn die Linienbreiten nicht mehr klein gegen die Linienabstände sind. Elsasser hat für den idealisierten Fall von vielen gleichstarken Linien für die Gesamtabsorption ein Integral angegeben[82], das wir im folgenden auswerten wollen. Elsasser geht von vier Annahmen aus:

I. Es liegt ein Linienspektrum von unendlich vielen Linien vor, die alle den gleichen Abstand d voneinander und alle die gleiche Linienbreite haben.

II. Für jede Linie ist S gleich, d. h. die Linien sind alle gleich stark.

III. Die Linien haben Dispersionsform nach Gl. (5).

IV. Die eingestrahlte Energie I_0 hängt nicht von der Frequenz ab.

Von der letzten Bedingung kann man zeigen, daß es genügt, wenn die Intensitätsverteilung einer beliebigen Lichtquelle durch eine Treppenfunktion ersetzt werden kann, mit einer Treppenbreite vom halben Linienabstand d. Denn dann können wir schreiben:

[76] H. Ley, Hdb. Physik, Bd. XIX, S. 637 [1928].
[77] E. Müller, Ann. Physik **21**, 515 [1906].
[77a] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 446 [1946].
[78] R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. Physik **42**, 181 [1913].
[79] Chr. Füchtbauer, Physik. Z. **12**, 722 [1911].
[80] J. R. Nielsen, V. Thornton u. E. B. Dale, Rev. mod. Physic **16**, 307 [1944].
[81] R. Ladenburg, Z. Physik **65**, 200 [1930].
[82] E. M. Elsasser, Physic. Rev. **54**, 126 [1938].

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\int I_{0\nu}\, e^{-\varepsilon_\nu N z}\, d\nu}{\int I_{0\nu}\, d\nu} = \frac{\sum I_{0\nu} \int_0^{d/2} e^{-\varepsilon_\nu N z}\, d\nu}{\sum I_{0\nu} \int_0^{d/2} d\nu} = \frac{\int_0^{d} e^{-\varepsilon_\nu N z}\, d\nu}{d} . \tag{16}$$

ε_ν wird bei E.[82] durch eine Summation über die für verschiedene Eigenfrequenzen vom Abstand d geltenden Gleichungen von der Form (5) gebildet:

$$\varepsilon_\nu = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{S\alpha}{(\nu - n\bar{d})^2 + \alpha^2} \frac{1}{\pi} \tag{17}$$

mit $\alpha = \frac{\omega'}{4\pi} = \frac{\nu'}{2}$.

Nach einigen Umformungen und nicht angegebenen Zwischenrechnungen, die wir mit gleichem Ergebnis durchführen konnten, kommt E.[82] zum Ergebnis:

$$\frac{I}{I_0} = \int_{SNz/d}^{\infty} e^{-A\,\mathfrak{Ctg}\,2\beta}\, \mathfrak{J}_0\left(\frac{iA}{\mathfrak{Sin}\,2\beta}\right) dA = \int_{SNz/d}^{\infty} R\, dA . \tag{18}$$

Hier bedeuten: $A = \frac{SNz}{d}$, $\beta = \frac{\pi\alpha}{d}$ und $\mathfrak{J}_0$ die Bessel-Funktion nullter Ordnung rein imaginären Arguments. Elsasser schlug vor, (18) durch Reihenentwicklung oder asymptotische Entwicklung der Bessel-Funktion zu lösen, indem diese nach zwei bis drei Gliedern abgebrochen werden. Nun sind diese Berechnungen mühsam besonders für Argumentwerte von $\mathfrak{J}_0$ in der Nähe von 1. Auch sonst müssen bis zu 6 Reihenglieder mitgenommen werden. Wir haben daher (18) graphisch gelöst, das war für die hier erforderlichen Zwecke genügend genau. Der Integrand wurde hierzu für verschiedene Werte von β als Funktion von A auf einem Bogen 50 × 50 cm Punkt für Punkt gezeichnet, und dann bestimmten wir für eine Reihe von A-Werten mit einem Kompensationspolarplanimeter nach Ott den Wert des Integrals. In der Abb. 2 sind etwa 400 auf diesem Wege bestimmte Integrale verwertet.

Bis zu Argumenten von 10 können die Werte der erwähnten Bessel-Funktion den Tafeln von Jahnke-Emde[83] und bis zu Argumenten von 38 noch aus Angaben von Wrinch und Wrinch[84] entnommen werden. Die Ergebnisse unserer Berechnungen werden in einem allgemein anwendbaren Maßstab angegeben. Aus diesen Rechnungen folgt, daß, für $\beta > 2$, $\bar{\varepsilon}$ konstant wird. Das L.G. gilt dann wieder, weil dann die Linien bis zu einem Kontinuum verbreitert sind. Auch die klassische Dispersionstheorie vermag also auf diesem Wege ein Kontinuum zu beschreiben. Diesen konstanten $\bar{\varepsilon}$-Wert wollen wir mit $\bar{\varepsilon}_H$ bezeichnen. Aus den Integrationen wurde $\bar{\varepsilon}/\bar{\varepsilon}_H$ berechnet, diese Bruchteile von $\bar{\varepsilon}_H$ sind als Ordinatenmaßstab in Abb. 2 gewählt. Als Abszisseneinheiten ist 0,4343 $\frac{SNz}{d}$ benutzt worden.

Für kleine β-Werte wurden jedoch die Berechnungen mit der Reihenentwicklung der Bessel-Funktion numerisch durchgeführt. Zur Berechnung von eventuell erforderlichen Zwischenwerten können folgende Integrationsergebnisse benutzt werden. Gl. (18) wird hierzu etwas umgeformt:

$$\frac{I}{I_0} = \int_{SNz/d}^{\infty} R\, dA = \int_0^{\infty} R\, dA - \int_0^{SNz/d} R\, dA = 1 - \int_0^{SNz/d} R\, dA . \tag{19}$$

Auf diese Weise kommen im Integranden keine großen Werte für A mehr vor, und es kann die Reihenentwicklung angewandt werden:

$$\mathfrak{J}_0\left(i\,\frac{A}{\mathfrak{Sin}\,2\beta}\right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{A}{2\,\mathfrak{Sin}\,2\beta}\right)^{2l}}{l!\,l!} . \tag{20}$$

Wird nur das erste Glied dieser Reihe benutzt, so erhalten wir als Integrationsergebnis:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \mathfrak{Tg}\,2\beta + \mathfrak{Tg}\,2\beta \cdot e^{A\,\mathfrak{Ctg}\,2\beta} = 1 - \mathfrak{Tg}\,2\beta + G_1 . \tag{21}$$

Bei Mitberücksichtigung des zweiten Reihengliedes ist zu (21) noch zu addieren:

$$G_2 = G_1 \frac{1}{(2\,\mathfrak{Sin}\,2\beta)^2} [A^2 + 2A\,\mathfrak{Tg}\,2\beta + 2(\mathfrak{Tg}\,2\beta)^2] - 2\frac{(\mathfrak{Tg}\,2\beta)^3}{(2\,\mathfrak{Sin}\,2\beta)^2} .$$

Die Berechnung der folgenden Glieder läßt sich durch partielle Integration jeweils auf die Integration

[83] Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen, Teubner 1948.

[84] E. H. Wrinch u. D. Wrinch, Philos. Mag. J. Sci. (6) **45**, 846 [1923].

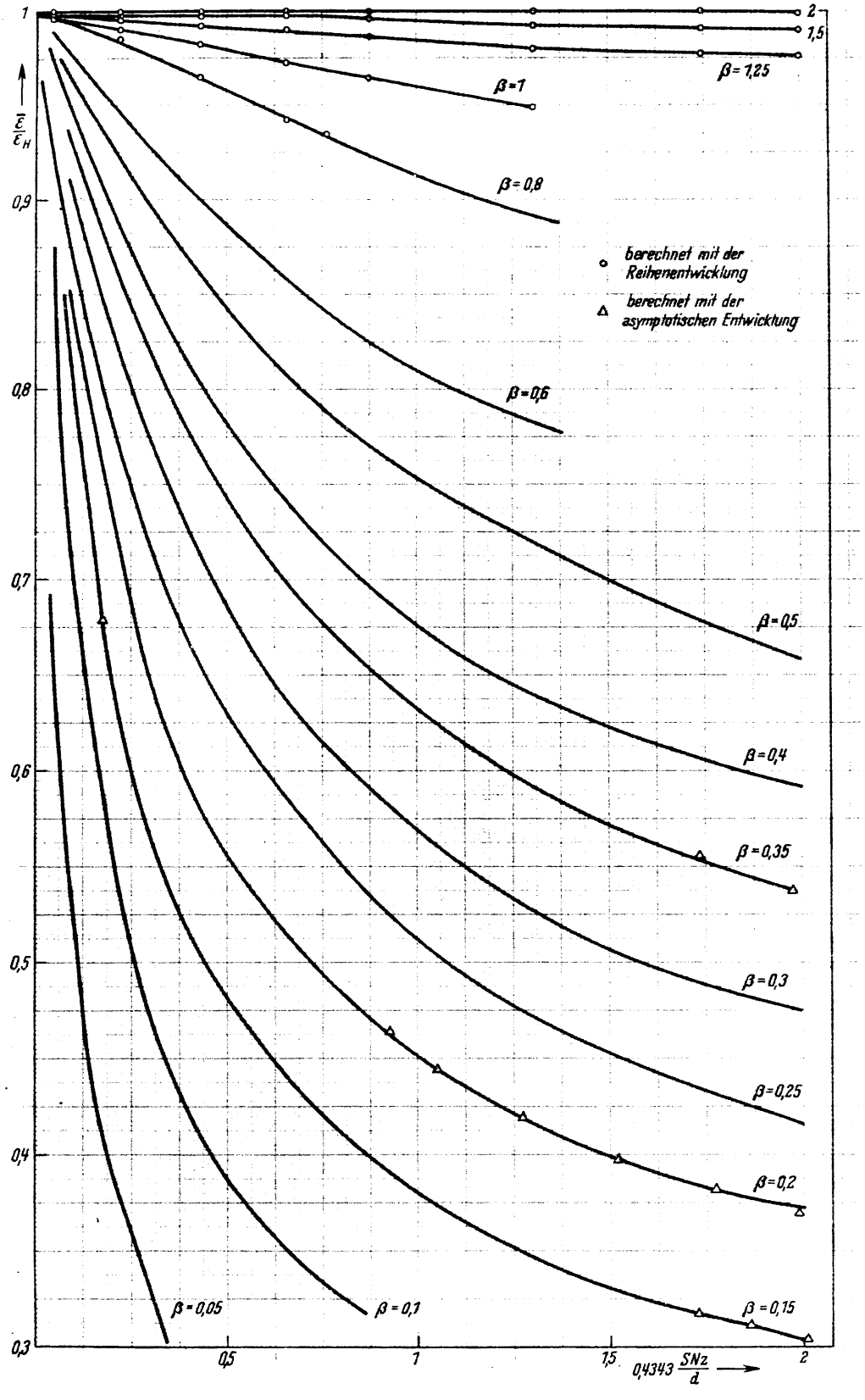


Abb. 2. Aus $I = I_0 \int_{SNz\,d}^{\infty} e^{-A\,\mathfrak{Cos}\,2\beta} \mathfrak{J}_0\left(\frac{iA}{\mathfrak{Sin}\,2\beta}\right) dA$

berechnete scheinbare Extinktionskoeffizienten überlappender Spektrallinien.

der vorangehenden Glieder zurückführen, so daß die numerische Berechnung wesentlich vereinfacht werden kann. Werden noch weitere Reihenglieder mitgenommen, so sind noch folgende Ausdrücke jeweils zu den obigen zu addieren. Bei 5 Reihengliedern ist z. B. zu (21) nach G_2, G_3, G_4 und G_5 zu addieren.

$$G_3 = G_1 \frac{(A^4 + 4A^3 \operatorname{Tg} 2\beta)}{2!\,2!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^4} + G_2 \frac{3 \cdot 4\,(\operatorname{Tg} 2\beta)^2}{2!\,2!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^2},$$

$$G_4 = G_1 \frac{(A^6 + 6A^5 \operatorname{Tg} 2\beta)}{3!\,3!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^6} + G_3 \frac{5 \cdot 6 \cdot 2!\,2!\,(\operatorname{Tg} 2\beta)^2}{3!\,3!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^2},$$

$$G_5 = G_1 \frac{(A^8 + 8A^7 \operatorname{Tg} 2\beta)}{4!\,4!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^8} + G_4 \frac{7 \cdot 8 \cdot 3!\,3!\,(\operatorname{Tg} 2\beta)^2}{4!\,4!\,(2 \operatorname{Sin} 2\beta)^2}.$$

Höhere Glieder können hieraus ohne weiteres gebildet werden. In Abb. 2 sind die so numerisch berechneten Werte durch Kreise gekennzeichnet.

Zur Kontrolle unserer graphischen Auswertungen haben wir auch einige Werte für große Argumente der Bessel-Funktion mit der asymptotischen Entwicklung berechnet. Als Ergebnis erhalten wir je nach benutzter Gliederzahl:

$$F_1 = \left(\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{2 \operatorname{Tg} \beta}\right)^{1/2} \left[\Phi(\infty) - \Phi\left(\sqrt{A \operatorname{Tg} \beta}\right)\right] \qquad (22)$$

Φ = Gaußsches Fehlerintegral,

$$F_2 = \frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{4}\left[e^{-A \operatorname{Tg} \beta}\sqrt{\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{2\pi A}} - F_1 \operatorname{Tg} \beta\right],$$

$$F_3 = \frac{3 \operatorname{Sin} 2\beta}{4 \cdot 2!} \cdot \left[1^2 e^{-A \operatorname{Tg} \beta}\sqrt{\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{2\pi A}}\left(\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{8A}\right) - F_2 \operatorname{Tg} \beta\right],$$

$$F_4 = \frac{5 \operatorname{Sin} 2\beta}{4 \cdot 3!} \cdot \left[3^2 e^{-A \operatorname{Tg} \beta}\sqrt{\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{2\pi A}}\left(\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{8A}\right)^2 - F_3 \operatorname{Tg} \beta\right],$$

$$F_5 = \frac{7 \operatorname{Sin} 2\beta}{4 \cdot 4!} \cdot \left[5^2 e^{-A \operatorname{Tg} \beta}\sqrt{\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{2\pi A}}\left(\frac{\operatorname{Sin} 2\beta}{8A}\right)^3 - F_4 \operatorname{Tg} \beta\right].$$

Die mit den Summen dieser Formeln berechneten Punkte sind in der Abb. 2 durch Dreiecke markiert worden.

Die numerische Berechnung mit Hilfe der asymptotischen Entwicklung ist in dem interessierenden Bereich schneller als mit der Reihenentwicklung durchzuführen. Aus diesem Grunde ist die Abb. 2 für kleine Ordinatenwerte nicht vollständig durchgerechnet worden. Punkte, die über die angegebenen Kurven hinausgehen, wurden von Fall zu Fall numerisch berechnet.

Aus der Abb. 2 kann entnommen werden, wie für steigende Linienbreite langsam ein kontinuierliches Spektrum entsteht. Ferner sieht man, daß die Abweichungen vom L.G. gerade für kleine Drucke groß sein können, während $\bar{\varepsilon}$ für große Nz dann weniger vom Druck abhängt, was gelegentlich gerade umgekehrt behauptet wurde. Ändert sich bei konstantem Nz die Linienbreite mit Variation von N, so kann aus Abb. 2 die Abweichung vom B.G. entnommen werden. Es gehören dann zu einem bestimmten Nz verschiedene Ordinatenwerte, während bei Gültigkeit des B.G. zu jeder Abszisse ein Wert von $\bar{\varepsilon}/\bar{\varepsilon}_{\mathrm{II}}$ gehören würde.

Für kleine β wird aus F_1 der Gl. (22):

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \Phi\left[\sqrt{\frac{\pi S \alpha N z}{d}}\right]. \qquad (23)$$

Ist $\sqrt{\frac{\pi S \alpha N z}{d}}$ klein, kann (23) auch geschrieben werden[83]

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \sqrt{\frac{4 S \alpha N z}{d}}. \qquad (24)$$

Das ist identisch mit der von Ladenburg und Reiche[78] angegebenen Gl. (15). Der Grenzübergang zu kleinen β, also Fortfall der Überlappung, führt damit zum richtigen Ergebnis.

$\bar{\varepsilon}$ kann entweder durch Extrapolation auf unendlich kleine Werte von Nz gewonnen werden, oder es ist eine genauere Bestimmung aus dem Bereich des L.G. bei hohen Linienbreiten vorzuziehen. Für dieses Gebiet hat Elsasser noch eine Näherungsformel angegeben. Für große β kann (18) mit folgendem Ergebnis näherungsweise gelöst werden:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{S N z}{d} \operatorname{Tg} 2\beta} \mathfrak{J}_0\left[i \frac{S N z}{d} \frac{\operatorname{Tg} 2\beta}{\operatorname{Cof} 2\beta}\right]. \qquad (25)$$

Daraus erhält man

$$\bar{\varepsilon} = 0{,}4343 \frac{S}{d} \operatorname{Tg} 2\beta - \frac{1}{Nz} \log \mathfrak{J}_0\left[i \frac{S N z}{d} \frac{\operatorname{Tg} 2\beta}{\operatorname{Cof} 2\beta}\right]. \qquad (26)$$

Da $\lim_{\beta \to \infty} \operatorname{Tg} 2\beta = 1$, $\lim_{\beta \to \infty} \operatorname{Cof} 2\beta \to \infty$, $\mathfrak{J}_0(i \cdot 0) = 1$, folgt für große β:

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{H}} = 0{,}4343\, S\, d. \qquad (27)$$

Ist $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{II}}$ bekannt, so kann also für jeden Stoff der allgemeine Ordinaten- und Abszissenmaßstab der Abb. 2 angegeben werden. Die Näherungsformel (25) haben schon Nielsen, Thornton und Dale[85] für

[85] J. R. Nielsen, V. Thornton u. E. B. Dale, Rev. mod. Physics **16**, 307 [1944].

einige Werte berechnet. Wir haben unter Benutzung eines Nomogramms Gl. (26) in einem weiten Bereich ausgewertet. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse in gleicher Anordnung wie Abb. 2. Aus der Abb. 3 ist jedoch zu ersehen, daß (26) wirklich nur für $\beta > 2$ brauchbar ist. Für kleinere β ist Abb. 3 nicht einmal für qualitative Aussagen befriedigend.

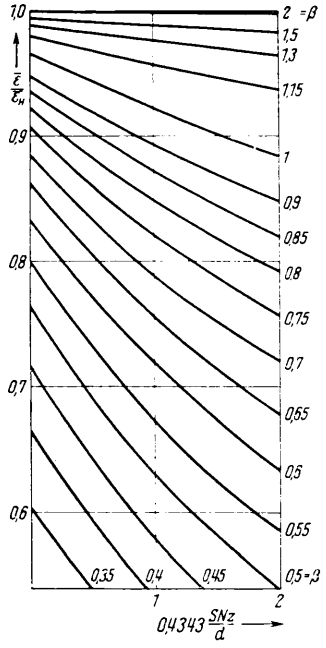


Abb. 3. $\bar{\varepsilon}/\bar{\varepsilon}_H$ für überlappende Spektrallinien, berechnet mit der Näherungsformel:

$$\frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}_H} = \mathfrak{Tg}\,2\beta - \frac{d}{0{,}4343\,S\,N\,z}\log\mathfrak{J}_0\left[i\,\frac{S\,N\,z}{d}\quad\frac{\mathfrak{Tg}\,2\beta}{\mathfrak{Cof}\,2\beta}\right].$$

Die Abb. 2 wird einige bisher anormal erscheinende Beobachtungen deuten können; z. B. haben schon Summerfield und Strong bemerkt, daß wegen der Überlappung der Linienflügel auch noch eine mit der 4. Wurzel aus dem Druck ansteigende Absorption mit der Stoßtheorie verträglich sein kann[86].

Über ein Beispiel zur Auswertung der Abb. 2 werden wir in Kürze auf Grund unserer Messungen an Jod- und Bromdampf berichten. Es können in diesem Fall die Linienbreiten als Druckfunktion und damit die Wirkungsdurchmesser mit Hilfe des obigen Verfahrens angegeben werden. Die so durchgeführte Auswertung ist in dem Bereich großer β nicht nur ein Behelf für fehlende Feinstrukturuntersuchungen, denn in diesem Gebiet stark überlappender Linien könnten auch auf diese Weise die Linienbreiten nur unter Benützung rechnerischer Annahmen ermittelt werden. (Werden in einem Spektrum alle Linien gleichmäßig mit dem Druck verschoben [s. § 1], so werden auf Grund der erwähnten Voraussetzungen die Rechnungen davon nicht berührt.)

Besondere Beachtung verdient noch der mit diesen Rechnungen übersehbare Übergang eines Viellinienspektrums in ein Kontinuum. Aus Gl. (18) folgt, daß für Linienbreiten, die den Linienabstand erreichen, das L.G. gilt (genannt Regel 1). In den UR-Spektren können äquidistante Linien vorkommen mit Abständen von $\frac{h}{4\,\pi^2\,\Theta}$ (Θ-Trägheitsmoment). Unter der zuletzt genannten Bedingung verschwindet in der Sprache der älteren Quantentheorie die Rotationsstruktur hier im Einklang mit Regel 1 dann, wenn die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen gerade die Dauer einer Rotation bei der Quantenzahl $J = 1$ erreicht (genannt Stoßregel 2). Die Messungen der Gesamtabsorption im UR-Spektrum der Halogenwasserstoffe durch Bartholomé[87] sind für beide Regeln ein Beispiel. Es wurde aber schon mehrmals auch in Fällen, in denen die Bedingung 1 für die Linienbreite nicht gilt, als Kriterium für das Verschwinden der Rotationsstruktur die Stoßregel 2 angegeben. So will Bhagavantam[88] die Regel 2 mit seinen Messungen des Rotations-Raman-Effektes des O_2 und N_2 bestätigt haben (eine Zusammenstellung hierüber vgl. Weiler[89]). Auch die Messungen des Raman-Effektes an CO_2 durch Houston und Lewis[90] bei 5 at N_2-Zusatz werden als Bestätigung der Regel 2 zitiert. Von Teves[91] wurde bemerkt, daß die Auslöschung der Rotationsstruktur des Benzoldampfspektrums bei so hohen Stickstoffdrucken erfolgt, daß diese mit unserer Regel 2 verträglich sind. Die meist benutzte photographische Methode scheint jedoch für die Entscheidung über das Verschwinden der Struktur nicht sehr zuverlässig zu sein.

Trumpy[92] konnte jedenfalls im Gegensatz zu Bhagavantam den Rotations-Raman-Effekt des O_2 noch über 30 at hinaus bei 60 at beobachten. — Nach

[86] M. Summerfield u. J. Strong, Physic. Rev. **59**, 217 [1941]; **60**, 162 [1941].
[87] F. Bartholomé, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 131 [1933].
[88] S. Bhagavantam, J. Indian Physics **6**, 319 [1931]; Nature [London] **128**, 188 [1931].
[89] S. Weiler, Physik. Z. **33**, 489 [1932].
[90] W. V. Houston u. C. M. Lewis, Proc. nat. Acad. Sci. USA. **17**, 229 [1931].
[91] M. C. Teves, Z. Physik **48**, 244 [1928].
[92] B. Trumpy, Z. Physik **84**, 282 [1933].

Finkelnburg und Steiner[93] soll die Struktur der Elektronenbande des O_2 bei 7600 Å im Bereich von 100 at verschwinden. — Nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen scheint uns daher eine Bestätigung der Stoßregel 2 nicht vorzuliegen. Trumpy konnte mit seiner Methodik bei 60 at sogar noch die zweite Rotations-Raman-Linie beobachten. Für die Frage des Verschwindens der Struktur möchten wir daher Regel 1 vorziehen. Es wären hierfür noch weitere genauere Messungen der Gesamtabsorption zu wünschen.

Bartholomé bemerkte schon, daß die Absorptionskurven von HJ, HBr und von HCl durch Reduktion des Druckmaßstabes (im Verhältnis der Linienabstände) in eine Kurve zusammenfallen. Damit haben wir schon ein Beispiel für die Nützlichkeit unseres aus den Rechnungen sich ergebenden allgemeinen Modellmaßstab der Abb. 2. Bei Verwendung eines reduzierten Maßstabes fällt auch die von Kortüm und Müller[94] gemessene Gesamtabsorption des Bromdampfes bei Zusatz von Fremdgasen mit den von Bartholomé angegebenen Kurven zusammen. Das gleiche gilt auch für die von uns bestimmte Gesamtabsorption des Joddampfes. Bei Stickstoffzusatz konnte hier das „Sättigungsgebiet", in dem das L.G. nach dem Verschwinden der Linienstruktur wieder gilt, bequem gezeigt werden. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Auswertungen der Elsasserschen Rechnungen quantitativ deuten. Damit dürften unsere Kenntnisse über die Druckfunktionen der Absorptionsspektroskopie etwas erweitert worden sein.

Für die Gesamtabsorption überlappender Linien haben kürzlich Matossi, Mayer und Rauscher[1,95] noch allgemeinere Summenformeln als Elsasser berechnet. Die beiden Vernachlässigungen gleich intensiver Linien und identische Linienabstände sind hier weggefallen. Hier kann aber wohl kein so einfach auswertbarer Modellmaßstab angegeben werden. Zur Auswertung sind hier einige Kenntnisse der Feinstruktur erforderlich.

Hrn. Prof. G. Kortüm danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Gelegenheit zu Diskussionen.

[93] W. Finkelnburg u. W. Steiner, Z. Physik **79**, 74 [1932].

[94] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 637 [1946], Abb. 4.

[95] F. Matossi, R. Mayer u. E. Rauscher, Naturwiss. **33**, 219 [1946]; Physic. Rev. **76**, 760 [1949].

Abklingzeiten organischer Leuchtstoffe

Von W. Hanle, O. Kotschak und A. Scharmann

Aus dem Physikalischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 202—206 [1951]; eingegangen am 13. März 1951)

Abklingzeiten der Lumineszenz organischer Leuchtstoffe werden bei Anregung durch Licht und durch Elektronenstoß gemessen. Die Ergebnisse werden unter besonderem Hinweis auf die Bedeutung von Leuchtstoffen mit kurzer Abklingzeit für Scintillationszähler diskutiert.

Die Lumineszenzforschung organischer Stoffe besitzt heute besonderes Interesse, weil sie sich wegen ihrer geringen Abklingzeit als sehr günstig für Scintillationszähler erwiesen haben. Das Auflösungsvermögen von Scintillationszählern ist durch die Abklingzeit der Leuchtstoffe bestimmt, denn das Auflösungsvermögen der übrigen Apparatur — Sekundärelektronenverstärker und Nachverstärker — kann genügend groß gemacht werden. Daher besteht Interesse für Leuchtstoffe mit kleinen Abklingzeiten. Im folgenden wird über Messungen an organischen Leuchtstoffen berichtet, bei denen die Substanzen teils durch Licht, teils durch Elektronenstoß zum Leuchten angeregt wurden.

Zur Messung der Abklingzeiten wurde die Ultraschallmethode benutzt. Schon mehrmals wurden Abklingzeiten nach dieser Methode mit Lichtanregung gemessen[1—4]. Das Prinzip ist in Abb. 1 dargestellt. Der Lichtbogen einer Quecksilberhöchstdrucklampe wird durch einen Kondensor K auf einen Spalt Sp_1 abgebildet. Durch einen Achromaten L_1 wird das Licht parallel gemacht, durchsetzt einen Trog T_1 und wird durch einen zweiten Achromaten L_2 auf einen zweiten

[1] W. Hanle u. O. Maercks, Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **19**, 40 [1938].

[2] O. Maercks, Z. Physik **109**, 685 [1938].

[3] W. Kirchhoff, Z. Physik **116**, 115 [1940].

[4] K. L. Rau, Optik **5**, 277 [1949].

Finkelnburg und Steiner[93] soll die Struktur der Elektronenbande des O_2 bei 7600 Å im Bereich von 100 at verschwinden. — Nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen scheint uns daher eine Bestätigung der Stoßregel 2 nicht vorzuliegen. Trumpy konnte mit seiner Methodik bei 60 at sogar noch die zweite Rotations-Raman-Linie beobachten. Für die Frage des Verschwindens der Struktur möchten wir daher Regel 1 vorziehen. Es wären hierfür noch weitere genauere Messungen der Gesamtabsorption zu wünschen.

Bartholomé bemerkte schon, daß die Absorptionskurven von HJ, HBr und von HCl durch Reduktion des Druckmaßstabes (im Verhältnis der Linienabstände) in eine Kurve zusammenfallen. Damit haben wir schon ein Beispiel für die Nützlichkeit unseres aus den Rechnungen sich ergebenden allgemeinen Modellmaßstab der Abb. 2. Bei Verwendung eines reduzierten Maßstabes fällt auch die von Kortüm und Müller[94] gemessene Gesamtabsorption des Bromdampfes bei Zusatz von Fremdgasen mit den von Bartholomé angegebenen Kurven zusammen. Das gleiche gilt auch für die von uns bestimmte Gesamtabsorption des Joddampfes. Bei Stickstoffzusatz konnte hier das „Sättigungsgebiet", in dem das L.G. nach dem Verschwinden der Linienstruktur wieder gilt, bequem gezeigt werden. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Auswertungen der Elsasserschen Rechnungen quantitativ deuten. Damit dürften unsere Kenntnisse über die Druckfunktionen der Absorptionsspektroskopie etwas erweitert worden sein.

Für die Gesamtabsorption überlappender Linien haben kürzlich Matossi, Mayer und Rauscher[1,95] noch allgemeinere Summenformeln als Elsasser berechnet. Die beiden Vernachlässigungen gleich intensiver Linien und identische Linienabstände sind hier weggefallen. Hier kann aber wohl kein so einfach auswertbarer Modellmaßstab angegeben werden. Zur Auswertung sind hier einige Kenntnisse der Feinstruktur erforderlich.

Hrn. Prof. G. Kortüm danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Gelegenheit zu Diskussionen.

[93] W. Finkelnburg u. W. Steiner, Z. Physik **79**, 74 [1932].

[94] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 637 [1946], Abb. 4.

[95] F. Matossi, R. Mayer u. E. Rauscher, Naturwiss. **33**, 219 [1946]; Physic. Rev. **76**, 760 [1949].

Abklingzeiten organischer Leuchtstoffe

Von W. Hanle, O. Kotschak und A. Scharmann

Aus dem Physikalischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 202—206 [1951]; eingegangen am 13. März 1951)

Abklingzeiten der Lumineszenz organischer Leuchtstoffe werden bei Anregung durch Licht und durch Elektronenstoß gemessen. Die Ergebnisse werden unter besonderem Hinweis auf die Bedeutung von Leuchtstoffen mit kurzer Abklingzeit für Scintillationszähler diskutiert.

Die Lumineszenzforschung organischer Stoffe besitzt heute besonderes Interesse, weil sie sich wegen ihrer geringen Abklingzeit als sehr günstig für Scintillationszähler erwiesen haben. Das Auflösungsvermögen von Scintillationszählern ist durch die Abklingzeit der Leuchtstoffe bestimmt, denn das Auflösungsvermögen der übrigen Apparatur — Sekundärelektronenverstärker und Nachverstärker — kann genügend groß gemacht werden. Daher besteht Interesse für Leuchtstoffe mit kleinen Abklingzeiten. Im folgenden wird über Messungen an organischen Leuchtstoffen berichtet, bei denen die Substanzen teils durch Licht, teils durch Elektronenstoß zum Leuchten angeregt wurden.

Zur Messung der Abklingzeiten wurde die Ultraschallmethode benutzt. Schon mehrmals wurden Abklingzeiten nach dieser Methode mit Lichtanregung gemessen[1—4]. Das Prinzip ist in Abb. 1 dargestellt. Der Lichtbogen einer Quecksilberhöchstdrucklampe wird durch einen Kondensor K auf einen Spalt Sp_1 abgebildet. Durch einen Achromaten L_1 wird das Licht parallel gemacht, durchsetzt einen Trog T_1 und wird durch einen zweiten Achromaten L_2 auf einen zweiten

[1] W. Hanle u. O. Maercks, Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **19**, 40 [1938].

[2] O. Maercks, Z. Physik **109**, 685 [1938].

[3] W. Kirchhoff, Z. Physik **116**, 115 [1940].

[4] K. L. Rau, Optik **5**, 277 [1949].

Spalt Sp_2 zusammengeführt. In der in dem Trog T_1 befindlichen Flüssigkeit (Toluol) wird durch einen Schwingquarz Q_1 eine Ultraschallwelle erzeugt und an einem Reflektor R zurückgeworfen. Durch richtige Einstellung kann man erreichen, daß eine stehende Schallwelle in dem Trog entsteht. Die stehende Ultraschallwelle wirkt ähnlich wie ein Gitter. Der Spalt Sp_2 blendet die nullte Ordnung des entstehenden Beugungsspektrums aus. Bezeichnet man mit ν die Frequenz des schwingenden Quarzes bzw. der stehenden Ultraschallwelle, so entsteht und verschwindet das Beugungsspektrum 2ν-mal pro sec. Die Intensität des durch den Spalt Sp_2 durchgelassenen Lichtes ist mit der Frequenz 2ν moduliert. Damit wird der Leuchtstoff oder zur Festlegung des Nullpunktes ein Streukörper beleuchtet. Das Fluoreszenz- bzw. Streulicht wird durch eine Linse L_4 parallel gemacht und durchsetzt einen zweiten Trog T_2, in welchem ein Schwingquarz Q_2 eine fortschreitende Ultraschallwelle erzeugt. Vermittels des Mikroskopes M wird auf die im zweiten Ultraschalltrog entstehenden Konvergenzstreifen eingestellt. Bei Beleuchtung mit nichtmoduliertem Licht laufen diese Streifen mit Schallgeschwindigkeit weg, bei Beleuchtung mit dem im ersten Trog modulierten Licht liegen die Streifen fest. Anstatt der Beobachtung mit dem Auge können die Streifen auch photographiert werden. Um die Nullage der Streifen bei Beleuchtung mit Licht, das nicht durch die endliche Abklingzeit des Leuchtstoffes verzögert ist, zu erhalten, wird der Leuchtstoff durch einen Streukörper ersetzt. Die Streifen des Fluoreszenzlichtes sind gegenüber dem Streulicht um eine bestimmte Strecke verschoben, aus welcher sich die Abklingzeit wie folgt berechnen läßt. Es sei $E(t)$ der zeitliche Verlauf des anregenden Lichtes und $\varphi(t)$ die Funktion, nach welcher die Fluoreszenz abklingt, so ergibt sich für die Intensität des Fluoreszenzlichtes

$$F(t) = \int_0^\infty E(t-\vartheta)\,\varphi(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta\,.$$

Wenn der Modulator das anregende Licht sinusförmig moduliert und das Fluoreszenzlicht exponentiell abklingt, so ergibt sich nach Einsetzen von

$$E(t) = E_0 + E_1 \cos 2\omega t \quad \text{und} \quad \varphi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau},$$

$$F(t) = \int_0^\infty E(t-\vartheta)\,\frac{e}{\tau}^{\vartheta/\tau}\,\mathrm{d}\vartheta$$

$$= E_0 + \frac{E_1}{\sqrt{1+4\omega^2\tau^2}} \cos(2\omega t - \operatorname{arc\,tg} 2\omega\tau)\,.$$

Das Verfahren läuft darauf hinaus, die Phasenverschiebung $\operatorname{arc\,tg} 2\omega\tau$ und damit die Abklingzeit τ zu messen.

Die relative Phasenverschiebung ist gleich der relativen Streifenverschiebung:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\operatorname{arc\,tg} 2\omega\tau}{2\pi}\,.$$

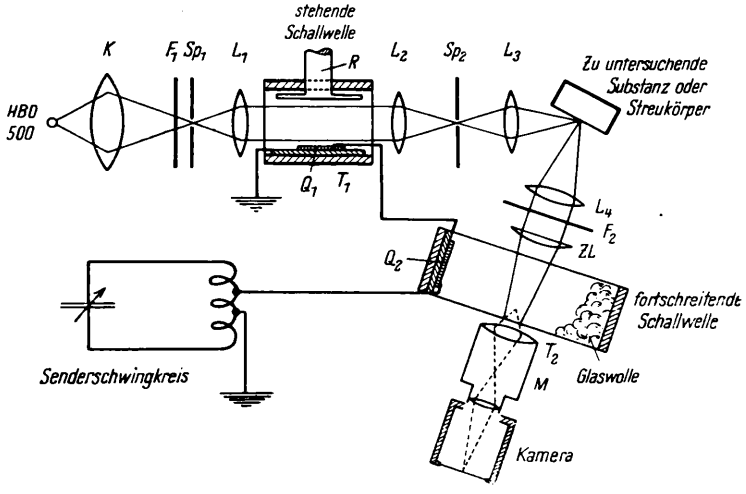


Abb. 1. Fluorometer nach Hanle und Maercks für Anregung mit Licht.

Damit wird:

$$\tau = \frac{1}{4\pi\nu} \operatorname{tg} 2\pi \frac{\Delta L}{L}\,. \qquad (1)$$

Aus Gleichung (1) folgt: Für $2\omega\tau \gg 1$ geht $\Delta L/L$ gegen 0,25 und die Amplitude $\frac{E_1}{\sqrt{1+4\omega^2\tau^2}}$ gegen Null. Für kleine Streifenverschiebungen ($0 < \frac{\Delta L}{L} < 0{,}1$) gilt näherungsweise

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \frac{\Delta L}{L}\,. \qquad (2)$$

Nach dieser Formel wurden bisher die Abklingzeiten bestimmt. Für eine Streifenverschiebung von 10% beträgt der Fehler bei Benutzung von (2) gegenüber (1) rund 10%, bei einer Streifenverschiebung von 18% schon rund 100%. Deshalb wurden die Abklingzeiten hier nicht nach (2), sondern nach (1) berechnet. Die Senderfrequenz betrug 6 MHz, die Modulationsfrequenz also 12 MHz.

Sehr wichtig ist die Temperaturkonstanz der Flüssigkeit, in welcher die stehende Ultraschallwelle erzeugt wird. Schon Kirchhoff[3] hatte gezeigt, daß eine Temperaturänderung von weniger als 0,5 Grad ausreicht, um die stehende Schallwelle zum Verschwinden zu bringen. Deshalb läßt man dauernd Toluol aus einem Vorratsgefäß durch beide Tröge strömen. Die Temperatur des 10 Liter fassenden Vorratsgefäßes wird mit Kontaktthermometer, Relais und Tauchsieder konstant gehalten. Für den Rücklauf des Toluols zum Vorratsgefäß sorgt eine kleine Pumpe. Nachdem die Apparatur 2 Stunden eingelaufen war, arbeitete sie im allgemeinen befriedigend konstant. Die Abklingzeiten werden zu klein gemessen, wenn infolge Streuung an der Substanz Streulicht mit dem Fluoreszenzlicht zusammen photographiert wird. Daher wurde — vorzüglich bei den Messungen an festen Substanzen — mit gekreuzten Filtern (F_1 und F_2) gearbeitet. Das von F_1 durchgelassene anregende Licht wird von F_2 absorbiert. F_2 läßt nur das Fluoreszenzlicht durch. Die Messung geschieht so, daß nach einer Aufnahme mit Streulicht, das durch das Filter F_2 der Farbe des Fluoreszenzlichtes angepaßt ist, Filter F_1 eingesetzt und der Streukörper (Mattscheibe oder weißes Papier) durch die zu untersuchende Substanz ersetzt wird. F_2 bleibt im Strahlengang. Nach dieser Aufnahme wird wieder Streulicht aufgenommen. Die zwei vor und nach der Fluoreszenzlichtaufnahme gemachten Aufnahmen mit Streulicht geben durch ihre gegenseitige Lage einen Anhalt dafür, ob die Apparatur konstant gearbeitet hat.

Auch bei Anregung durch Elektronenstoß läßt sich das gleiche Meßprinzip verwenden. Abb. 2 zeigt die Versuchsapparatur bei Anregung durch Elektronenstoß. Durch eine dünne Aluminiumfolie treten die Elektronen aus und treffen auf den Leuchtschirm L. Vor der Kathode des Elektronenrohres ist ein Wehnelt-Zylinder W angebracht, an welchem die hochfrequente Wechselspannung liegt. Dadurch wird der Elektronenstrahl und damit auch die Intensität der von ihm erregten Lumineszenz intensitätsmoduliert. Die Modulationsfrequenz konnte bis $3 \cdot 10^7$ Hz gesteigert werden. Das Lumineszenzlicht durchsetzt wie bei der Apparatur zur Anregung mit Licht einen Trog, in welchem sich ein Schwingquarz befindet, welcher an der gleichen Hochfrequenzspannung liegt wie der Wehnelt-Zylinder des Kathodenstrahlrohres.

Bei dieser Methode kann man nicht, wie bei der Anregung durch Licht, die Nullage des beobachteten Streifensystems durch Auswechseln des Fluoreszenzstoffes gegen einen Streukörper bestimmen. Man kann also nur Relativmessungen von Abklingzeiten machen. Aus der Richtung der fortschreitenden Ultra-

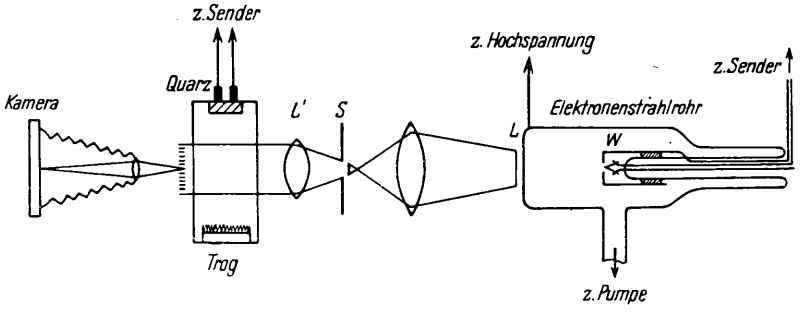


Abb. 2. Fluorometer für Anregung durch Elektronenstoß.

schallwelle und der gegenseitigen Streifenlage läßt sich bei 2 Leuchtstoffen angeben, welcher von beiden die größere Abklingzeit hat. Als besonders klein erwies sich Stilben, in Übereinstimmung mit anderen Autoren. Daher wurden die Abklingzeiten der anderen Leuchtstoffe relativ zur Abklingzeit des Stilbens gemessen.

Die Beständigkeit der Substanzen gegen Elektronenbeschuß ist sehr verschieden. Bei einem Elektronenstrom von 10^{-5} A hinter dem Lenard-Fenster und 50 kV Spannung ist die Strahlleistung $^1/_2$ Watt. Dies genügt, um schon nach kurzer Bestrahlungsdauer oberflächliche Veränderungen hervorzurufen und bei höherer Spannung manche Substanzen, z. B. Stilben, zum Schmelzen zu bringen. Man muß also mit geringer Belichtungszeit auskommen. Die Helligkeit ist allerdings auch viel größer als bei Anregung durch Licht mit der zuerst beschriebenen Versuchsanordnung.

Weiter muß man darauf achten, daß sich der Einfallswinkel des Lichtes gegenüber den Schallwellenebenen während der Messung nicht ändert. Bei einer Frequenz von 10^7 Hz ist der Abstand zweier Knoten

Substanz	$\tau \cdot 10^8$ sec
Stilben	0,6
Tolan	1,5
Coronen	2,5
Fluoren	1,5
Phenanthren	1,35
Anthracen (Merck)	2,5
Anthracen (rein)	1,5
Naphthacen : Anthracen = 10^{-7}	1,7
Naphthacen : Anthracen = 10^{-5}	2,05
Naphthacen : Anthracen = 10^{-3}	3,2
Naphthacen : Anthracen = 10^{-1}	3,2

Tab. 1. Abklingzeiten bei Anregung durch Licht der Wellenlänge 3600 Å.

im Trog 0,01 cm. Die Ausdehnung der Schallwelle betrug 2 cm (Breite des Trogs). Das heißt also, eine Änderung des Einfallwinkels des Lichtes muß kleiner als $^1/_{200}$ und daher der Strahlengang durch den Trog sehr genau definiert sein. Beträgt die Brennweite der Linse L', welche das vom Spalt S ausgehende Licht parallel macht, 10 cm, so muß der Spalt enger als 0,05 cm sein.

reinen Anthracens, auf $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec. Die Lumineszenz des reinen Naphthacens ist so schwach, daß dessen Abklingzeit nicht gemessen werden konnte. Jedoch wird schon bei einer Konzentration des Naphthacens von 10^{-3} Mol Naphthacen/Anthracen das Lumineszenzlicht vollständig vom Naphthacen ausgestrahlt (Bowen[5], L. Schmillen[6]), so daß man vielleicht $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec als die Abklingzeit des Naphthacens betrachten darf.

Mit der Elektronenstoßmethode wurde die Abklingzeit verschiedener organischer Stoffe mit derjenigen von Stilben verglichen und die Temperaturabhängigkeit des Abklingens organischer Festkörper untersucht. Tab. 2 zeigt, daß sich die Abklingzeit aller ausgemessenen organischen Stoffe mit wachsender Temperatur vergrößert, mit sinkender Temperatur verkleinert. Bei dieser Messung wurde mit einer Frequenz von 10^7 Hz moduliert. Hierbei ist die Streifenverschiebung so klein, daß man noch nach der linearen Beziehung (2) rechnen darf, ohne einen allzu großen Fehler zu machen. Besonders bemerkt werden muß, daß von den Substanzen nur das Anthracen chromatographisch gereinigt vorlag. Alle

Substanz	$\Delta\tau$ gegen Stilben	$\Delta\tau$ bei der Temperatur t, bei gleicher Substanz							
		t	$\Delta\tau$	t	$\Delta\tau$	t	$\Delta\tau$	t	$\Delta\tau$
Anthracen (Merck)	+ 0,61	— 150°	— 1,0	+ 70	+ 0,5	+ 120	+ 0,75	—	—
Anthracen rein	+ 0,3	— 150°	— 1,0	+ 80	+ 0,6	+ 120	+ 0,68	+ 160	+ 0,8
Phenanthren	+ 0,25	— 150	— 0,3	+ 40	+ 0,2	+ 60	+ 0,3	+ 80	+ 0,4
Tolan	+ 0,38	—	—	—	—	—	—	—	—
Chrysen	+ 0,85	— 150	— 0,2	+ 80	+ 0,3	+ 140	+ 0,37	+ 200	+ 0,85
Carbazol	+ 0,38	—	—	—	—	—	—	—	—
Acenaphthen	+ 0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Diphenylenoxyd	+ 0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Fluoren	+ 0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Coronen	+ 0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Pyren	+ 0,6	— 150	— 0,4	+ 60	+ 0,12	+ 90	+ 0,3	+ 115	+ 0,5
Fluoranthen	+ 0,75	—	—	—	—	—	—	—	—
Stilben	—	— 150	— 0,4	+ 60	— 0,2	+ 100	+ 0,4	—	—

+ bedeutet längere, − bedeutet kürzere Abklingzeit; die Abklingzeiten sind in 10^{-8} sec angegeben.

Tab. 2. Abklingzeiten bei Anregung durch Elektronenstoß.

Tab. 1 zeigt einige mit Lichtanregung gemessene Abklingzeiten von organischen Festkörpern und Mischungen organischer Festkörper von bekannter Zusammensetzung. Besonderes Interesse beanspruchen die Messungen von Anthracen mit Spuren von Naphthacen. Hier wandert die Energie nach Absorption des Lichtes durch das Anthracengrundgitter zum Naphthacen, welches dann lumineszieret. Die Abklingzeit steigt mit wachsender Konzentration des Naphthacens von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec, der Abklingzeit des anderen Substanzen, obwohl als chemisch rein bezeichnet, waren mehr oder weniger verunreinigt.

Während dieser Untersuchungen erschienen auch einige amerikanische Arbeiten über Abklingzeitmessungen bei Anregung durch γ-Strahlen und ultraviolettes Licht. Die meisten Meßwerte differieren sehr stark, so daß man sich noch kein genaues Bild machen

[5] E. J. Bowen u. E. Mickiewicz, Nature [London] **159**, 706 [1947].
[6] L. Schmillen, Diplomarbeit, Gießen 1950.

kann. Die oben beschriebene Temperaturabhängigkeit des Leuchtens organischer Festkörper wurde auch von anderer Seite gefunden [7–11].

Wie schon eingangs erwähnt, sind die Abklingzeiten organischer Stoffe wegen ihrer Eignung als Leuchtstoffe für Scintillationszähler von Interesse. Die Abklingzeiten organischer Stoffe sind kleiner als die der Kristallphosphore und als die der Halogenide. Besonders günstig ist die kurze Abklingzeit des Stilbens. Wie oben beschrieben, läßt sich die Abklingzeit des Stilbens durch Temperaturerniedrigung weiter herunterdrücken. Besonders klein ist auch die Abklingzeit organischer Lösungen. Zwar ist die Lichtausbeute bei Anregung durch Kernstrahlung hier nicht so gut wie in organischen Festkörpern, doch läßt sich dies durch eine bessere elektrische Anordnung (Koinzidenzanordnung) kompensieren. Daher bieten organische Flüssigkeiten als Leuchtstoffe die Möglichkeit, das Auflösungsvermögen noch weiter zu steigern, was z. B. für Untersuchungen von Isomeren sehr wichtig wäre, weil zu erwarten ist, daß man durch weitere Steigerung des Auflösungsvermögens bei Koinzidenzanordnungen noch zahlreiche Isomere kleinerer Abklingzeit findet. Die kleinste noch meßbare Abklingzeit bei der Radioaktivität ist im wesentlichen durch die kürzeste Abklingzeit der Leuchtstoffe gegeben. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß man die Abklingzeit der organischen Lösungen durch Killerwirkung oder Konzentrationslöschung sicher noch weiter herabsetzen kann. Bei der Fluoreszenz von Farbstoffen wie Fluoreszein ist dies bekannt, das gleiche dürfte für die als Leuchtstoffe für Scintillationen benutzten Flüssigkeiten, wie Anthracen oder Terphenyl in Xylol, gelten.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

[7] G. B. Collins, Physic. Rev. **74**, 1543 [1948].
[8] G. G. Kelley u. M. Goodridge, Physic. Rev. **77**, 138 [1950].
[9] S. H. Liebson u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **78**, 65 [1950].
[10] R. F. Post u. N. S. Shiren, Physic. Rev. **78**, 80 [1950].
[11] S. H. Liebson, M. E. Bishop u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **80**, 907 [1950].

Eine Erweiterung der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung

Zugleich VI. Mitteilung zur Berechnung der Molpolarisation*

Von H. KOREN und E. TREIBER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforschg. **6a**, 206—213 [1951]; eingegangen am 15. März 1951)

Im folgenden wird nach einleitender Betrachtung der Schwierigkeiten, die einer exakten Bestimmung der Polarisation eines Stoffes in Lösung im Wege stehen, sowie einem kurzen Überblick über die wesentlichsten Ansätze zur Erfassung derselben, eine neue Beziehung für die Molpolarisation abgeleitet, die eine Erweiterung der DCM-Beziehung darstellt. Im weiteren wird diese mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, wobei gezeigt werden kann, daß die hergeleitete Formel — obwohl auch sie nur eine Näherung darstellt — im allgemeinen über den ganzen Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt.

Nachdem vor etwa 20 Jahren durch ausgedehnte Untersuchungen des Dipolmoments verschiedener Stoffe mit Hilfe der Debyeschen Beziehung eine Reihe von Strukturproblemen (Valenzwinkel, ebener oder räumlicher Bau, Symmetriefragen usw.) einer Lösung nähergeführt wurde, ist das Interesse an Polarisationsmessungen als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung stark zurückgegangen. Wenngleich zumindest der qualitative Inhalt der damals gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich Struktur und Valenzwinkel im allgemeinen keiner Revision auf Grund anderer, neuerer Experimente bedurfte, so zeigten doch schon die damaligen Messungen, daß die Debyesche Beziehung — ausgenommen für Gasmessungen — keineswegs das gesuchte Grenzgesetz darstellt, wobei vor

* I. Mittlg.: E. Treiber u. G. Porod, Monatsh. Chem. **80**, 481 [1949]; II. Mittlg.: E. Treiber u. H. Koren, Monatsh. Chem. **81**, 627 [1950]; III. Mittlg.: E. Treiber, H. Koren u. J. Schurz, Z. Naturforschg. **5a**, 208 [1950]; IV. Mittlg.: E. Treiber, J. Schurz u. H. Koren, Monatsh. Chem. **82**, 32 [1951]; V. Mittlg.: H. Koren u. E. Treiber, Monatsh. Chem. **81**, 1147 [1950].

kann. Die oben beschriebene Temperaturabhängigkeit des Leuchtens organischer Festkörper wurde auch von anderer Seite gefunden [7–11].

Wie schon eingangs erwähnt, sind die Abklingzeiten organischer Stoffe wegen ihrer Eignung als Leuchtstoffe für Scintillationszähler von Interesse. Die Abklingzeiten organischer Stoffe sind kleiner als die der Kristallphosphore und als die der Halogenide. Besonders günstig ist die kurze Abklingzeit des Stilbens. Wie oben beschrieben, läßt sich die Abklingzeit des Stilbens durch Temperaturerniedrigung weiter herunterdrücken. Besonders klein ist auch die Abklingzeit organischer Lösungen. Zwar ist die Lichtausbeute bei Anregung durch Kernstrahlung hier nicht so gut wie in organischen Festkörpern, doch läßt sich dies durch eine bessere elektrische Anordnung (Koinzidenzanordnung) kompensieren. Daher bieten organische Flüssigkeiten als Leuchtstoffe die Möglichkeit, das Auflösungsvermögen noch weiter zu steigern, was z. B. für Untersuchungen von Isomeren sehr wichtig wäre, weil zu erwarten ist, daß man durch weitere Steigerung des Auflösungsvermögens bei Koinzidenzanordnungen noch zahlreiche Isomere kleinerer Abklingzeit findet. Die kleinste noch meßbare Abklingzeit bei der Radioaktivität ist im wesentlichen durch die kürzeste Abklingzeit der Leuchtstoffe gegeben. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß man die Abklingzeit der organischen Lösungen durch Killerwirkung oder Konzentrationslöschung sicher noch weiter herabsetzen kann. Bei der Fluoreszenz von Farbstoffen wie Fluoreszein ist dies bekannt, das gleiche dürfte für die als Leuchtstoffe für Scintillationen benutzten Flüssigkeiten, wie Anthracen oder Terphenyl in Xylol, gelten.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

[7] G. B. Collins, Physic. Rev. **74**, 1543 [1948].
[8] G. G. Kelley u. M. Goodridge, Physic. Rev. **77**, 138 [1950].
[9] S. H. Liebson u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **78**, 65 [1950].
[10] R. F. Post u. N. S. Shiren, Physic. Rev. **78**, 80 [1950].
[11] S. H. Liebson, M. E. Bishop u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **80**, 907 [1950].

Eine Erweiterung der Debye-Clausius-Mosottischen Beziehung

Zugleich VI. Mitteilung zur Berechnung der Molpolarisation*

Von H. KOREN und E. TREIBER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforschg. **6a**, 206–213 [1951]; eingegangen am 15. März 1951)

Im folgenden wird nach einleitender Betrachtung der Schwierigkeiten, die einer exakten Bestimmung der Polarisation eines Stoffes in Lösung im Wege stehen, sowie einem kurzen Überblick über die wesentlichsten Ansätze zur Erfassung derselben, eine neue Beziehung für die Molpolarisation abgeleitet, die eine Erweiterung der DCM-Beziehung darstellt. Im weiteren wird diese mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, wobei gezeigt werden kann, daß die hergeleitete Formel — obwohl auch sie nur eine Näherung darstellt — im allgemeinen über den ganzen Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt.

Nachdem vor etwa 20 Jahren durch ausgedehnte Untersuchungen des Dipolmoments verschiedener Stoffe mit Hilfe der Debyeschen Beziehung eine Reihe von Strukturproblemen (Valenzwinkel, ebener oder räumlicher Bau, Symmetriefragen usw.) einer Lösung nähergeführt wurde, ist das Interesse an Polarisationsmessungen als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung stark zurückgegangen. Wenngleich zumindest der qualitative Inhalt der damals gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich Struktur und Valenzwinkel im allgemeinen keiner Revision auf Grund anderer, neuerer Experimente bedurfte, so zeigten doch schon die damaligen Messungen, daß die Debyesche Beziehung — ausgenommen für Gasmessungen — keineswegs das gesuchte Grenzgesetz darstellt, wobei vor

* I. Mittlg.: E. Treiber u. G. Porod, Monatsh. Chem. **80**, 481 [1949]; II. Mittlg.: E. Treiber u. H. Koren, Monatsh. Chem. **81**, 627 [1950]; III. Mittlg.: E. Treiber, H. Koren u. J. Schurz, Z. Naturforschg. **5a**, 208 [1950]; IV. Mittlg.: E. Treiber, J. Schurz u. H. Koren, Monatsh. Chem. **82**, 32 [1951]; V. Mittlg.: H. Koren u. E. Treiber, Monatsh. Chem. **81**, 1147 [1950].

allem die nicht unerhebliche Diskrepanz zwischen Gaswert und Meßwert aus unendlich verdünnten Lösungen (sowohl P_S als auch μ_S) als unbefriedigend empfunden werden mußte.

Es hat in der Folgezeit weder an empirischen Versuchen noch an theoretischen Ansätzen gefehlt, eine Beziehung herzuleiten, die einerseits einen quantitativen Zusammenhang mit den Gaswerten herstellt und deren Gültigkeitsbereich andererseits über die unendlich verdünnte Lösung hinausgeht.

In neuerer Zeit gewinnt man den Eindruck, daß die Messung der Polarisation ein wertvolles Hilfsmittel darstellen kann für Fragen der zwischenmolekularen Kräfte, die ihrerseits z. B. gerade bei biochemischen Problemen und Fragestellungen der makromolekularen Chemie mehr und mehr in den Vordergrund rücken. Neuere Untersuchungen über Induktionseffekte, Wasserstoffbrückenbindung u. dgl. belegen das hier Gesagte, und die Ansätze, die zu Aussagen über Gestalt und Zustand von Makromolekülen führen, scheinen auch hier den Dipolmomentsmessungen neue Gebiete zu eröffnen. Als entscheidendes Hindernis an einer generellen Lösung derartiger Fragen scheint uns das Fehlen einer universellen Beziehung, an die — im Sinne der oben gemachten Andeutungen — die Forderung gestellt werden muß, daß sie im ganzen Konzentrationsbereich gültig ist und letzten Endes Gaswerte zu ermitteln gestattet.

Es soll nicht der Zweck dieser Ausführungen sein, über die Möglichkeit zu diskutieren, eine derartige Beziehung bei der Schwierigkeit, Flüssigkeiten und Lösungen modellmäßig zu behandeln, und bei dem derzeitigen Fehlen einer umfassenden Theorie der Flüssigkeiten aufzufinden. Es soll vielmehr darauf hingewiesen werden, daß die in der Zwischenzeit bekanntgewordenen Formeln von Onsager und Kirkwood — so wesentlich sie zweifelsohne auch in der Behandlung gewisser Fragen in ihrem Existenzgebiet, insbesondere im Fall polarer Lösungsmittel sind — noch keineswegs jene Allgemeingültigkeit bzw. universelle Anwendbarkeit besitzen, so daß es uns nicht überflüssig erscheint, hier weitere Wege aufzusuchen (vgl. Jatkar[7a]).

Die von Debye aufgestellte Beziehung zwischen den molekularen Größen α (Polarisierbarkeit) und dem Dipolmoment μ einerseits und der Dielektrizitätskonstante ε andererseits ist, wie Debye selbst betonte, nur für extrem verdünnte Lösungen (Molenbruch x_S etwa $< 0{,}05$) und für Gase gültig. Bei Messungen unpolarer Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln erweist sich die Debye-Clausius-Mosottische Beziehung in der Regel allerdings sogar über den ganzen Konzentrationsbereich als erfüllt, soweit nicht unspezifische Assoziation, Wechselwirkungen und Dispersionskräfte zu stark in Erscheinung treten. Für Mischungen polarer Substanzen versagt die Debyesche Beziehung im allgemeinen bereits bei geringsten Konzentrationen. Außerdem stimmen, wie bereits erwähnt, die so nach DCM berechneten μ-Werte nicht mit μ_{Gas} überein, sondern weichen je nach dem ε_L mehr oder weniger stark ab. Es wurden daher verschiedene Beziehungen hergeleitet, die die erwähnten Schwierigkeiten umgehen sollten. Im wesentlichen sind es zwei Richtungen: zunächst teilweise empirische Zusatzannahmen zur DCM-Beziehung und in der anderen Richtung eine rechnerische Berücksichtigung des Einflusses der permanenten und induzierten Nachbar-Dipole, die zu anderen Ausdrücken für das innere Feld führen.

In allen diesen Fällen läßt sich die neugewonnene Beziehung in folgende Form fassen (s. Fischer[1]):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} R\right). \tag{1}$$

a) Debye[2] nimmt nun für reine Flüssigkeiten und konzentrierte Lösungen ein Behinderungspotential U an und findet unter gewissen Einschränkungen, daß

$$R_{\text{Debye}} \approx \frac{2kT}{U} \text{ ist.} \tag{2}$$

b) Die Onsagersche Theorie[3] führt zu einer direkten Berechnung der Korrektur

$$R_{\text{Onsager}} = \frac{3\varepsilon (n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)}. \tag{3}$$

c) Die von Kirkwood[4] aufgestellte Gleichung

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu \bar{R} \mu}{3kT}\right) \tag{4}$$

läßt sich allerdings nicht gemäß Gl. (1) umformen, da in Gl. (4) als inneres Feld für die ungestörte optische Polarisation $\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E$ an Stelle $\frac{\varepsilon + 2}{3} E$ gesetzt ist. Gl. (4) führt daher, in frequenzabhängiger Form geschrieben, nicht zu der für optische Frequenzen

[1] E. Fischer, Ann. Physik **6**, 117 [1949].
[2] P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 [1935].
[3] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].
[4] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1938].

gültigen Polarisationsformel. (Kirkwood setzt auch voraus, daß $\varepsilon \gg n^2$ ist, daher ist seine Formel zur Berechnung der Polarisation verdünnter Lösungen ungeeignet[1].)

d) Eine empirische Beziehung, die gute Resultate lieferte, wurde von van Arkel und Snoek[5] aufgestellt. Sie enthält einen neuen Reduktionsfaktor in der Form

$$R_{\text{v. Arkel}} = \frac{1}{1 + c\,\xi \frac{\mu^2}{3kT}}, \qquad (5)$$

wobei c eine empirisch zu bestimmende, von der Konzentration unabhängige Konstante ist. Erwähnenswerte Versuche, diese Beziehung theoretisch zu begründen, wurden von Debye[2] (Annahme einer Kopplungsenergie, s. a.[1]), Wolf und Mitarbeitern[6] sowie von Hartmann[7] (Dipolschwarmbildung) unternommen.

e) Weitere Beziehungen wurden unter anderen aufgestellt von Goss, S. K. Kulkarni Jatkar[7a] und B. R. Y. Jyengar; letztere stellten folgende Gleichung auf:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)\,M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{kT}\left(\frac{j+1}{j}\right), \qquad (6)$$

$j = \infty$ für Gase,

$j = 1/2$ für Flüssigkeiten und feste Körper.

Erweiterung der DCM-Beziehung

Im folgenden wird nun aus einfachen Überlegungen heraus eine neue Beziehung für die Molpolarisation aufgestellt, die eine Erweiterung des Debyeschen Ausdrucks darstellt.

(In dieser Arbeit wird die bereits früher festgesetzte Bezeichnungsweise verwendet[8].) Den Indizes kommen zunächst folgende Bedeutungen zu: S bzw. Σ bezeichnet die Substanz, L bzw. Λ das unpolare Lösungsmittel; Größen, die aus Mischungen abgeleitet werden, sind überstrichen ($\bar{\varepsilon}$, $\bar{n}$ usw.), P_S bzw. P_L ist dann die Polarisation der Komponenten beim Molenbruch x_S bzw. $x_L = 0$, also bei unendlicher Verdünnung, P_S^* bzw. P_L^* ist die Polarisation beim Molenbruch 1 und $\bar{P}$ die Mischpolarisation bei einem beliebigen Molenbruch. Für $\bar{P}$ gilt stets die allgemeine Beziehung $\bar{P} = x_L P_\Lambda + x_S P_\Sigma$, wobei P_Λ und P_Σ die partiellen Molpolarisationen der beiden Komponenten darstellen. Die Orientierungspolarisation der Substanz sei dann P'_S und die Verschiebungspolarisation P''_S. Ferner bedeuten: ε = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex, V = Molvolumen, M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte und ξ = Anzahl der Moleküle pro cm³.)

Die auf ein Molekül im Dielektrikum wirkende Feldstärke ist nach der von Mosotti[9] und Clausius[10] gemachten Annahmen gegeben durch

$$\mathfrak{E}_I = \mathfrak{E}_{\text{Med}} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}. \qquad (7)$$

Der zuerst von Debye in seiner klassischen Arbeit aus dem Jahr 1912 abgeleitete Ausdruck

$$\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi}{3}\xi_L \alpha_L + \frac{4\pi}{3}\xi_S\left(\alpha_S + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (8)$$

für die Polarisation ideal verdünnter Gase und ideal verdünnter polar-unpolarer Lösungen liegt diese Annahme (7) über das innere Feld zugrunde. Da im Falle unpolar-unpolarer Lösungen die DCM-Beziehung im allgemeinen über den ganzen Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt, muß bei Lösungen polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln eine Abweichung hiervon im wesentlichen in einer Änderung des inneren Feldes durch die Momente der polaren Komponente zu suchen sein.

Dieses Feld muß dem nach außen hin wirksamen mittleren Dipolmoment proportional angenommen werden, und es wurde daher für das im Inneren wirksame Feld folgender Ansatz versucht:

$$\mathfrak{E}_I^* = \mathfrak{E}_{I\,(\text{DCM})} + \xi_S \beta \bar{\mu} \qquad (9)$$

oder aber, da $\mathfrak{E}_{I\,(\text{DCM})} = \mathfrak{E}_{\text{Med}}\left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right)$ ist,

$$\mathfrak{E}_I^* = \mathfrak{E}_{\text{Med}}\left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right) + \xi_S \beta \bar{\mu}. \qquad (10)$$

Für das mittlere Moment gilt in Analogie zu Debye der Ansatz:

[5] A. E. van Arkel u. J. L. Snoek, Physik. Z. **33**, 662 [1932]; **35**, 187 [1933].

[6] K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 43 [1941].

[7] H. Hartmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 586 [1941]; Z. physik. Chem. Abt. B **51**, 309 [1942]; **53**, 37 [1942].

[7a] S. K. Kulkarni Jatkar, B. R. Y. Iyengar u. N. V. Sathe, J. Indian Inst. Sci., Ser. A **28**, 1 [1946]; S. K. Kulkarni Jatkar u. B. R. Y. Iyengar, J. Indian Inst. Sci., Ser. A **30**, 27 [1948].

[8] E. Treiber, H. Koren u. J. Schurz, Z. Naturforschg. **5a**, 208 [1950].

[9] O. F. Mosotti, Mem. di matem. e fisica in Modena **24** II, 49 [1850].

[10] R. Clausius, „Die mechanische Wärmetheorie", 2. Bd. Vieweg [1879].

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} A\, e^{\frac{\mu\cos\vartheta\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}+\xi_S\beta\bar{\mu}\right)}{kT}} \mu\sin\vartheta\cos\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi}{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} A\, e^{\frac{\mu\cos\vartheta\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}+\xi_S\beta\bar{\mu}\right)}{kT}} \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi}. \tag{11}$$

Setzt man voraus, daß $\frac{\mu\,\mathfrak{E}_I^*}{kT}$ eine gegenüber 1 kleine Zahl bleibt ($\mathfrak{E}$ < als etwa 1000 V/cm) — was bei Feldstärken, wie sie bei Dipolmomentuntersuchungen verwendet werden, immer zutrifft —, so ergibt die Auswertung von (11), unter der Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung der Langevinschen Funktion, die Gleichung

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT}\,\mathfrak{E}_I^* \tag{12}$$

oder unter Berücksichtigung von (10)

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT}\,\frac{\varepsilon+2}{3}\,\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}} + \xi_S\beta\bar{\mu}\,\frac{\mu^2}{3kT} \text{ und} \tag{13}$$

$$\bar{\mu} = \frac{\frac{\mu^2}{3kT}}{1-\xi_S\beta\,\frac{\mu^2}{3kT}}\,\frac{\varepsilon+2}{3}\,\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}. \tag{14}$$

Der Ausdruck (14) stellt praktisch die von van Arkel und Snoek gefundene Beziehung dar; sie ist aus diesen Überlegungen, unter Vernachlässigung der Wirkung des von den Dipolen herrührenden Zusatzfeldes $\xi_S\beta\bar{\mu}$ auf die induzierten Momente der Moleküle der Lösung, ableitbar.

Für das Moment pro cm³ gilt für eine polare Substanz im Anschluß an DCM unter der Berücksichtigung von (9), (10) und (14)

$$\mathfrak{P} = \xi_S\alpha_S\,\frac{\varepsilon+2}{3}\,\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}\left(1+\frac{\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT}}{1-\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT}}\right) + \xi_S\,\frac{\varepsilon+2}{3}\,\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}\left(\frac{\frac{\mu^2}{3kT}}{1-\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT}}\right) \tag{15}$$

oder aber, da $\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon-1}{4\pi}\,\mathfrak{E}_{\mathrm{Med}}$ ist,

$$\frac{\varepsilon_S-1}{\varepsilon_S+2} = \frac{4\pi}{3}\,\xi_S\alpha_S\,\frac{1}{1-\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT}} + \frac{4\pi}{3}\,\xi_S\,\frac{\frac{\mu^2}{3kT}}{1-\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT}}. \tag{16}$$

Bezieht man das Moment auf ein Mol statt auf einen cm³, so erhält man für die Polarisation eines Gemisches (unpolar-polar) durch Umformung die Beziehung:

$$\frac{\bar{\varepsilon}-1}{\bar{\varepsilon}+2}\,\frac{\bar{M}}{\bar{\varrho}} = \frac{x_L\,\frac{4\pi}{3}N_L\alpha_L + x_S\,\frac{4\pi}{3}N_L\left(\alpha_S+\frac{\mu^2}{3kT}\right)}{1-\xi_S\beta\,\frac{\mu^2}{3kT}} \tag{17}$$

bzw.

$$\bar{P} = \frac{x_L P_L + x_S P_S'' + x_S \hat{P}_S'}{1-\xi_S\beta\,\frac{\mu^2}{3k\bar{T}}}. \tag{18}$$

Formt man noch den Ausdruck $\xi_S\beta\,\frac{\mu^2}{3kT}$ auf den Molenbruch x_S um

$$\xi_S\beta\frac{\mu^2}{3kT} = \xi_S\frac{3}{4\pi N_L}\beta\hat{P}_S' = x_S\frac{3}{4\pi}\frac{1}{\bar{V}}\beta\hat{P}_S' \tag{19}$$

und setzt $\frac{3}{4\pi}\beta = \delta$, so geht (18) in Gl. (20) über

$$\bar{P} = x_L P_L + x_S P_S'' + x_S\hat{P}_S'\left(1-\delta\,\frac{\bar{P}}{\bar{V}}\right). \tag{20}$$

Durch weitere Umformung unter der Berücksichtigung, daß

$$\bar{P}/\bar{V} = (\bar{\varepsilon}-1)/(\bar{\varepsilon}+2)$$

ist, läßt sich Gl. (20) auf eine der Debyeschen Beziehung analoge Form bringen

$$\boxed{\bar{P} = x_L P_L + x_S P_S'' + x_S\hat{P}_S'\left(1-\delta\,\frac{\bar{\varepsilon}-1}{\bar{\varepsilon}+2}\right).} \tag{21}$$

Diskussion

Die bisherigen Überlegungen können auch auf den allgemeinen Fall polar-polarer Mischungen bzw. Mischungen mit mehreren polaren Komponenten erweitert werden. Eine Überprüfung der Resultate war jedoch bisher nicht möglich, da einerseits in der zur Verfügung stehenden Literatur keine geeigneten, vollständigen Meßdaten gefunden werden konnten, andererseits eigene Messungen noch nicht abgeschlossen sind.

Obwohl eine physikalische Interpretation des Faktors δ in Gl. (21) nicht ohne weiteres möglich ist, kann aus der Anwendung dieser Beziehung auf praktische Beispiele — da sich δ als unabhängig von Konzentration und Lösungsmittel erwies — geschlossen werden, daß δ eine nur von der polaren Substanz abhängige Größe darstellt. (Über eine eventuelle Temperaturabhängigkeit kann zur Zeit noch nichts ausgesagt werden.)

In Gl. (21) sind nun P_L, P_S'', jedoch auch $\hat{P}_S'$ und δ — wie oben erwähnt — nur stoff- und temperaturabhängige Konstante, vorausgesetzt daß keinerlei spezifische Wechselwirkungen bzw. Assoziationen auftreten.

Aus dem Vergleich des Ausdruckes (21) mit der analogen DCM-Beziehung beim Grenzübergang ($\overline{P}_{x_S \to 0} = x_L P_L + x_S P_S'' + x_S P_S'$) erhält man die Identität des Ausdruckes $x_S \hat{P}_S' \left(1 - \delta \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right)$ mit $x_S P_S'$. Analoge Überlegungen zeigen, daß auch für endliche Konzentrationen die Gleichheit zwischen $x_S \hat{P}_S' \left(1 - \delta \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right)$ mit $x_S P_\Sigma'$ aufrecht bleibt. Daraus geht hervor, daß $\hat{P}_S'$ konstant bleibt, während P_S' in die konzentrationsabhängige, also variable partielle Molpolarisation P_Σ' übergeht. Diesem Unterschied wird auch in der Bezeichnung $\hat{P}_S'$ Rechnung getragen und dafür der Name „konstante Orientierungspolarisation einer Substanz in Lösung" vorgeschlagen.

Die Unterschiede und auch die Erweiterung gegenüber DCM lassen sich im folgenden veranschaulichen:

Für endliche Konzentration gilt nach DCM

$$\overline{P} = x_L P_A + x_S P_\Sigma .$$

Während $P_A \sim P_L^*$ ist, existiert für P_Σ jedoch kein formelmäßig bekannter Zusammenhang mit P_S' und P_S''. Lediglich für den Grenzübergang $x_S \to 0$ gilt: $P_\Sigma \to P_S$.

Nach unserem Vorgehen ist gemäß Gl. (21) P_L für unpolares Lösungsmittel gleich P_L^*, also der Polarisation des reinen Lösungsmittels, P_S'' gleich dem R_S + Ultrarotglied und $\hat{P}_S' = P_{S'(DCM)} \left(1 - \delta \frac{1}{\frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2}}\right)$.

$\hat{P}_S$ ist zwangsweise auch lösungsmittelunabhängig, so daß aus einem ermittelten $\hat{P}_S'$ jedes zugehörige $P_{S'(DCM)}$ in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet werden kann (vgl. S. 211 u. s. Tab. 2). $\hat{P}_S' \delta$ ist $\sim P_{S'(Gas)}$.

Aus dem $P_{S'(DCM)}$, extrapoliert auf unendliche Verdünnung, errechnet sich

$$\mu_{DCM} \text{ zu } \sqrt{\frac{9 k T}{4 \pi N_L} P_{S'(DCM)}} = 0{,}012813 \sqrt{P_S' T} \cdot 10^{18}.$$

Aus Gl. (17) ergibt sich nach unserem Vorgehen analog $\mu = \sqrt{\frac{9 k T}{4 \pi N_L} \hat{P}_S'}$.

Es bestehen nun folgende weitere Zusammenhänge:

$$\mu_{Gas} \approx \mu \sqrt{\delta} = \mu_{DCM} \sqrt{\frac{\delta}{1 - \delta \frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2}}} .$$

Auswertung

In Tab. 1 sind nun einige der vielen vorgenommenen Auswertungen, die alle die gute Übereinstimmung der nach Gl. (21) errechenbaren Werte mit den experimentellen Ergebnissen beweisen, zusammengestellt. Kolonne 2 und 3 enthalten das Lösungsmittel, in dem die Substanz gemessen wurde, sowie die Temperatur. In Spalte 4 und 5 sind die aus einigen Konzentrationswerten (bei Auswertung von Präzisionsmessungen genügen drei bis vier) unter Verwendung der in Spalte 6 angegebenen Werte P_S'' berechneten Größen $\hat{P}_S'$ und δ angegeben. Nach Bestimmung dieser kann aus Gl. (21) die Polarisation der Substanz, wie sie sich auch aus der DCM-Beziehung ergibt, berechnet werden.

$$P_{\Sigma(DCM)} = \left(\frac{\overline{P} - x_L P_L^*}{x_S}\right) = P_S'' + \hat{P}_S' \left(1 - \delta \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right). \tag{22}$$

In den Spalten 7a und 7b sind nun die nach Gl. (22) berechneten Orientierungspolarisationen der Substanz $P_{S'(DCM)}$, den durch Extrapolation nach der DCM-Beziehung erhaltenen Werten gegenübergestellt. Ein Vergleich der nach Gl. (22) berechneten Molpolarisation der reinen Substanz $P_S^*{}_{(DCM)}$ und den Meßwerten ist durch die Spalten 8a und 8b möglich.

Die aus Gl. (21) sich ergebenden Werte $\hat{P}_S'$ erwiesen sich im allgemeinen gegenüber den im Gaszustand gefundenen Werten $P_{S'(Gas)}$ zu hoch. Es läßt sich jedoch an Hand des vorliegenden Materials zeigen, daß der Ausdruck $\hat{P}_S' \delta$ mit dem Gaswert befriedigend übereinstimmt. Die aus diesen Werten ($\hat{P}_S' \delta$) berechneten μ-Werte sind mit dem im Gaszustand sowie mit den aus unendlicher Verdünnung nach DCM berechneten Momenten in den Spalten 9a, 9b und 9c vergleichbar. Spalte 10 enthält die Quellenangabe.

Zur Berechnung von $\hat{P}_S'$ und δ läßt sich die Gl. (21) umformen in den Ausdruck

$$\frac{\overline{P} - x_L P_L}{x_S} = P_S'' + \hat{P}_S' \left(1 - \delta \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{\bar{\varepsilon} + 2}\right). \tag{23}$$

Um jedoch aus Gl. (23) $\hat{P}_S'$ und δ einwandfrei berechnen zu können, ist eine äußerst genaue Kenntnis der

1 Substanz	2 t °C	3 Lösungsmittel	4 $\hat{P}_S'$	5 δ	6 P_S''	7a $P_{S\,ber.}'$	7b $P_{S\,extrap.}'$	8a $P_{S\,ber.}^*$	8b $P_{S\,gem.}^*$	9a $''_{(\hat{P}_S'\,\delta)}$	9b $''_{(Gas)}$	9c $''_{(DCM)}$	10 Quellenangabe
Jodmethan	20°	CCl_4	56,2	0,953	21,9	40,5	41,4	41,9	41,76	1,59	1,62 1,59 1,56	1,39	Goss
Chloroform	20°	CCl_4	32,2	0,538	22,5	27,2	27,4	45,0	44,84	0,91	0,95 1,05	1,13	Goss
Chloroform	20°	C_6H_6	32,2	0,539	22,5	27,0	27,0	45,0	45,00	0,91	0,95 1,05	1,13	Williams
Bromäthan	20°	CCl_4	99,8	0,896	22,2	73,6	73,7	55,4	55,29	2,07	2,09 1,98	1,87	Goss
Jodäthan	20°	CCl_4	86,7	0,962	26,7	62,4	63,2	55,7	55,70	1,99	2,00 1,89	1,73	Goss
n-Jodpropan	20°	CCl_4	94,2	0,962	31,3	67,7	67,4	65,0	64,93	2,07	2,00	1,79	Goss
n-Chlorbutan	10°	C_7H_{16}	107,0	0,874	29,0	84,6	87,0	71,3	71,29	2,06	2,16	1,97	Smyth
n-Chlorbutan	20°	CCl_4	106,5	0,890	29,0	78,8	78,3	71,0	71,23	2,12	2,16	1,93	Goss
Cetyljodid	20°	CCl_4	90,7	0,921	90,2	66,3	66,3	144,8	143,0	1,99	—	1,77	Goss
Fluorbenzol	20°	CCl_4	53,5	0,887	31,3	39,7	39,7	56,3	56,25	1,50	1,57	1,37	Goss
Chlorbenzol	20°	CCl_4	69,8	0,963	32,8	50,2	51,2	61,8	61,79	1,82	—	1,56	Goss
Brombenzol	20°	CCl_4	65,2	1,043	38,3	45,3	44,7	62,9	62,60	1,79	—	1,46	Goss
Jodbenzol	20°	CCl_4	59,6	1,233	41,4	38,1	37,6	60,8	60,98	1,87	—	1,34	Goss
Nitrobenzol	30°	CCl_4	433,0	0,877	34,3	324	325	—	—	4,31	4,22	3,94	Paal
Benzoesäure-äthylester	20°	CCl_4	109,4	0,935	44,7	79,5	79,4	90,1	89,80	2,20	2,10	1,94	Goss

Tab. 1. Zusammenstellung verschiedener Meßwerte aus der Literatur nach Gl. (21) ausgewertet und gegenübergestellt den Werten: $P'_{S(DCM)}$, P_S^*, $''_{Gas}$ und $''_{DCM}$.

Dielektrizitätskonstanten sowie der Dichte notwendig. Besondere Genauigkeit wird in der Bestimmung der Polarisation des Lösungsmittels verlangt. Fehler in P_L erschweren eine Auswertung bei kleinen Konzentrationen x_S sehr, da dann die in bezug auf $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$ lineare Beziehung (23) nicht mehr erfüllt ist. Eine graphische Bestimmung von $\hat{P}_S'$ und δ ist jedoch mit großer Genauigkeit in fast allen Fällen möglich, indem der Ausdruck $(\overline{P}-x_L P_L)/x_S$ gegen $(\bar{\varepsilon}-1)/(\bar{\varepsilon}+2)$ aufgetragen wird. Bei hinreichender Genauigkeit der Meßwerte und vor allem der Polarisation des Lösungsmittels ergibt eine lineare Extrapolation auf $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=1$ den Wert für $P_S'' + \hat{P}_S'(1-\delta)$ und auf $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=0$ den Ausdruck $P_S'' + \hat{P}_S'$.

In Abb. 1 ist dieses Verfahren angewandt auf einige Substanzen nach Meßwerten von Goss[11]. Die größere Streuung der Werte bei kleinen Werten von $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$ ist verständlich, da diese Punkte den Werten geringer Konzentration entsprechen und Fehler in $\overline{P}$ durch die Division durch x_S bekanntlich vervielfacht werden.

Eine nähere Betrachtung der Gl. (21) zeigt, daß diese für den Fall $\varepsilon \to 1$, das würde praktisch Messungen im Gaszustand gleichkommen, in die klassische DCM-Beziehung übergeht. Andererseits folgt aus der Gl. (21), daß der nach DCM auf unendliche Verdünnung extrapolierte Wert der Polarisation der Substanz, der in (21) durch den Ausdruck

$$P_{S(DCM)} = P_S'' + \hat{P}_S'\left(1-\delta\frac{\varepsilon_L-1}{\varepsilon_L+2}\right) \qquad (24)$$

gegeben ist, von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ε_L abhängig sein muß. Die Unterschiede bei verschiedenen Lösungsmitteln müssen außerdem proportional dem Moment der Substanz

[11] F. R. Goss u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1915; **1940**, 752; **1941**, 846; **1942**, 398, 497.

x_S	$\frac{\bar{\varepsilon}-1}{\bar{\varepsilon}+2}$	$P_{\sum}'_{\text{ber.}}$	$P_{\sum}'_{\text{(Gl. 22)}}$
0,00000	0,291	50,5 extrap.	50,22
0,00806	0,295	49,89	49,95
0,01531	0,299	51,47	49,69
0,03142	0,308	49,40	49,08
0,04812	0,316	48,29	48,54
0,08478	0,335	47,19	47,26
0,18906	0,383	44,27	44,04
0,47942	0,485	36,80	37,19
0,89470	0,588	30,38	30,27
1,00000	0,607	29,01	28,99
LM.	$\frac{\varepsilon_L-1}{\varepsilon_L+2}$	$P_S'_{\text{extrap.}}$	$P_S'_{\text{(Gl. 24)}}$
C_6H_{14}	0,228	55,0	54,46
C_6H_{12}	0,255	52,5	52,64
$C_{10}H_{18}$	0,278	51,5	51,09
CCl_4	0,291	50,5	50,22
C_6H_6	0,299	49,5	49,69
C_2Cl_4	0,302	49,5	49,48
CS_2	0,353	44,5	46,06
$CHCl_3$	0,559	32,1	32,21

Tab. 2. Gegenüberstellung der nach Wolf $\left(P_{\sum}' = \frac{\bar{P} - x_L P_L^*}{x_S} - R_{\sum}\right)$ und der nach Gl. (22) berechneten Werte von P': a) $P_{\sum}'$ für C_6H_5Cl bei verschiedenen Konzentrationen in CCl_4 gelöst; b) für dieselbe Substanz P_S' (bezogen auf unendliche Verdünnung) berechnet für verschiedene Lösungsmittel und gegenübergestellt den extrapolierten, experimentellen Werten.

sein. Dies ist auch im allgemeinen immer der Fall, wie in einer von Müller[12] übernommenen Zusammenstellung (Abb. 2) gezeigt werden kann. Abweichungen davon sind wohl auf andere Einflüsse (Wechselwirkungen u. a.) zurückzuführen.

In Tab. 2 wird als Beispiel einer Auswertung das System Chlorbenzol in CCl_4 wiedergegeben. Und zwar sind in den Spalten 3 und 4 die aus den Meß-

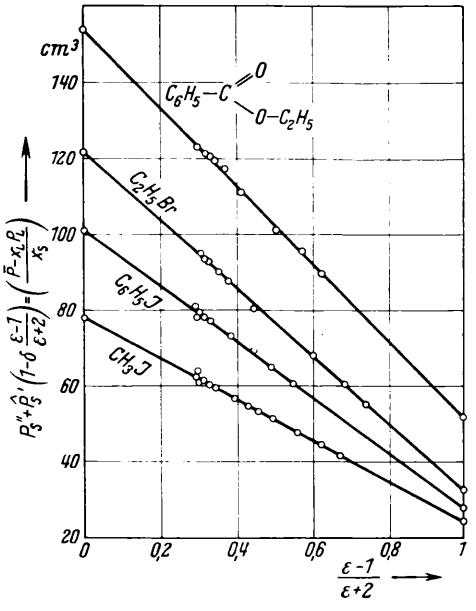


Abb. 1. Bestimmung von $\hat{P}_{\sum}'$ und δ durch lineare graphische Extrapolation auf $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=0$ und $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=1$, angewandt auf die Systeme: Jodmethan, Jodbenzol, Bromäthan und Benzoesäureäthylester in CCl_4 bei 20° C.

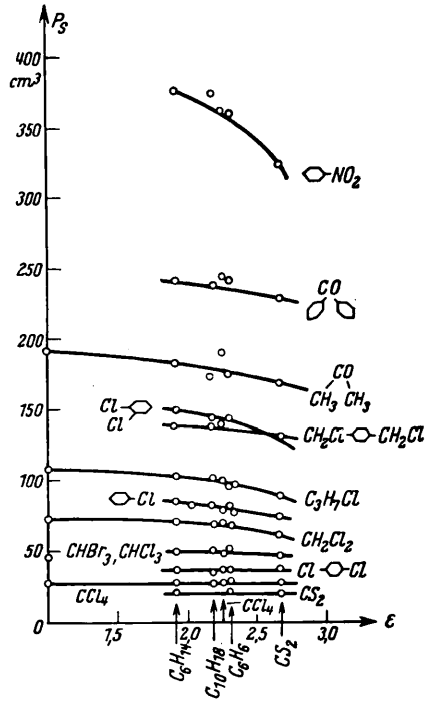


Abb. 2. Abhängigkeit von $P_{S\,(DCM)}$ von der DK des Lösungsmittels nach F. H. Müller[12].

[12] F. H. Müller, Trans. Faraday Soc. **30**, 729 [1934]; Physik. Z. **34**, 689 [1933].

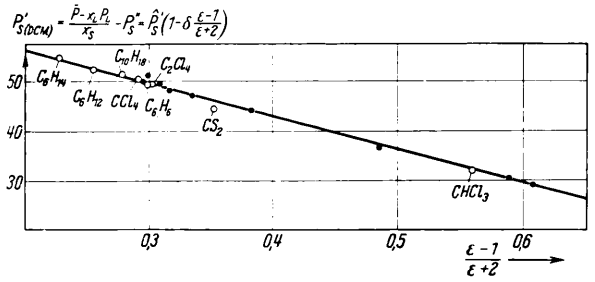


Abb. 3. Beispiel für die Erfüllung der Beziehung

$$P_S'(\mathrm{DCM}) = \hat{P}_S'\left(1 - \delta\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)$$

dargestellt für

a) C_6H_5Cl bei verschiedenen Konzentrationen ($x_S = 0$ bis $x_S = 1$) in CCl_4 bei 20° C (Punkte).

b) C_6H_5Cl (extrapoliert auf unendliche Verdünnung) gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° C. (Kreise; das Lösungsmittel ist beim betreffenden Meßpunkt angegeben.)

werten errechneten Werte $P_{\Sigma} = \frac{\bar{P} - x_L P_L^*}{x_S}$ gemäß Wolf den nach Gl. (22) (nach vorhergehender Bestimmung der Konstanten δ sowie $\hat{P}_S'$) berechneten Werten P_{Σ} gegenübergestellt. Mit diesen Größen ($\hat{P}_S'$, δ) wurden nun nach Gl. (24) die Werte P_S' unter Annahme einer Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet. Die so berechneten Werte werden im zweiten Teil der Tab. 2 mit den durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung nach DCM bestimmten experimentellen Werten [P_S'(DCM)] verglichen, wobei letztgenannte aus einer Zusammenstellung von Müller[12] stammen. In Abb. 3 ist das Material graphisch dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der in dieser Arbeit abgeleiteten Beziehung erlaubt wohl die Annahme, daß Gl. (21) eine gute Näherung für die Berechnung der Polarisation aus Lösungen — auch aus höheren Konzentrationen — darstellt, die durch eine theoretische Herführung des Faktors δ noch weiter ausgebaut werden könnte.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. O. Kratky für das Interesse an dieser Arbeit und deren besondere Förderung unseren Dank aussprechen. Ebenso fühlen wir uns Herrn Dr. G. Porod für anregende Diskussionen zum Dank verpflichtet.

Diffusionstrennmaschine für Gase

Von H. Korsching

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 213—217 [1951]; eingegangen am 9. März 1951)

Es wird eine neue Apparatur beschrieben, die zur Trennung von Gasgemischen dient. Das Trennprinzip besteht in einer Kombination der Diffusion gegen ein strömendes Hilfsgas mit einem mechanischen Transport senkrecht zur Richtung des strömenden Hilfsgases. Die an mehreren Gasgemischen durchgeführten Messungen werden mitgeteilt.

Die Trennung verschiedener Gase durch Diffusion hat zum ersten Male Hertz[1] mit großem Erfolg durchgeführt. Durch Hintereinanderschaltung der einzelnen Trennstufen erzielte er größere Effekte als seine Vorgänger[2]. — Es erschien nun erstrebenswert, die einzelnen Trennstufen nicht als gesonderte Apparaturen zu haben, sondern sie in einer kompakten Apparatur zu vereinigen und die Trennung bei gewöhnlichem Druck auszuführen, wie dies auch schon Maier[3] getan hat.

Im folgenden sei das Prinzip der neuen Trennapparatur beschrieben: Zwischen zwei parallelen Wänden befinde sich das zu trennende Gemisch der Gase; senkrecht zu beiden Wänden bewege sich mit konstanter Geschwindigkeit ein Hilfsdampfstrom, der durch die eine Wand eintritt und an der anderen Wand kondensiert wird. Legen wir das Koordinatensystem so, daß sein Ursprung in der Wand liegt, an der der strömende Dampf kondensiert und die X-Achse senkrecht zu beiden Wänden verläuft, so wird der stationäre Diffusionsvorgang[1] beschrieben durch die Gleichung

$$J_\varrho = -\frac{v}{D}\frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

worin ϱ die Gasdichte, v die Geschwindigkeit des strömenden Hilfsgases, D der Diffusionskoeffizient ist.

[1] G. Hertz, Z. Physik **19**, 35 [1923]; **91**, 810 [1934].
[2] W. D. Harkins u. A. Hayes, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1803 [1921].
[3] C. G. Maier, J. chem. Physics **7**, 854 [1939].

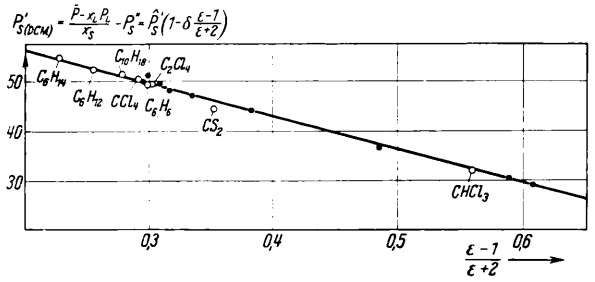


Abb. 3. Beispiel für die Erfüllung der Beziehung

$$P_S'(\mathrm{DCM}) = \hat{P}_S'\left(1 - \delta\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)$$

dargestellt für

a) C_6H_5Cl bei verschiedenen Konzentrationen ($x_S = 0$ bis $x_S = 1$) in CCl_4 bei 20° C (Punkte).

b) C_6H_5Cl (extrapoliert auf unendliche Verdünnung) gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° C. (Kreise; das Lösungsmittel ist beim betreffenden Meßpunkt angegeben.)

werten errechneten Werte $P_{\leq} = \frac{\bar{P} - x_L P_L^*}{x_S}$ gemäß Wolf den nach Gl. (22) (nach vorhergehender Bestimmung der Konstanten δ sowie $\hat{P}_S'$) berechneten Werten $P_{\leq}$ gegenübergestellt. Mit diesen Größen ($\hat{P}_S'$, δ) wurden nun nach Gl. (24) die Werte P_S' unter Annahme einer Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet. Die so berechneten Werte werden im zweiten Teil der Tab. 2 mit den durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung nach DCM bestimmten experimentellen Werten [P_S'(DCM)] verglichen, wobei letztgenannte aus einer Zusammenstellung von Müller[12] stammen. In Abb. 3 ist das Material graphisch dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der in dieser Arbeit abgeleiteten Beziehung erlaubt wohl die Annahme, daß Gl. (21) eine gute Näherung für die Berechnung der Polarisation aus Lösungen — auch aus höheren Konzentrationen — darstellt, die durch eine theoretische Herführung des Faktors δ noch weiter ausgebaut werden könnte.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. O. Kratky für das Interesse an dieser Arbeit und deren besondere Förderung unseren Dank aussprechen. Ebenso fühlen wir uns Herrn Dr. G. Porod für anregende Diskussionen zum Dank verpflichtet.

Diffusionstrennmaschine für Gase

Von H. Korsching

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 213—217 [1951]; eingegangen am 9. März 1951)

Es wird eine neue Apparatur beschrieben, die zur Trennung von Gasgemischen dient. Das Trennprinzip besteht in einer Kombination der Diffusion gegen ein strömendes Hilfsgas mit einem mechanischen Transport senkrecht zur Richtung des strömenden Hilfsgases. Die an mehreren Gasgemischen durchgeführten Messungen werden mitgeteilt.

Die Trennung verschiedener Gase durch Diffusion hat zum ersten Male Hertz[1] mit großem Erfolg durchgeführt. Durch Hintereinanderschaltung der einzelnen Trennstufen erzielte er größere Effekte als seine Vorgänger[2]. — Es erschien nun erstrebenswert, die einzelnen Trennstufen nicht als gesonderte Apparaturen zu haben, sondern sie in einer kompakten Apparatur zu vereinigen und die Trennung bei gewöhnlichem Druck auszuführen, wie dies auch schon Maier[3] getan hat.

Im folgenden sei das Prinzip der neuen Trennapparatur beschrieben: Zwischen zwei parallelen Wänden befinde sich das zu trennende Gemisch der Gase; senkrecht zu beiden Wänden bewege sich mit konstanter Geschwindigkeit ein Hilfsdampfstrom, der durch die eine Wand eintritt und an der anderen Wand kondensiert wird. Legen wir das Koordinatensystem so, daß sein Ursprung in der Wand liegt, an der der strömende Dampf kondensiert und die X-Achse senkrecht zu beiden Wänden verläuft, so wird der stationäre Diffusionsvorgang[1] beschrieben durch die Gleichung

$$J_\varrho = -\frac{v}{D}\frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

worin ϱ die Gasdichte, v die Geschwindigkeit des strömenden Hilfsgases, D der Diffusionskoeffizient ist.

[1] G. Hertz, Z. Physik **19**, 35 [1923]; **91**, 810 [1934].
[2] W. D. Harkins u. A. Hayes, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1803 [1921].
[3] C. G. Maier, J. chem. Physics **7**, 854 [1939].

Für ein einzelnes Gas erhält man daraus

$$\varrho = \varrho_0 e^{-v x D}.$$

Darin ist ϱ_0 die Dichte des Gases an der Wand, an der das strömende Hilfsgas kondensiert wird. Für ein gegen den Strom diffundierendes Gemisch aus zwei Komponenten ergibt sich für das Verhältnis der Dichten

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\varrho_{01}}{\varrho_{02}} e^{-v x \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right)}.$$

Es tritt also eine teilweise Trennung der beiden Komponenten des Gasgemisches ein. Diese Trennung wird nun dadurch akkumuliert, daß an der Eintrittsseite des Hilfsgases das an der schneller diffundierenden Komponente angereicherte Gasgemisch senkrecht zum Hilfsdampfstrom nach oben transportiert wird, während an der Kondensationswand das an der langsamer diffundierenden Komponente angereicherte Gemisch nach unten bewegt wird. Im Endeffekt tritt an den beiden Enden der Apparatur eine verstärkte Trennung auf.

Zur praktischen Durchführung des Prinzips wurde eine Apparatur konstruiert, die in Abb. 1 im Längsschnitt dargestellt ist. Sie besteht aus zwei gegenübergestellten Vierkantrohren, an die oben und unten ein Vorratsvolumen angeschlossen ist, das das zu trennende Gemisch aufnimmt. Das linke Rohr D wird mit Dampf aus dem Siedegefäß S gespeist. Durch die gelochte Wand L kommt der Dampf in den eigentlichen Trennraum, durchquert ihn und wird schließlich an der Wand des wassergekühlten Rohres K kondensiert; das Kondensat fließt in das Siedegefäß zurück. Im Raum zwischen beiden Vierkantrohren befindet sich das Band B, das so beschaffen ist, daß es den Strom des Dampfes von der Löcherwand zur Wand des Kühlers praktisch nicht behindert, aber in der Richtung senkrecht dazu einen guten Gastransport bewirkt. Dieses Band wurde durch fortlaufendes Herausstanzen und Umbiegen von Lappen aus einem Bronzeblech hergestellt. Das Band wird durch 2 Rollen angetrieben, die in den Vorratsgefäßen untergebracht sind. Abb. 2 zeigt einen Querschnitt durch die Apparatur. Die beiden Vierkantrohre (D und K), die durch Streifen aus Pertinax auf Distanz gehalten werden, dienen gleichzeitig als Führung für die Kanten des Bandes. Das arbeitende Volumen zwischen beiden Vierkantrohren ist nach außen durch eine Gummidichtung und zwei Platten abgeschlossen. Die wirksame Trennlänge der Apparatur beträgt 55 cm, der Abstand zwischen gelochter und gekühlter Wand 0,9 cm. Als Hilfs-

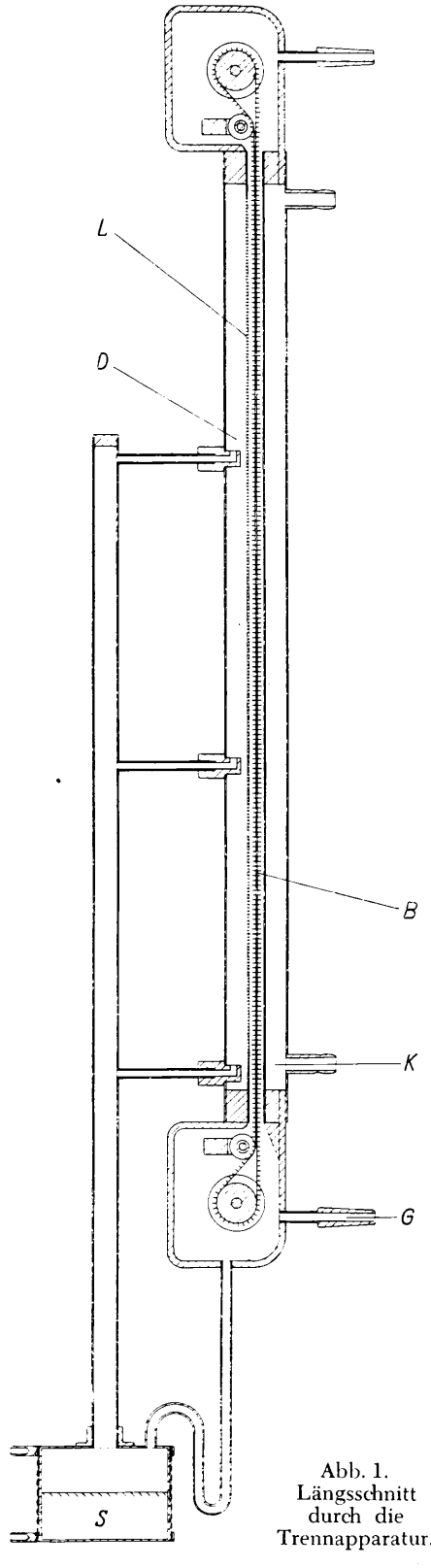


Abb. 1. Längsschnitt durch die Trennapparatur.

dampf werden Methylalkohol oder Wasser verwendet.

Zunächst wurde nun die Trennung eines Wasserstoff/Stickstoffgemisches untersucht. Die Zeitabhängigkeit war so, daß in 20 min in den beiden Vorratsgefäßen praktisch bereits die Endtrennung erreicht war. Dann wurde die Abhängigkeit der Endtrennung von der Geschwindigkeit des Bandes untersucht. Die Trennung oben und unten ist Null bei stehendem Band und muß auch wieder bei sehr großen Bandgeschwindigkeiten gegen Null gehen, da die Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes im strömenden Dampf eine gewisse Zeit erfordert, die bei sehr schnell bewegtem Band nicht mehr zur Verfügung stehen wird. In Tab. 1 ist die Abhängigkeit des Trennfaktors q von der Bandgeschwindigkeit w aufgetragen. Darin ist q das Verhältnis der Konzentrationen

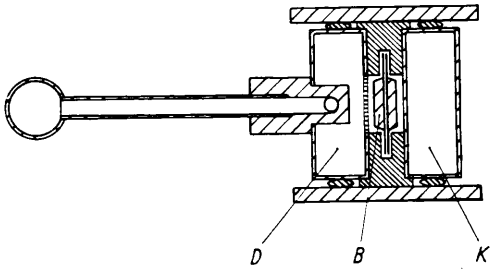


Abb. 2. Querschnitt durch die Trennapparatur der Abb. 1.

der beiden Gase im oberen Volumen zu dem Verhältnis derselben im unteren Volumen. Das Gasgemisch bestand aus 30 % Wasserstoff und 70 % Stickstoff. Wie man sieht, entsprechen die gemessenen Werte der Erwartung.

Ferner wurde der Einfluß der Lage des Bandes innerhalb des Trennraumes untersucht. In Tab. 2 ist der gemessene Trennfaktor q in Abhängigkeit von der relativen Lage der Bandmitte zur Kondensationswand gegeben (x/a). x ist der Abstand Kondensationswand—Bandmitte und a der Abstand zwischen beiden Wänden. Hieraus geht hervor, daß die Trennung am besten in einer Lage des Bandes ist, die von der Mitte etwas zur Kondensationswand verschoben ist. Da ja die Dichteverteilung des zu trennenden Gasgemisches zwischen beiden Wänden gemäß einer Exponentialfunktion verläuft, wäre der ideale Gastransport durch das Band so, daß gleichviel Gas nach oben wie nach unten befördert wird; also durch die Bedingung

$$\int_0^a w(x)\,\varrho(x)\,dx = 0$$

w [cm/sec]	1,9	5,4	6,8	9,6
q	4.9	137,5	15,5	16,3

Tab. 1.

x/a	0,167	0,389	0,5	0,833
q	7,4	16,8	16,1	3,3

Tab. 2.

gegeben, worin w_{max} die Bandgeschwindigkeit, ϱ die Dichte des der Trennung unterworfenen Gasgemisches und a der Abstand zwischen gekühlter Wand und gelochter Wand ist. Es ist evident, daß man mit einem Band, das den Trennraum gerade erfüllt und in zwei gleichbreite Förderrichtungen teilt, diese Bedingung nicht befriedigen kann.

Es treten in der Apparatur noch zwei zusätzliche Trenneffekte auf; einmal bewirkt der Temperaturunterschied zwischen Dampfwand und Kondensationswand eine Trennung durch Thermodiffusion. Dieser Effekt ist aber sehr klein, nämlich für das Gemisch He/Luft[4] $q = 1{,}4$ mit stehendem Band und $q = 1{,}9$ mit der Bandgeschwindigkeit 4,5 cm/sec. Der zweite Effekt wird durch die spezielle Art der Einbringung des Hilfsdampfes in das Vierkantdampfrohr hervorgerufen, die im Vierkantdampfrohr einen Dampfstrom in der Längsrichtung desselben bewirkt. Falls der Dampfstrom nicht sehr groß ist, wird ein Teil des Gasgemisches gegen den Dampf durch die Löcherwand diffundieren, sich dabei etwas trennen und durch den Dampfstrom im Vierkantrohr nach oben transportiert werden. Der hierbei beobachtete Trennfaktor für He/Luft betrug $q = 3{,}6$; bei etwa doppelter Heizleistung war er nur noch $q = 1{,}3$. Auch dieser zusätzliche Trenneffekt ist also von untergeordneter Bedeutung. Außer der Mischung Wasserstoff/Stickstoff wurde noch das Gemisch 50 % He 50 % Luft untersucht, wofür ein maximaler Trennfaktor 209,3 gemessen wurde. Für das Gemisch 20% Ne, 80% N_2 war der Trennfaktor $q = 6{,}8$. 50% H_2 mit 50% CO ergab $q = 82{,}5$. Im Hinblick auf eine größere Versuchsanordnung wurden noch andere Eigenschaften

[4] O_2/N_2 trennt sich praktisch nicht, da der Diffusionskoeffizient sowohl von der Masse wie vom Durchmesser des betreffenden Moleküls abhängt. Beide Effekte wirken in diesen beiden Gasen gegeneinander.

dieser Apparatur untersucht. Zunächst wurde der Apparat anstatt lotrecht fast waagerecht angeordnet. Es wurden beide dabei möglichen Lagen der Bandebene, nämlich lotrecht und schwache Steigung gegen die Waagerechte, in Anwendung gebracht. Die Ergebnisse der Trennung waren nur wenig kleiner als in der lotrechten Lage des Apparates. Als nächstes wurden nun die beiden Möglichkeiten verglichen, in

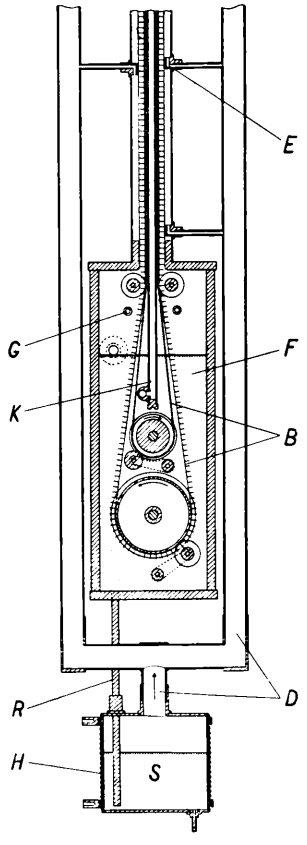


Abb. 3. Längsschnitt durch den unteren Teil der größeren Trennapparatur.

der lotrechten Lage einmal das Band an der Dampfwand nach oben, das andere Mal nach unten laufen zu lassen, wobei der Hilfsdampf in das Dampfrohr jeweils in derselben Richtung eingebracht wurde, in der das Band an der Dampfseite bewegt wurde. In dem normalen Falle war Helium im oberen Vorratsgefäß angereichert, in dem anderen war es im unteren Vorratsgefäß angereichert. Die Trennung war beide Male ähnlich, $q = 72{,}7$ bzw. $1/q = 209{,}3$.

Auf Grund dieser Meßresultate wurde noch eine größere Apparatur gebaut. Abb. 3 zeigt einen Längsschnitt durch den unteren Teil, Abb. 4 gibt den Querschnitt durch die Mitte der Apparatur wieder. Symmetrisch zu dem gekühlten Rohr K sind zwei Trennräume angeordnet, die von zwei verschieden breiten Bändern B in entgegengesetztem Sinne durchlaufen werden. Der Hilfsdampf kommt aus den beiden Dampfrohren D. Das breite Band läuft also an dem einen Vierkantdampfrohr nach oben, an dem anderen nach unten. Das unten an die Trennvorrichtung angebrachte große viereckige Gefäß ist nun bis zur Höhe des Ablaufs R mit Siedeflüssigkeit gefüllt. Der oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindliche Gasraum ist durch das bis unterhalb der Oberfläche geführte Kühlrohr in zwei Teile geteilt. In das linke Volumen, in das das breite Band aus dem Trennraum einmündet, wird vorzugsweise das leichter diffundierende Gas transportiert. Es fungiert als „oberes" Vorrats-

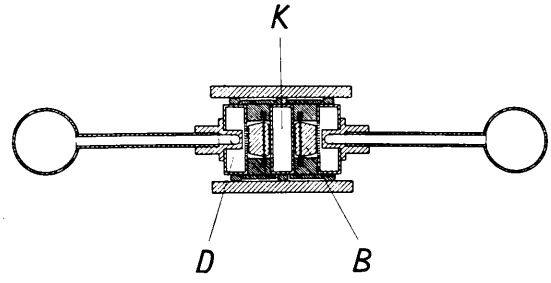


Abb. 4. Querschnitt durch die Trennapparatur der Abb. 3.

volumen. Die rechte Seite, in die das schmale Band das am langsamer diffundierenden Gas angereicherte Gemisch befördert, dient als „unteres" Volumen. Der Vorteil dieser Konstruktion ist einmal die Verdopplung der Trennlänge bei gleicher Länge der Apparatur, dann erlaubt die Verwendung von zwei Bändern die bessere Einhaltung der bereits oben betrachteten Bedingung $\int_0^a w(x)\,\varrho(x)\,dx = 0$. Dabei gibt es sogar zwei Regulierungsmöglichkeiten, einmal die Verwendung verschieden breiter Bänder, dann auch die Änderung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der beiden Bänder.

Diese Apparatur war nur kurz in Betrieb, sie ging Ende des Krieges ebenso wie die eingangs beschriebene durch Demontage verloren.

Inwieweit sich dieses Verfahren zur Isotopentrennung eignet, müßten weitere Versuche zeigen.

Die Analyse der verschiedenen Gasgemische geschah durch Dichtemessungen. Zu diesem Zweck wurde eine Gaswaage aus Quarz gebaut, ähnlich der

[5] E. Lehrer u. E. Kuss, Z. physik. Chem., Abt. A **163**, 73 [1933].

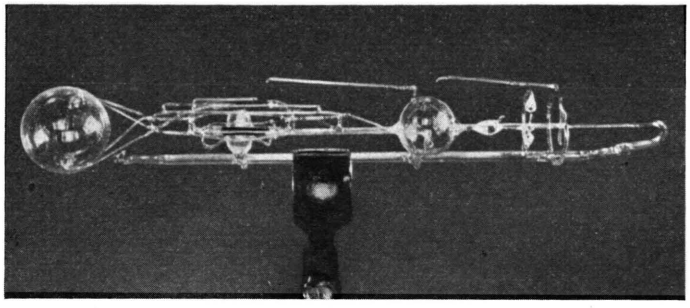


Abb. 5. Gaswaage aus Quarz.

von Lehrer und Kuss[5]. Abb. 5 zeigt den Innenteil der Waage. Die Meßmethode war die, daß durch Änderung des Drucks der Waagebalken in die Nullstellung gebracht wurde. Die Drucke sind dann umgekehrt proportional der Gasdichte. Die Messung der Schwebedrucke geschah durch ein Quecksilbermanometer und parallel damit mit einer Bourdonschen Spirale aus Quarz, die 20 Windungen besaß. Die Gaswaage befand sich in einem Thermostaten, der erschütterungsfrei gerührt wurde. An das Thermostatengefäß war ein Kreislauf angeschlossen, durch den das Wasser mit Hilfe einer kleinen Kreiselpumpe hindurchgepumpt wurde. Ehe das Wasser wieder in den Thermostaten eintrat, floß es durch ein dünnwandiges Messingrohr, dessen Heizwicklung durch Kontaktthermometer und Relais betätigt wurde. Das Kontaktthermometer selbst stand direkt in dem in den Thermostaten einschießenden Wasserstrahl. Durch diese Anordnung wurde eine sehr gute Wirkungsweise erzielt. Ein eingehängtes Beckmannthermometer (in $^1/_{100}{}^\circ$ geteilt) zeigte während eines Schaltzyklus keinerlei Veränderung, auch die Konstanz innerhalb von 1—2 Stdn. war dieselbe. Das Hochheizen bis zur Betriebstemperatur wurde durch eine Hilfsheizung besorgt.

Frl. Pfitzinger und Frl. Dipl.-Ing. Herforth danke ich für ihre Hilfe bei dem Durchführen der Dichtebestimmungen.

Hrn. Mechanikermeister Hornung bin ich für den Bau der großen Trennapparatur zu Dank verpflichtet.

NOTIZEN

Multipolschwingungen der Protonen gegen die Neutronen im Tröpfchenmodell des Atomkerns

Von Michael Danos u. Helmut Steinwedel

Institut f. theoret. Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 217—218 [1951]; eingeg. am 22. März 1951)

In Erweiterung der Arbeit von Steinwedel, Jensen und Jensen[1], die die Dipolschwingungen im Kern zur Erklärung der $(\gamma; n)$-Resonanzen bei hohen Gammaenergien berechneten und diskutierten, haben wir in höherer Näherung folgende Effekte berücksichtigt:

1. Einfluß der Störung der Coulomb-Energie auf die Eigenfrequenzen[2]. Der Effekt ist gering, die Eigenfrequenz der Dipolschwingung wird für die schweren Kerne (U) um etwa 2%, die der leichten Kerne (Cu) um $< 1\%$ erhöht.

2. Die ungleichförmige Protonenverteilung im ungestörten Kern bedingt eine ortsabhängige „Schallgeschwindigkeit"; dadurch wird die Dipolfrequenz im U um etwa 10%, im Cu um etwa 2% erhöht. Beide Effekte bewirken einen etwas schwächeren Gang der Eigenfrequenzen als proportional mit $A^{-1/3}$; vgl. Abb. 1. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten haben wir die theoretische

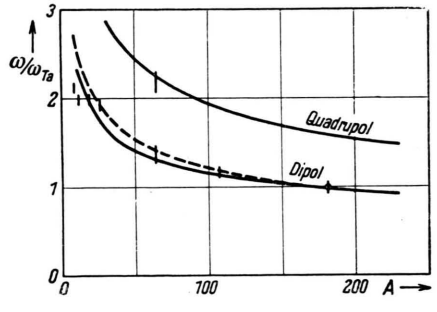


Abb. 1. Dipol- und Quadrupol-Resonanzfrequenzen relativ zu Ta^{181}. – – – unkorrigiert; ——— korrigiert.

[1] H. Steinwedel u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 413 [1950], P. Jensen u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 343 [1950].

[2] Vgl. H. Jensen, Z. Physik **106**, 620 [1937].

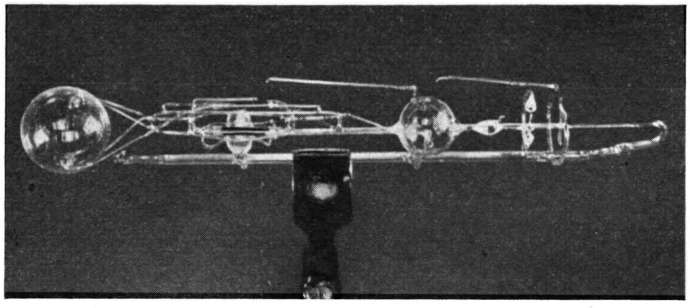


Abb. 5. Gaswaage aus Quarz.

von Lehrer und Kuss[5]. Abb. 5 zeigt den Innenteil der Waage. Die Meßmethode war die, daß durch Änderung des Drucks der Waagebalken in die Nullstellung gebracht wurde. Die Drucke sind dann umgekehrt proportional der Gasdichte. Die Messung der Schwebedrucke geschah durch ein Quecksilbermanometer und parallel damit mit einer Bourdonschen Spirale aus Quarz, die 20 Windungen besaß. Die Gaswaage befand sich in einem Thermostaten, der erschütterungsfrei gerührt wurde. An das Thermostatengefäß war ein Kreislauf angeschlossen, durch den das Wasser mit Hilfe einer kleinen Kreiselpumpe hindurchgepumpt wurde. Ehe das Wasser wieder in den Thermostaten eintrat, floß es durch ein dünnwandiges Messingrohr, dessen Heizwicklung durch Kontaktthermometer und Relais betätigt wurde. Das Kontaktthermometer selbst stand direkt in dem in den Thermostaten einschießenden Wasserstrahl. Durch diese Anordnung wurde eine sehr gute Wirkungsweise erzielt. Ein eingehängtes Beckmannthermometer (in $^1/_{100}^\circ$ geteilt) zeigte während eines Schaltzyklus keinerlei Veränderung, auch die Konstanz innerhalb von 1—2 Stdn. war dieselbe. Das Hochheizen bis zur Betriebstemperatur wurde durch eine Hilfsheizung besorgt.

Frl. Pfitzinger und Frl. Dipl.-Ing. Herforth danke ich für ihre Hilfe bei dem Durchführen der Dichtebestimmungen.

Hrn. Mechanikermeister Hornung bin ich für den Bau der großen Trennapparatur zu Dank verpflichtet.

NOTIZEN

Multipolschwingungen der Protonen gegen die Neutronen im Tröpfchenmodell des Atomkerns

Von Michael Danos u. Helmut Steinwedel

Institut f. theoret. Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 217—218 [1951]; eingeg. am 22. März 1951)

In Erweiterung der Arbeit von Steinwedel, Jensen und Jensen[1], die die Dipolschwingungen im Kern zur Erklärung der $(\gamma; n)$-Resonanzen bei hohen Gammaenergien berechneten und diskutierten, haben wir in höherer Näherung folgende Effekte berücksichtigt:

1. Einfluß der Störung der Coulomb-Energie auf die Eigenfrequenzen[2]. Der Effekt ist gering, die Eigenfrequenz der Dipolschwingung wird für die schweren Kerne (U) um etwa 2%, die der leichten Kerne (Cu) um $< 1\%$ erhöht.

2. Die ungleichförmige Protonenverteilung im ungestörten Kern bedingt eine ortsabhängige „Schallgeschwindigkeit"; dadurch wird die Dipolfrequenz im U um etwa 10%, im Cu um etwa 2% erhöht. Beide Effekte bewirken einen etwas schwächeren Gang der Eigenfrequenzen als proportional mit $A^{-1/3}$; vgl. Abb. 1. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten haben wir die theoretische

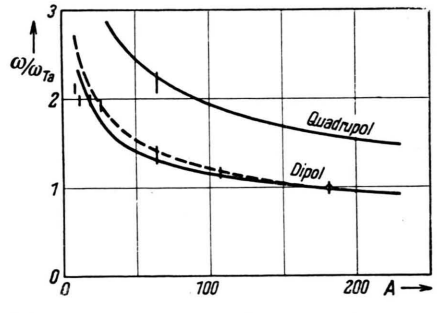


Abb. 1. Dipol- und Quadrupol-Resonanzfrequenzen relativ zu Ta^{181}. – – – unkorrigiert; ——— korrigiert.

[1] H. Steinwedel u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 413 [1950], P. Jensen u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 343 [1950].

[2] Vgl. H. Jensen, Z. Physik **106**, 620 [1937].

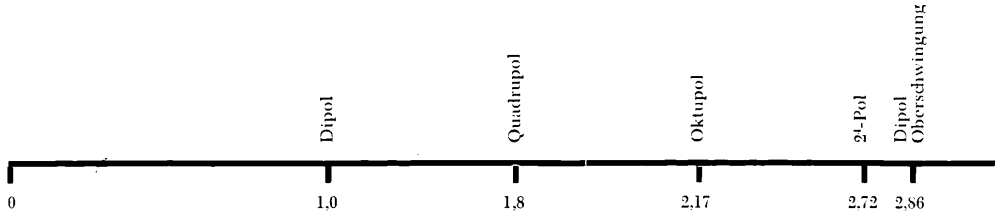


Abb. 2. Höhere Resonanzfrequenzen relativ zur Dipolresonanz.

Schallgeschwindigkeit [vgl. [1], Gl. (12)] um einen universellen Faktor 1,3 korrigiert, so daß für Ta die theoretische Eigenfrequenz mit dem experimentellen Wert $\hbar\omega_0$ 15 MeV zusammenfällt.

3. Da die zur Resonanzfrequenz gehörige optische Wellenlänge nicht mehr klein ist gegenüber den Kerndimensionen (Schallgeschwindigkeit $\approx$ 0,3 Lichtgeschwindigkeit), sind die Oszillatorstärken der höheren Multipolschwingungen nicht mehr notwendig klein gegen die der Dipolschwingungen. Man könnte deshalb evtl. auch bei noch höheren Gammaenergien weitere Resonanzen erwarten. Die relative Lage der Multipol- und Oberschwingungen ist von Lord Rayleigh [3] berechnet, sie ist in Abb. 2 aufgetragen.

In Abb. 1 ist über der Dipolfrequenz die theoretische Quadrupolfrequenz in Abhängigkeit von A aufgetragen. Der bisher einzige experimentelle Befund [4] einer zweiten Resonanzstelle beim Zn^{64} liegt überraschend gut auf der theoretischen Kurve.

Zur Berechnung der Oszillatorstärken (Wirkungsquerschnitte) sind leider umfangreiche numerische Rechnungen erforderlich [5], da die Phasenunterschiede des anregenden Feldes an verschiedenen Stellen des Kerns berücksichtigt werden müssen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammen-

Multipolordnung	$\frac{\sigma_{res}}{4\pi\lambda^2_{res}}$
Dipol	1
Quadrupol	0,21
Oktupol	0,025
2^1-Pol	0,005
Dipol, Oberschwingung	0,15

Tab. 1.

gefaßt. Darin ist $\sigma_{res}/4\pi\lambda^2_{res}$ für die verschiedenen Multipolordnungen in den Einheiten angegeben, in welchen die Dipol-Grundschwingung den Wert 1 hat.

Eine ausführliche Darstellung erscheint a. a. O. [5].

Wir danken den Kollegen am Heidelberger Institut f. theoret. Physik für anregende Diskussionen.

[3] Lord Rayleigh, Theory of Sound, 2nd ed. Chapt. 17.

[4] K. Strauch, Physic. Rev. **79**, 241 [1950].

[5] M. Danos u. H. Steinwedel, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. (im Druck).

Resonanzen bei (γ; n)-Prozessen

Von Michael Danos

Institut f. theoret. Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 218—219 [1951]; eingeg. am 22. März 1951)

Die von McDaniel, Walker und Stearns [1] gefundene Z-Abhängigkeit der Neutronenausbeute von (γ; n)-Reaktionen mit der Li-Gammastrahlung steht in bestem Einklang mit der Auffassung des Resonanzcharakters des (γ; n)-Prozesses, wie sie durch Baldwin und Klaiber [2] zuerst experimentell nachgewiesen und von Bohr [3], Goldhaber und Teller [4], und von Jensen, Jensen und Steinwedel [5] theoretisch gedeutet wurde, als Kollektivbewegung aller Protonen gegen alle Neutronen im Kern.

Da die Li-Gammastrahlung aus zwei Komponenten mit 17,6 bzw. 14,8 MeV im Intensitätsverhältnis 2 : 1 besteht, läßt sich aus dem sehr flachen Maximum im Verlauf der empirischen Ausbeutekurve (vgl. Abb. 1) zwischen Sn und Pb entnehmen, daß:

1. die mittelschweren Kerne ihre Resonanzstelle bei der härteren, die schweren Kerne bei der weicheren Komponente der Li-Strahlung haben müssen, und daß 2. die Dämpfungsbreite Γ der Resonanzlinie groß sein muß.

Mit der Z-Abhängigkeit der theoretischen Resonanzfrequenz [5, 6], die so normiert wurde, daß in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für Ta [7] $\hbar\omega_0 \cong$ 15 MeV ist, und bei einer von Z unabhängigen Dämpfungsbreite Γ, wie es die Theorie [5] fordert, ergibt sich mit $\hbar\Gamma$ = 5 MeV die aus der Abb. 1 ersichtliche beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Mit $\hbar\Gamma$ = 4 bzw. 6 MeV ist die Übereinstimmung nicht wesentlich schlechter, eine noch kleinere bzw. größere Breite ist jedoch kaum mit den empirischen Daten verträglich [8].

[1] B. D. McDaniel, R. L. Walker u. B. M. Stearns, Physic. Rev. **80**, 807 [1950].

[2] C. G. Baldwin u. G. S. Klaiber, Physic. Rev. **71**, 3 [1947], wegen weiterer Literatur vgl. [5].

[3] N. Bohr, Nature [London] **141**, 326, 1096 [1938].

[4] M. Goldhaber u. E. Teller, Physic. Rev. **74**, 1046 [1948].

[5] H. Steinwedel, P. Jensen u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 343 [1950]; Physic. Rev. **79**, 1019 [1950]; Z. Naturforschg. **5a**, 413 [1950].

[6] M. Danos u. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 217 [1951], und S.-B. Heidelberger Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. (im Druck).

[7] J. McElhinney et al., Physic. Rev. **75**, 542 [1949].

[8] B. C. Diven u. G. M. Almy, Physic. Rev. **80**, 407 [1950], geben ebenfalls eine Breite $\hbar\Gamma \approx$ 5 MeV an.

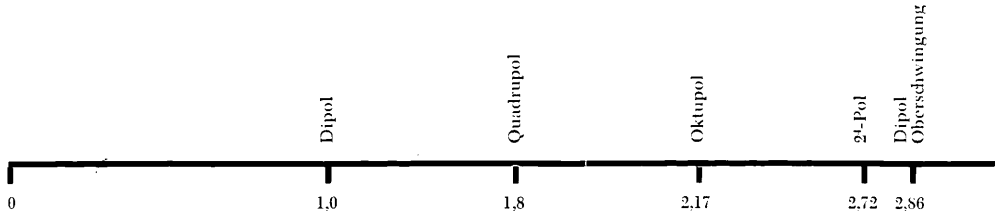


Abb. 2. Höhere Resonanzfrequenzen relativ zur Dipolresonanz.

Schallgeschwindigkeit [vgl. [1], Gl. (12)] um einen universellen Faktor 1,3 korrigiert, so daß für Ta die theoretische Eigenfrequenz mit dem experimentellen Wert $\hbar\omega_0$ 15 MeV zusammenfällt.

3. Da die zur Resonanzfrequenz gehörige optische Wellenlänge nicht mehr klein ist gegenüber den Kerndimensionen (Schallgeschwindigkeit $\approx$ 0,3 Lichtgeschwindigkeit), sind die Oszillatorstärken der höheren Multipolschwingungen nicht mehr notwendig klein gegen die der Dipolschwingungen. Man könnte deshalb evtl. auch bei noch höheren Gammaenergien weitere Resonanzen erwarten. Die relative Lage der Multipol- und Oberschwingungen ist von Lord Rayleigh[3] berechnet, sie ist in Abb. 2 aufgetragen.

In Abb. 1 ist über der Dipolfrequenz die theoretische Quadrupolfrequenz in Abhängigkeit von A aufgetragen. Der bisher einzige experimentelle Befund[4] einer zweiten Resonanzstelle beim Zn^{64} liegt überraschend gut auf der theoretischen Kurve.

Zur Berechnung der Oszillatorstärken (Wirkungsquerschnitte) sind leider umfangreiche numerische Rechnungen erforderlich[5], da die Phasenunterschiede des anregenden Feldes an verschiedenen Stellen des Kerns berücksichtigt werden müssen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammen-

Multipolordnung	$\frac{\sigma_{res}}{4\pi\lambda^2_{res}}$
Dipol	1
Quadrupol	0,21
Oktupol	0,025
2^4-Pol	0,005
Dipol, Oberschwingung	0,15

Tab. 1.

gefaßt. Darin ist $\sigma_{res}/4\pi\lambda^2_{res}$ für die verschiedenen Multipolordnungen in den Einheiten angegeben, in welchen die Dipol-Grundschwingung den Wert 1 hat.

Eine ausführliche Darstellung erscheint a. a. O.[5].

Wir danken den Kollegen am Heidelberger Institut f. theoret. Physik für anregende Diskussionen.

[3] Lord Rayleigh, Theory of Sound, 2nd ed. Chapt. 17.

[4] K. Strauch, Physic. Rev. **79**, 241 [1950].

[5] M. Danos u. H. Steinwedel, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. (im Druck).

Resonanzen bei (γ; n)-Prozessen

Von Michael Danos

Institut f. theoret. Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 218—219 [1951]; eingeg. am 22. März 1951)

Die von McDaniel, Walker und Stearns[1] gefundene Z-Abhängigkeit der Neutronenausbeute von (γ; n)-Reaktionen mit der Li-Gammastrahlung steht in bestem Einklang mit der Auffassung des Resonanzcharakters des (γ; n)-Prozesses, wie sie durch Baldwin und Klaiber[2] zuerst experimentell nachgewiesen und von Bohr[3], Goldhaber und Teller[4], und von Jensen, Jensen und Steinwedel[5] theoretisch gedeutet wurde, als Kollektivbewegung aller Protonen gegen alle Neutronen im Kern.

Da die Li-Gammastrahlung aus zwei Komponenten mit 17,6 bzw. 14,8 MeV im Intensitätsverhältnis 2 : 1 besteht, läßt sich aus dem sehr flachen Maximum im Verlauf der empirischen Ausbeutekurve (vgl. Abb. 1) zwischen Sn und Pb entnehmen, daß:

1. die mittelschweren Kerne ihre Resonanzstelle bei der härteren, die schweren Kerne bei der weicheren Komponente der Li-Strahlung haben müssen, und daß 2. die Dämpfungsbreite Γ der Resonanzlinie groß sein muß.

Mit der Z-Abhängigkeit der theoretischen Resonanzfrequenz[5, 6], die so normiert wurde, daß in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für Ta[7] $\hbar\omega_0 \cong$ 15 MeV ist, und bei einer von Z unabhängigen Dämpfungsbreite Γ, wie es die Theorie[5] fordert, ergibt sich mit $\hbar\Gamma$ = 5 MeV die aus der Abb. 1 ersichtliche beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Mit $\hbar\Gamma$ = 4 bzw. 6 MeV ist die Übereinstimmung nicht wesentlich schlechter, eine noch kleinere bzw. größere Breite ist jedoch kaum mit den empirischen Daten verträglich[8].

[1] B. D. McDaniel, R. L. Walker u. B. M. Stearns, Physic. Rev. **80**, 807 [1950].

[2] C. G. Baldwin u. G. S. Klaiber, Physic. Rev. **71**, 3 [1947], wegen weiterer Literatur vgl. [5].

[3] N. Bohr, Nature [London] **141**, 326, 1096 [1938].

[4] M. Goldhaber u. E. Teller, Physic. Rev. **74**, 1046 [1948].

[5] H. Steinwedel, P. Jensen u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **5a**, 343 [1950]; Physic. Rev. **79**, 1019 [1950]; Z. Naturforschg. **5a**, 413 [1950].

[6] M. Danos u. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 217 [1951], und S.-B. Heidelberger Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. (im Druck).

[7] J. McElhinney et al., Physic. Rev. **75**, 542 [1949].

[8] B. C. Diven u. G. M. Almy, Physic. Rev. **80**, 407 [1950], geben ebenfalls eine Breite $\hbar\Gamma \approx$ 5 MeV an.

Die $(\gamma;n)$-Querschnitte sind relativ zum Cu angegeben. Daß beide Flügel der Ausbeutekurve trotz des Intensitätsverhältnisses 2 : 1 der beiden Gammalinien doch etwa gleich hoch liegen, folgt aus der A-Proportionalität des theoretischen Wirkungsquerschnittes [5], die für die schweren Elemente die geringere Intensität ihrer Resonanzfrequenz kompensiert. Die Fluktuationen der experimentellen Werte um die theoretische Kurve bedeuten, daß das liquid-drop-model die strukturellen Besonderheiten der einzelnen Kerne nicht wiedergibt, insbesondere nicht die von Kern zu Kern verschiedenen relativen Anteile der $(\gamma;n)$- und $(\gamma;2n)$-Prozesse (die experimentellen Werte sind Neutronen pro Gammaquant und Atomkern!); auch der von McDaniel et al.[1] angegebene Wert für Uran

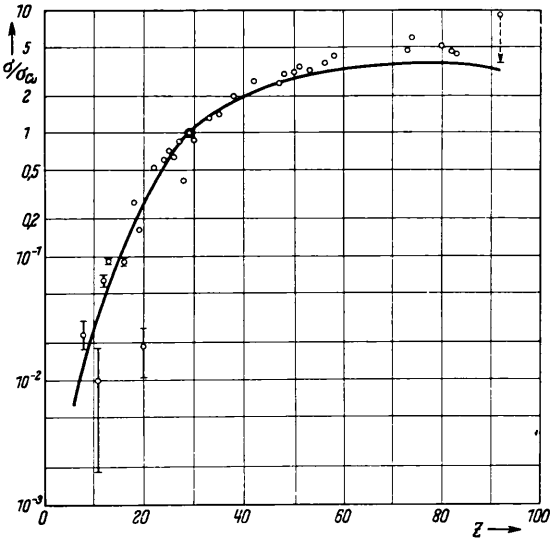


Abb. 1. Experimentelle Wirkungsquerschnitte für (γ,n)-Prozesse, relativ zu Kupfer. Ausgezogene Kurve: theoretisch mit Dämpfungsbreite $\hbar\Gamma = 5$ MeV.

liegt auf der theoretischen Kurve, wenn er durch 2,5 (= Zahl der Neutronen pro fission) dividiert wird, wie in der Abbildung angedeutet.

Der Absolutwert des Querschnittes von Cu wurde von McDaniel et al. zu $\sigma = 5{,}5 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{cm}^2$ angegeben, er stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Bothe-Gentnerschen Wert [9] $\sigma = 5 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{cm}^2$ überein. Theoretisch würde sich aus Gl. (19) in [5] mit $\hbar\Gamma = 5$ MeV ein nur halb so großer Wert ergeben. Nach folgender Überlegung ergibt sich jedoch auch im Absolutwert eine befriedigende Übereinstimmung:

In [5] und [6] wurde die Kerndipolschwingung als aktuelle Bewegung der Protonen gegen die Neutronen behandelt. De facto brauchen bei der Dipolschwingung die Protonen und Neutronen jedoch nur den geladenen Anteil des „Mesonischen Feldes", das die Protonen umgibt, auszutauschen. Faßt man die Ruhmasse der Nukleonen als Mesonische Feldenergie auf, so bleiben die Überlegungen von [5] und [6] unverändert, nur muß an Stelle der Nukleonenmasse M eine kleinere „effektive Masse" M^* angesetzt werden, z. B. lautet in [5] die Gl. (12) für die „Schallgeschwindigkeit" jetzt $u^2 = (ZN/A^2)\,8K/M^*$. Wählt man den plausiblen Wert $M^* \approx M/2$, so ergibt sich sowohl quantitative Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Resonanzfrequenzen, als auch ein mit dem experimentellen vergleichbarer theoretischer Absolutwert des Wirkungsquerschnitts, wenn man nur konsequenterweise in [5] Gl. (19) ebenfalls M durch M^* ersetzt.

Eine ausführliche Diskussion erscheint a. a. O. [6].

Den Herren J. H. D. Jensen und H. Steinwedel danke ich herzlich für anregende Diskussionen.

[9] W. Bothe u. W. Gentner, Z. Physik **106**, 236 [1937].

Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter

Von W. Heywang
Aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.-G.

(Z. Naturforschg. **6a**, 219—220 [1951]; eingeg. am 6. April 1951)

Zur Berechnung der wirksamen Feldstärke in einem beliebigen Aufpunkt A teilt man bekanntlich das Dielektrikum durch eine Kugel mit A als Zentrum in einen Außenraum, dessen Feldwirkung nach der Kontinuumstheorie behandelt werden darf, und in einen Innenraum, in dem der Diskontinuität der Materie Rechnung zu tragen ist. Dieser zweite Feldanteil nimmt die Form

$$\begin{aligned}\mathfrak{F} &= -\operatorname{grad}_a \sum_k \sum_i \mathfrak{p}_k \operatorname{grad}_q \frac{1}{r_{ik}} \\ &= \operatorname{grad}_a \left(\operatorname{grad}_a \sum_k \mathfrak{p}_k \sum_i \frac{1}{r_{ik}} \right),\end{aligned} \tag{1}$$

an, wenn die Summe nach gleichwertigen Dipolen $\mathfrak{p}_k$ geordnet ist. Sind diese kubisch symmetrisch um A verteilt, so verschwindet $\mathfrak{F}$ [1], also z. B. an den Gitterpunkten eines einfachen kubischen Gitters, nicht aber im ganzen Bereich der an den Gitterpunkten liegenden Teilchen [2]. Nichtsdestoweniger ist das durch $\mathfrak{F}$ induzierte Gesamtdipolmoment $\mathfrak{p}$ eines Teilchens O, wenn es kubisch symmetrisch von Dipolen umgeben ist und seine Mikrosuszeptibilität $\varkappa$ kubische Symmetrie aufweist:

$$\begin{aligned}\mathfrak{p} &= \int \varkappa\, \mathfrak{F}\, \mathrm{d}\tau_a \\ &= \sum_k \int \varkappa \operatorname{grad}_a \left(\operatorname{grad}_a \mathfrak{p}_k \sum_i \frac{1}{r_{ik}} \right) \mathrm{d}\tau_a .\end{aligned} \tag{2}$$

Bei der Integration über das gesamte Teilchen verschwinden alle Terme mit gemischter Differentiation, da sowohl $\varkappa$ als auch $\sum_i \frac{1}{r_{ik}}$ gerade Funktionen sind. Damit wird

$$p_x = \sum_k p_{kx} \int \varkappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_i \frac{1}{r_{ik}}\, \mathrm{d}\tau_a = 0 \tag{3}$$

[1] H. A. Lorentz, Theory of Electrons, Leipzig 1909.
[2] Statt des Teilchens kann auch eine Teilchengruppe betrachtet werden.

Die $(\gamma;n)$-Querschnitte sind relativ zum Cu angegeben. Daß beide Flügel der Ausbeutekurve trotz des Intensitätsverhältnisses 2 : 1 der beiden Gammalinien doch etwa gleich hoch liegen, folgt aus der A-Proportionalität des theoretischen Wirkungsquerschnittes [5], die für die schweren Elemente die geringere Intensität ihrer Resonanzfrequenz kompensiert. Die Fluktuationen der experimentellen Werte um die theoretische Kurve bedeuten, daß das liquid-drop-model die strukturellen Besonderheiten der einzelnen Kerne nicht wiedergibt, insbesondere nicht die von Kern zu Kern verschiedenen relativen Anteile der $(\gamma;n)$- und $(\gamma;2n)$-Prozesse (die experimentellen Werte sind Neutronen pro Gammaquant und Atomkern!); auch der von McDaniel et al.[1] angegebene Wert für Uran

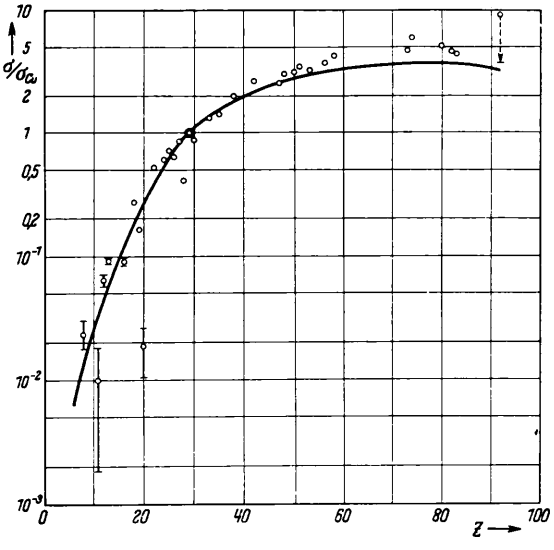


Abb. 1. Experimentelle Wirkungsquerschnitte für (γ,n)-Prozesse, relativ zu Kupfer. Ausgezogene Kurve: theoretisch mit Dämpfungsbreite $\hbar\Gamma = 5$ MeV.

liegt auf der theoretischen Kurve, wenn er durch 2,5 (= Zahl der Neutronen pro fission) dividiert wird, wie in der Abbildung angedeutet.

Der Absolutwert des Querschnittes von Cu wurde von McDaniel et al. zu $\sigma = 5{,}5 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{cm}^2$ angegeben, er stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Bothe-Gentnerschen Wert [9] $\sigma = 5 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{cm}^2$ überein. Theoretisch würde sich aus Gl. (19) in [5] mit $\hbar\Gamma = 5$ MeV ein nur halb so großer Wert ergeben. Nach folgender Überlegung ergibt sich jedoch auch im Absolutwert eine befriedigende Übereinstimmung:

In [5] und [6] wurde die Kerndipolschwingung als aktuelle Bewegung der Protonen gegen die Neutronen behandelt. De facto brauchen bei der Dipolschwingung die Protonen und Neutronen jedoch nur den geladenen Anteil des „Mesonischen Feldes", das die Protonen umgibt, auszutauschen. Faßt man die Ruhmasse der Nukleonen als Mesonische Feldenergie auf, so bleiben die Überlegungen von [5] und [6] unverändert, nur muß an Stelle der Nukleonenmasse M eine kleinere „effektive Masse" M^* angesetzt werden, z. B. lautet in [5] die Gl. (12) für die „Schallgeschwindigkeit" jetzt $u^2 = (ZN/A^2)\,8K/M^*$. Wählt man den plausiblen Wert $M^* \approx M/2$, so ergibt sich sowohl quantitative Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Resonanzfrequenzen, als auch ein mit dem experimentellen vergleichbarer theoretischer Absolutwert des Wirkungsquerschnitts, wenn man nur konsequenterweise in [5] Gl. (19) ebenfalls M durch M^* ersetzt.

Eine ausführliche Diskussion erscheint a. a. O. [6].

Den Herren J. H. D. Jensen und H. Steinwedel danke ich herzlich für anregende Diskussionen.

[9] W. Bothe u. W. Gentner, Z. Physik **106**, 236 [1937].

Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter

Von W. Heywang
Aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.-G.

(Z. Naturforschg. **6a**, 219—220 [1951]; eingeg. am 6. April 1951)

Zur Berechnung der wirksamen Feldstärke in einem beliebigen Aufpunkt A teilt man bekanntlich das Dielektrikum durch eine Kugel mit A als Zentrum in einen Außenraum, dessen Feldwirkung nach der Kontinuumstheorie behandelt werden darf, und in einen Innenraum, in dem der Diskontinuität der Materie Rechnung zu tragen ist. Dieser zweite Feldanteil nimmt die Form

$$\begin{aligned}\mathfrak{F} &= -\operatorname{grad}_a \sum_k \sum_i \mathfrak{p}_k \operatorname{grad}_q \frac{1}{r_{ik}} \\ &= \operatorname{grad}_a \left(\operatorname{grad}_a \sum_k \mathfrak{p}_k \sum_i \frac{1}{r_{ik}} \right),\end{aligned} \tag{1}$$

an, wenn die Summe nach gleichwertigen Dipolen $\mathfrak{p}_k$ geordnet ist. Sind diese kubisch symmetrisch um A verteilt, so verschwindet $\mathfrak{F}$ [1], also z. B. an den Gitterpunkten eines einfachen kubischen Gitters, nicht aber im ganzen Bereich der an den Gitterpunkten liegenden Teilchen [2]. Nichtsdestoweniger ist das durch $\mathfrak{F}$ induzierte Gesamtdipolmoment $\mathfrak{p}$ eines Teilchens O, wenn es kubisch symmetrisch von Dipolen umgeben ist und seine Mikrosuszeptibilität $\varkappa$ kubische Symmetrie aufweist:

$$\begin{aligned}\mathfrak{p} &= \int \varkappa\, \mathfrak{F}\, \mathrm{d}\tau_a \\ &= \sum_k \int \varkappa \operatorname{grad}_a \left(\operatorname{grad}_a \mathfrak{p}_k \sum_i \frac{1}{r_{ik}} \right) \mathrm{d}\tau_a .\end{aligned} \tag{2}$$

Bei der Integration über das gesamte Teilchen verschwinden alle Terme mit gemischter Differentiation, da sowohl $\varkappa$ als auch $\sum_i \frac{1}{r_{ik}}$ gerade Funktionen sind. Damit wird

$$p_x = \sum_k p_{kx} \int \varkappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_i \frac{1}{r_{ik}}\, \mathrm{d}\tau_a = 0 \tag{3}$$

[1] H. A. Lorentz, Theory of Electrons, Leipzig 1909.
[2] Statt des Teilchens kann auch eine Teilchengruppe betrachtet werden.

wegen

$$\int \varkappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum \mathrm{d}r_a = \int \varkappa \frac{\partial^2}{\partial y^2} \sum \mathrm{d}r_a = \int \varkappa \frac{\partial^2}{\partial z^2} \sum \mathrm{d}r_a = \frac{1}{3} \int \varkappa \, \Delta \sum \mathrm{d}r_a = 0 . \tag{4}$$

Nicht berücksichtigt sind bei dieser Ableitung die innerhalb des Teilchens selbst auftretenden Kraftwirkungen. Doch kann man auch diese — soweit es sich um elektrostatische handelt — leicht in obige Rechnung mit einbeziehen, wenn man die Summation im Innenraum der Kugel in eine Integration umwandelt und jeweils nur ein Volumenelement um den Aufpunkt ausspart. Das Ergebnis der Rechnung wird hierdurch nicht beeinflußt.

Dies steht in scheinbarem Widerspruch zu Slaters Arbeit „The Lorentz-Correction in Barium Titanate“ [3]. Doch läßt die das Problem beschreibende Integralgleichung

$$\mathfrak{p} = \varkappa \, \mathrm{grad}_a \left(\mathrm{grad}_a \int \frac{\mathfrak{p}}{r} \, \mathrm{d}r_q \right) \tag{5}$$

keineswegs einen allgemeinen Schluß aus einer kubisch symmetrischen Verteilung der Mikrosuszeptibilität $\varkappa$ auf eine kubisch symmetrische Verteilung der Dipole zu. Man erhält ja beim Übergang zu punktförmigen Ionen im Perowskitgitter aus (5) das Slatersche Gleichungssystem. Trotzdem kann man entsprechend dem vorher Gesagten auch im Perowskitgitter mit dem klassischen Lorentz-Faktor $1/3\,\varepsilon_0$ rechnen, wenn man die zusätzlichen Dipolfelder, auch wenn sie über mehr als eine Zelle hinausgreifen, in die inneren Kräfte einbezieht und eine effektive Gesamtpolarisierbarkeit α der Zelle einführt [4].

$$\alpha = \alpha_{\mathrm{Ti}} + \alpha_{\mathrm{Ba}} + 3\,\alpha_{\mathrm{O}} + \alpha_0 \frac{[q\,\alpha_{\mathrm{Ti}} + p\,(\alpha_{\mathrm{O}} - \alpha_{\mathrm{Ba}})]^2 - 2\,q^2\,\alpha_{\mathrm{O}}\,\alpha_{\mathrm{Ti}}}{\frac{2}{3}\,v\,\varepsilon_0 (v\,\varepsilon_0 - p\,\alpha_{\mathrm{O}}) - \alpha_{\mathrm{O}} \left(q^2\,\alpha_{\mathrm{Ti}} + p^2\,\alpha_{\mathrm{Ba}} + \frac{p^2}{3}\,\alpha_{\mathrm{O}} \right)} . \tag{6}$$

[5]

Auf diese Weise ergibt sich ein verhältnismäßig einfacher Ausdruck, in dem neben der primitiv zu erwartenden Summe $\alpha_{\mathrm{Ti}} + \alpha_{\mathrm{Ba}} + 3\,\alpha_{\mathrm{O}}$ der Bruch als wesentliche Korrektion erscheint. Die von Slater erwähnten Sonderfälle $\alpha_{\mathrm{O}} = 0$ und $\alpha_{\mathrm{Ti}} = 0$, $\alpha_{\mathrm{Ba}} = \alpha_{\mathrm{O}}$, bei denen die gewöhnliche Lorentz-Korrektion anzuwenden ist, lassen sich ohne weiteres ablesen.

Käme der Bruch in (6) allgemein in Fortfall, so ergäbe sich beim Ersatz der Ionen durch Metallkügelchen

$$\alpha = 3\,\varepsilon_0\,v', \tag{7}$$

wobei v' das metallisch erfüllte Volumen darstellt. Die dem Curie-Punkt entsprechenden Unendlichkeitsstelle von

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{2\,\alpha}{3\,\varepsilon_0\,v}}{1 - \frac{\alpha}{3\,\varepsilon_0\,v}} \tag{8}$$

wäre also ohne Berücksichtigung der Slaterschen Lorentz-Korrektion nur schwer zu verstehen.

[3] Slater, Physic. Rev. **78**, 748 [1950].

[4] Slater zeigt, daß kein effektiver Lorentz-Faktor alle Erscheinungen beschreiben kann, doch ist dies bei gleichzeitiger Einführung einer effektiven Polarisierbarkeit der Gesamtzelle nach (6) durchaus möglich.

[5] $p = 0{,}690$ und $q = 2{,}394$ sind die bei Slater eingeführten Korrekturen zum Lorentz-Faktor, v das Volumen der Elementarzelle.

Dichte und Molvolumen von schwerem Wasser zwischen 20° und 100° C

Von R. Schrader und K. Wirtz

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 220—221 [1951]; eingeg. am 12. März 1951)

Genauere Bestimmungen der Dichte von schwerem Wasser bei höherer Temperatur wurden von Chang und Tung [1] sowie von Wirtz [2] ausgeführt. Da die Ergebnisse nicht genau übereinstimmten, die von Wirtz außerdem nur bis 50° C reichten, haben wir die Messungen wiederholt und bis 100° C ausgedehnt. Die Methode wurde früher beschrieben [2]. Es standen einige 100 cm³ mit H_2O verunreinigtes schweres Wasser zur Verfügung, aus denen durch elektrolytische Anreicherung 8 Proben mit Konzentrationen zwischen 98,46 und 99,61 Molprozenten D_2O erhalten wurden. Das Volumen (~ 10 cm³) des Quarzpyknometers in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch Auswiegen mit normalem Wasser genau bestimmt. Es ergab sich für das verwendete Quarzglas der lineare Ausdehnungskoeffizient $5 \cdot 10^{-7}$ Grad^{-1}. Zur Vermeidung von Dampfblasen wurde die Dichte bei hohen Temperaturen in Erweiterung des früheren Verfahrens unter erhöhtem Druck gemessen. Zur Umrechnung auf Atmosphärendruck wurde mit der Kompressibilität $\varkappa = 40 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1} korrigiert, die aus Bridgemans Messungen folgt [3]. Die Temperatur wurde mit Quecksilberthermometern mit 0,1° C-Teilung gemessen, die bei der PTA in Braunschweig geeicht waren. Sie gestatteten eine Schätzung der 0,01°. Der absolute Fehler der Temperaturmessung dürfte ± 0,05° nicht überstiegen haben.

Es wurde für alle 8 Proben zwischen 20° und 100° C in Abständen von 5° das sog. *Dichteverhältnis*

$$S_T^T = \varrho^T / \varrho_{\mathrm{H_2O}}^T \tag{1}$$

bestimmt, d. i. der Quotient der Dichte ϱ^T in der Einheit [g/ml] der Probe bei der Temperatur T und der Dichte $\varrho_{\mathrm{H_2O}}^T$ des normalen Wassers bei derselben Temperatur. S_T^T ändert sich mit der Temperatur nur relativ langsam, so daß für seine Bestimmung keine extremen Anforderungen an die absolute Messung der Temperatur gestellt

[1] T. L. Chang u. J. Y. Chien, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1709 [1941]; T. L. Chang u. L. H. Tung, Chin. J. Physics **7**, 230 [1949].

[2] K. Wirtz, Naturwiss. **30**, 330 [1942]; Physik. Z. **43**, 465 [1942].

[3] P. W. Bridgeman, J. chem. Physics **3**, 597 [1935].

Kapitel. Das zweite Kapitel erläutert die Erscheinungsformen der Kraftwirkungen elektrischer und magnetischer Felder auf Materie, das dritte bringt die danach aufzubauenden Wandler, z. B. den piezoelektrischen und den dielektrischen Wandler, den elektromagnetischen und den magnetostriktiven Wandler, aber auch andere bislang kaum zur Anwendung gekommene Formen. Das vierte Kapitel gibt eine kurze Erläuterung einer dem Buche beigegebenen und herausnehmbaren Tabelle mit einer systematischen Übersicht aller Wandler und ihrer in den nachfolgenden Kapiteln noch näher erläuterten Eigenschaften. Das 5. und 6. Kapitel behandeln die Differentialgleichungen sowie die elektrischen und akustischen Impedanzen der Wandler. Das nächste Kapitel behandelt die Abstrahlung des Schalls, das achte den Wirkungsgrad eines Wandlers als Schallsender, und das neunte seine Empfindlichkeit als Schallempfänger. In weiteren nur kurzen Kapiteln folgen Breitbandwandler, elektromechanische Kopplungen und die Umwandlung mit elektrischen Widerständen. Ein Verzeichnis des wichtigsten Schrifttums beschließt das übersichtlich aufgebaute Büchlein. Es beschränkt sich auf die Elektroakustik im engeren Sinne, also auf das Frequenzgebiet des Hörschalls. Der Referent möchte den Wunsch aussprechen, daß eine ähnliche zusammenfassende Darstellung auch für das Gebiet des Ultraschalls gegeben werden möge.

W. Schaaffs, Berlin.

Jahresbericht der Deutschen Mathematiker Vereinigung. Von H. Brandt u. E. Kamke. 54. Band, Heft I. Verlag für Wissenschaft und Fachbuch, Bielefeld 1950. 72 S. mit 3 Abb., Preis für Mitglieder der DMV: DM 8.50, für Nichtmitglieder DM 12.75.

Auch die Deutsche Mathematiker Vereinigung, die seit 60 Jahren besteht und wesentliche Erfolge in der Förderung von Forschung, Lehre und Vertretung ihres Fachs aufweisen darf, hat ihren Jahresbericht nach einer fast siebenjährigen Lücke wieder herausbringen können. Es ist geplant, diese Zeitschrift in der nächsten Zukunft besonders auf kürzere, zusammenfassende Berichte einzustellen, welche die jüngsten Entwicklungen der Mathematik den Fachgenossen übersichtlich nahebringen. Der Jahresbericht wird so seine eigene Note im mathematischen Zeitschriftenwesen bewahren.

Egon Ullrich, Gießen.

Berichtigung

Zu I. Bredt, Wasserstoff bei hohen Temperaturen, Bd. **6a**, 103 [1951].

S. 111, Gl. (10a), in der Potenz lies:

$$„p_0 \Big/ \frac{5}{2} p_0 + p_{H_2}“ \quad \text{anstatt:} \quad „p_0 \, \frac{5}{2} \, p_0 + p_{H_2}“.$$

ARNOLD SOMMERFELD

Geh. Hofrat, Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. sc. e. h., Dr.-Ing. e. h.,
o. ö. Professor für Theoretische Physik an der Universität München

ist am 26. April 1951 im 83. Lebensjahr an den Folgen eines Verkehrsunfalles gestorben. Der große Meister der theoretischen Physik hat unserer Zeitschrift den Namen gegeben und hat sie bis zu seinem Tode tatkräftig und warmherzig unterstützt. Dafür werden wir ihm für immer dankbar sein und versuchen, das Vertrauen, das er der Zeitschrift geschenkt und erworben hat, auch weiterhin zu rechtfertigen. Ein ausführlicher Nachruf wird noch erscheinen.

HERAUSGEBER UND REDAKTION DER
ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Die Streuung eines Teilchens an einer Potentialschwelle

Von H. KOPPE

Department of Physics, The University of British Columbia, Vancouver (Canada)

(Z. Naturforschg. **6a**, 229—233 [1951]; eingegangen am 17. Februar 1951)

Am Beispiel der Streuung eines Wellenpaketes an einer Potentialschwelle soll ein neues Verfahren zur Behandlung von Streuproblemen auseinandergesetzt werden. Durch eine Laplace-Transformation nach der Zeit wird das Problem auf die inhomogene zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zurückgeführt. Reflexions- und Durchlässigkeitskoeffizient können unmittelbar aus der zugehörigen Greenschen Funktion bestimmt werden.

In dieser Arbeit soll am einfachsten Streuproblem ein Verfahren ausprobiert werden, welches möglicherweise allgemein Vorteile gewähren kann. Bei den bekannten Methoden zur Behandlung von Streuprozessen läßt es sich nicht vermeiden, entweder der Physik oder der Mathematik einigen Zwang anzutun. So läßt sich z. B. der Durchgang durch eine Potentialschwelle behandeln, indem man eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung sucht, die sich asymptotisch wie eine ein- und rücklaufende resp. wie eine durchlaufende Welle benimmt. Das läßt sich mathematisch streng durchführen. Dafür muß man nachträglich das Resultat in einer Weise interpretieren, die zwar naheliegend, aber insofern etwas künstlich ist, als eine Eigenfunktion eines Einkörperproblems als Teilchenstrom aufgefaßt wird. Benutzt man dagegen das auf zeitabhängiger Störungsrechnung fußende Verfahren von Dirac, dann bekommt man alle die Schwierigkeiten, die durch formale Übertragung der für diskrete Eigenwerte entwickelten Störungsrechnung auf das kontinuierliche Spektrum entstehen.

Das hier dargelegte Verfahren schließt sich unmittelbar an die experimentelle Methodik an. Es wird angenommen, daß der Zustand $\psi_0(x)$ zur Zeit $t = 0$ bekannt ist, und daraus wird $\psi(x,t)$ für alle späteren t berechnet. Da ψ_0 einen quantenmechanischen Zustand beschreibt, muß es quadratintegrabel und normiert sein. Man kann also keine ebene Welle benutzen. Dafür treten aber in der folgenden Rechnung nur quadratintegrable Funktionen auf, und es konvergiert alles einwandfrei. ψ_0 ist nicht völlig willkürlich. Damit man ein vernünftiges Streuexperiment machen kann, muß man den Anfangszustand so wählen, daß das Teilchen annähernd bei einer im potentialfreien Raum gelegenen Stelle x_0 ist (die wir immer links von der Schwelle annehmen wollen) und eine annähernd bestimmte Geschwindigkeit k_0 hat, natürlich im Rahmen der Unbestimmtheitsrelationen. Dazu ist erforderlich, daß $|\psi_0(x)|^2$ ein einziges Maximum bei x_0 und $|\psi_0(k)|^2$ ein einziges Maximum bei k_0 hat. Dabei ist

$$\psi_0(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x)\, e^{ikx}\, dx \tag{1}$$

die Fourier-Transformierte von $\psi_0(x)$. Darüber hinaus wollen wir nichts über ψ_0 voraussetzen. Am Schluß werden wir allerdings zu Wellenpaketen mit einer sehr großen Ortsunbestimmtheit und demgemäß einem sehr scharf bestimmten Impuls übergehen. Das entspricht der Sachlage: Da die Reflexionswahrscheinlichkeit von der Geschwindigkeit abhängt, wird man versuchen, diese möglichst genau zu definieren. Über den Ort des Teilchens braucht dagegen nur wenig bekannt zu sein, da es sich hier nur um die qualitative Entscheidung zwischen „sehr weit links" oder „sehr weit rechts" handelt.

1. Berechnung von $\psi(x,t)$

Wir lassen alle Konstanten weg und schreiben die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$i\,\frac{\partial\psi}{\partial t} = H[\psi] = -\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x)\,\psi\,. \tag{2}$$

Von $V(x)$ soll vorausgesetzt werden, daß es beiderseits nach konstanten Werten strebt, die nicht gleich zu sein brauchen. (2) ist zu lösen unter der Anfangsbedingung $\psi(x,0) = \psi_0(x)$. Es sei

$$u(x,s) = \int_0^{\infty} \psi(x,t)\, e^{-st}\, dt\,; \tag{3}$$

die Laplace-Transformierte von $\psi(x,t)$. Eine einfache Rechnung ergibt, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u(x,s)|^2\, dx \leq \frac{1}{|\mathfrak{Re}\, s|^2}\,.$$

Das zeigt, daß $u(x,s)$ in der Halbebene $\Re e\, s > 0$ quadratintegrabel, aber im Gegensatz zu ψ_0 und $\psi(x,t)$ nicht normiert ist. Multiplikation der Gl. (2) mit e^{-st} und Integration über t von 0 bis ∞ ergibt:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + (i\,s - V(x))\,u = i\,\psi_0(x). \tag{4}$$

Damit ist das Problem im wesentlichen wieder auf die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zurückgeführt; jedoch mit zwei Besonderheiten: Erstens müßte man $is = E$ setzen. Wegen $\Re e\, s > 0$ bedeutet das, daß man die Lösung von (4) nur für „Energien" mit positivem Imaginärteil zu kennen braucht. Zweitens ist die Gleichung inhomogen. Da die homogene Gleichung in der Halbebene $\Re e\, s > 0$ keine Eigenwerte hat, ist die Lösung der inhomogenen Gleichung eindeutig. Sie läßt sich durch die zugehörige Greensche Funktion darstellen in der Form

$$u(x,s) = i \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, x'; s)\,\psi_0(x')\,dx'. \tag{5}$$

Dabei ist $G(x,x';s)$ als Funktion von x diejenige Lösung der homogenen Gl. (4), die der Bedingung

$$\left(\frac{dG(x,x';s)}{dx}\right)_{x=x'-0} - \left(\frac{dG(x,x';s)}{dx}\right)_{x=x'+0} = 1 \tag{6}$$

genügt und quadratintegrabel ist. Die endgültige Lösung erhält man dann durch Laplace-Umkehr:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{st}\,ds \int_{-\infty}^{+\infty} G(x,x';s)\,\psi_0(x')\,dx'. \tag{7}$$

2. Die Greensche Funktion

Wir betrachten zunächst den Fall $V(x) = 0$. Dann ist $G(x,x';s)$ gegeben durch

$$V(x) = 0: \quad G(x, x'; s) = \frac{1}{2\varkappa}\, e^{-\varkappa|x-x'|}, \tag{8}$$

$$\varkappa = \sqrt{-i\,s}; \quad \Re e\,\varkappa > 0. \tag{9}$$

Durch die Bedingung (9) ist $\varkappa$ in der ganzen s-Ebene mit Ausnahme der negativ-imaginären Achse erklärt, und das gleiche gilt für G. Es ist übrigens nützlich, zwischen $G(;s)$ und der analytischen Funktion $\mathfrak{G}(;s)$ zu unterscheiden, die man erhält, wenn man in (8) $\sqrt{-i\,s}$ an Stelle von $\varkappa$ schreibt. $\mathfrak{G}$ hat bei $s = 0$ einen Verzweigungspunkt und ist immer zweideutig, während die Greensche Funktion entweder eindeutig ist oder nicht existiert.

Man kann aber folgendermaßen zu einer konventionellen Definition für G auch auf der negativ-imaginären s-Achse gelangen: Es wird später zweckmäßig sein, die s-Integration in (7) in die imaginäre s-Achse zu verlagern. In diesem Falle ist $\varkappa$ resp. G analytisch von rechts her fortzusetzen. Das ergibt an Stelle von (9) die erweiterte Bedingung

$$\varkappa = \sqrt{-i\,s}; \quad \Re e\,\varkappa > 0 \quad \text{oder} \quad \Re e\,\varkappa = 0, \quad \Im m\,\varkappa < 0. \tag{9a}$$

Man überzeugt sich leicht, daß das mit der „Ausstrahlungsbedingung" äquivalent ist.

Wir geben noch einige Beispiele Greenscher Funktionen für einfache Potentiale. $\varkappa$ hat darin immer die durch (9a) festgelegte Bedeutung.

$V(x) = 0$ für $x < 0$: $\quad V(x) = C$ für $x > 0$,

$$G(x, x'; s) = \frac{\mu - \varkappa}{2\varkappa(\mu + \varkappa)}\, e^{\varkappa(x+x')} + \frac{1}{2\varkappa}\, e^{-\varkappa|x-x'|} \quad (x' < 0;\, x < 0), \tag{10}$$

$$= \frac{1}{\varkappa + \mu}\, e^{\varkappa x' - \mu x} \quad (x' < 0 < x),$$

$$\mu = \sqrt{C - i\,s}.$$

Für das Vorzeichen von μ gelten die Regeln in (9a)

$V(x) = C\,\delta(x)$:

$$G(x, x'; s) = \frac{1}{2\varkappa}\, e^{-\varkappa|x-x'|} - \frac{C}{2\varkappa}\,\frac{1}{C - 2\varkappa}\, e^{\varkappa(x+x')} \quad (x' < 0;\, x < 0) \tag{11}$$

$$= -\frac{1}{C - 2\varkappa}\, e^{\varkappa(x-x')} \quad (x' < 0 < x).$$

$V(x) = C\,e^{-|x|}$:

$$G(x, x'; s) = -\frac{\pi}{2}\,\frac{J_{2\varkappa}J'_{-2\varkappa} + J'_{2\varkappa}J_{-2\varkappa}}{\sin 2\pi\varkappa \cdot J_{2\varkappa}J'_{2\varkappa}} \cdot J_{2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{x'/2})\,J_{2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{x/2}) + \pi\,\frac{1}{\sin 2\varkappa\pi}\, J_{-2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{x'/2})\,J_{2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{x/2}) \quad (x < x' < 0), \tag{12}$$

$$= -\frac{1}{2i\sqrt{C}\,J_{2\varkappa}J'_{2\varkappa}}\, J_{2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{x'/2})\,J_{2\varkappa}(2i\sqrt{C}\,e^{-x/2}) \quad (x' < 0 < x)$$

[J_n bedeutet $J_n(2i\sqrt{C})$].

Die zugehörigen analytischen Funktionen haben immer einen oder mehrere Verzweigungspunkte. Für das Deltapotential tritt ein Pol auf. Da C reell und $\Re\varkappa$ positiv ist, liegt dieser Pol aber nur dann im „Greenschen Zweig", wenn C positiv ist. Da die Pole der Greenschen Funktion den Eigenwerten entsprechen, ist das im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß das Deltapotential für positives C zu einem einzigen Eigenwert führt. Man beachte, daß bei (12) die Nullstellen von $\sin 2\pi\varkappa$ keine Pole von G sind, da für ganzzahlig reelles $2\varkappa$ auch der Faktor von $(\sin 2\pi\varkappa)^{-1}$ verschwindet.

3. Berechnung der Streuwahrscheinlichkeit

Wenn die Greensche Funktion ermittelt worden ist, dann kann man mittels (7) die Eigenfunktion $\psi(x,t)$ berechnen. Das wird im allgemeinen auf sehr umständliche Integrationen führen; außerdem müßte man sich auf einen bestimmten Ausdruck für $\psi_0(x)$ festlegen. Das soll aber gerade vermieden werden. Es müßte sich herausstellen, daß die Streuwahrscheinlichkeiten, zumindest für Wellenpakete mit sehr scharf bestimmtem Impuls, von ψ_0 unabhängig sind. Es muß deshalb möglich sein, diese Wahrscheinlichkeiten nach einem allgemeinen Prinzip bereits an der Greenschen Funktion abzulesen, und zwar an ihrem Verhalten für große $|x'|$ und $|x|$. Denn $\psi_0(x')$ sollte von vornherein nur für große negative Werte von x' wesentlich von Null verschieden sein, und ein analoges Verhalten muß $\psi(x,t)$ zeigen, wenn man t genügend groß wählt. Daß die letztere Bedingung notwendig ist, ist evident und gibt zugleich einen Fingerzeig für die weitere Rechnung. In der zeitlichen Entwicklung von $\psi(x,t)$ hat man drei Phasen zu unterscheiden: Zunächst wird $\psi(x,t)$ ein nach rechts laufendes, noch ungestreutes Wellenpaket darstellen; diese Phase ist uninteressant. Dann tritt das Wellenpaket in Wechselwirkung mit dem Streupotential, und $\psi(x,t)$ wird recht kompliziert sein. Schließlich wird $\psi(x,t)$ zwei getrennte, nach links und rechts weglaufende Wellenpakete darstellen, und an dieser Situation wird sich im weiteren Verlauf nichts mehr ändern. (Die Frage des „Auseinanderfließens" wird weiter unten diskutiert.) Es ist demnach anzunehmen, daß das Integral (7) verhältnismäßig leicht auszuwerten sein wird, sobald t groß genug ist. Da dann e^{st} eine schnell oszillierende Funktion darstellt, wird man zu erwarten haben, daß das Prinzip der stationären Phase eine Rolle spielt. Es wird sich herausstellen, daß es unmittelbar zu den klassischen Bewegungsgleichungen führt.

Betrachten wir zunächst das asymptotische Verhalten der Greenschen Funktion. Bei den Beispielen (9) bis (11) hat $G(x,x';s)$ für $x<x'<0$ resp. $x'<0<x$ immer die Form

$$G(x,x';s) = A_+(s)\,e^{\varkappa x'+\bar{\varkappa}x} + A_-(s)\,e^{-\varkappa x'+\bar{\varkappa}x}, \qquad (13)$$

wobei $\bar{\varkappa}$ für $x<0$ gleich $\varkappa$, und für $x>0$ gleich $-\varkappa$ oder [in (10)] gleich $-\mu$ ist. Für $x>0$ ist immer $A_-(s)=0$. (13) gilt für (9) bis (11) exakt; in allen anderen Fällen ist es asymptotisch richtig. Für (12) bekommt man durch Entwicklung der Bessel-Funktionen:

$$\left.\begin{aligned} A_+^{\mathrm{r}} &= -\frac{\pi C^{2\varkappa}}{2}\,\frac{J_{2\varkappa}J'_{-2\varkappa}+J'_{2\varkappa}J_{-2\varkappa}}{\sin 2\pi\varkappa\, J_{2\varkappa}J'_{-2\varkappa}[\Gamma(1+2\varkappa)]^2} \\ A_-^{\mathrm{r}} &= \frac{1}{2\varkappa} \end{aligned}\right\} \quad x<0, \qquad (14)$$

$$A_+^{\mathrm{d}} = \frac{C^{2\varkappa-1}2}{2\,i\,J_{2\varkappa}J'_{2\varkappa}[\Gamma(1+2\varkappa)]^2} \qquad x>0.$$

Für ψ_0 machen wir den Ansatz:

$$\psi_0(x) = \chi(x-x_0)\,e^{ik_0(x-x_0)}, \qquad (15)$$

wobei wir noch im Einklang mit den oben an ψ_0 gestellten Bedingungen fordern, daß die Fourier-Transformierte

$$\chi(k) = \int_{-\infty}^{+\infty}\chi(x)\,e^{ikx}\,\mathrm{d}x \qquad (16)$$

für reelle Werte von k nur ein einziges Maximum bei $k=0$ hat. Benutzen wir die asymptotischen Ausdrücke für G nach (13), so ergibt sich für $u(x,s)$ eine Summe von zwei Termen der Form

$$\begin{aligned} u_\pm(x,s) &= A_\pm(s)\,e^{\bar{\varkappa}x}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\mp\varkappa x'}\chi(x'-x_0)\,e^{ik_0(x'-x_0)}\,\mathrm{d}x' \\ &= A_\pm(s)\,e^{\bar{\varkappa}x\mp\varkappa x_0}\,\chi(k_0\mp i\varkappa). \end{aligned} \qquad (17)$$

Setzt man das in (7) ein, so ergibt sich:

$$\psi_\pm(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} A_\pm(s)\,\chi(k_0\mp i\varkappa)\,e^{\bar{\varkappa}x\mp\varkappa x_0+st}\,\mathrm{d}s. \qquad (18)$$

Wir setzen $c=0$, verlegen also den Integrationsweg in die imaginäre s-Achse, und betrachten zunächst die einzelnen Faktoren des Integranden. Für hinreichend negativ imaginäres s ist sowohl $\varkappa$ als auch $\bar{\varkappa}$ rein imaginär und von der Größenordnung $|s|$. Die Exponentialfunktion ist also schnell veränderlich und vom absoluten Betrag 1. Für hinreichend positiv-

imaginäres s sind $\varkappa$ und $\bar{\varkappa}$ beide reell, und $x\bar{\varkappa}$ negativ. Man kann dann die Exponentialfunktion beliebig klein machen, indem man für $|x|$ einen genügend großen Wert wählt. Solange $\varkappa$ imaginär ist, hat $\chi(k_0 - i\varkappa)$ das oben für reelle Werte vorausgesetzte Verhalten, d. h. ein einziges scharfes Maximum an einer Stelle s_0, die sich aus der Gleichung

$$k_0 = \pm i\,\varkappa(s_0) \tag{19}$$

bestimmt. Wir werden sehen, daß zu dem Integral (13) nur der Teil längs der negativ-imaginären Achse beiträgt. Da dort $\varkappa$ nach (9a) immer negativ-imaginär ist, k_0 dagegen immer positiv sein muß, hat (19) nur für das Plus-Zeichen eine Lösung. $\psi_-(x,t)$ verschwindet demnach für große Werte von t, und wir brauchen nur u_+ bzw. $\psi_+(x,t)$ zu betrachten. Das Maximum von χ kann beliebig scharf gemacht werden, indem man die Ortsunbestimmtheit des Wellenpaketes genügend groß macht. Man kann deshalb immer annehmen, daß $A(s)$ als langsam veränderlicher Faktor vor das Integral gezogen werden kann. Natürlich läuft das auf einen Übergang zu einer ebenen Welle hinaus, und es war zu erwarten, daß dann $\chi(k)$ einen deltafunktionsartigen Charakter annimmt. Es ist aber wesentlich, zu bemerken, daß χ nur relativ zu A als Deltafunktion behandelt wird. Das ist immer möglich. Es kann vom Potential $V(x)$ abhängen, wie weit man dabei die Ortsunbestimmtheit zu treiben hat. Das ist physikalisch evident: Wenn z. B. V einem Interferenzraster entspricht, dann kann es möglich sein, daß für gewisse Werte von k_0 die Reflexionswahrscheinlichkeit außerordentlich empfindlich von k_0 abhängt; man muß dann für eine sehr scharfe Festlegung des Impulses sorgen. Dagegen wäre es falsch, für χ überhaupt eine Deltafunktion einzusetzen. Denn, wie man auch das Wellenpaket zu Anfang wählt, es wird immer Kombinationen von großen Werten von x und t geben, für die die Exponentialfunktion unter dem Integral in (13) schneller veränderlich ist als irgendeine vorgegebene Funktion.

Wir haben noch zu begründen, warum der positive Teil der imaginären s-Achse nichts zum Integral beiträgt. Eine gewisse Schwierigkeit entsteht hier durch das Verhalten von $\chi(k_0 - i\varkappa)$ für komplexes Argument. Nach (16) kann χ in diesem Falle nämlich groß sein, resp. braucht nicht einmal zu existieren; im einzelnen hängt das von $\psi_0(x)$ ab. Wenn man annimmt, daß ψ_0 nur in einem endlichen Intervall von Null verschieden ist, dann läßt sich zeigen, daß das Produkt von χ mit der Exponentialfunktion beliebig klein gemacht werden kann, und die Voraussetzung ist gesichert. Daß man zu einer derartigen Einschränkung der Anfangsbedingungen genötigt ist, erklärt sich daraus, daß die Integration in (17) Werte von x' einschließt, für die der asymptotische Ausdruck für G außerordentlich falsch sein kann. Das würde nichts schaden, wenn ψ_0 in diesen Bereichen so klein ist, daß sie ohnehin nichts zur Integration beitragen. Es müßte möglich sein, diese Einschränkung zu umgehen, aber der Aufwand dafür dürfte sich nicht lohnen.

Wir kehren nun zu (18) zurück und können zunächst einmal schreiben:

$$\psi_+(x,t) = \frac{A_+(s_0)}{2\pi} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \chi(k_0 - i\varkappa)\, e^{\bar{\varkappa}x + \varkappa x_0 + st}\, \mathrm{d}s\,.$$

Zu diesem Integral kann nur die Umgebung von s_0 beitragen, und das nur dann, wenn keine Interferenzauslöschung eintritt, d. h. die Phase der Exponentialfunktion stationär bleibt. Die Bedingung dafür ist

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\bar{\varkappa}x + \varkappa x_0 + st) = -\left|\frac{x}{v}\right| - \left|\frac{x_0}{v}\right| + t = 0\,. \tag{20}$$

(19) und (20) geben die klassische Beschreibung des Prozesses: Energiesatz und Bewegungsgleichungen. Um die Streuwahrscheinlichkeit zu erhalten, muß man die Näherung noch einen Schritt weiter treiben, indem man den Integranden in der Nähe von $s = s_0$ entwickelt. Wir führen

$$\tau = i\,\varkappa(s) - k_0 = i\,[\varkappa(s) - \varkappa(s_0)]$$

als Integrationsvariable ein. Es ist dann

$$\bar{\varkappa}x + \varkappa x_0 + st = \bar{\varkappa}(s_0)\,x + \varkappa(s_0)\,x_0 + s_0 t - i\left[\frac{\mathrm{d}\bar{\varkappa}}{\mathrm{d}\varkappa}\,x + x_0 + \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\varkappa}\,t\right]\tau + \ldots$$

und aus (18) wird:

$$\psi_+(x,t) = A_+(s_0)\,\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\varkappa}\, e^{\bar{\varkappa}(s_0)x + \varkappa(s_0)x_0 + s_0 t} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\infty}^{+\infty} \chi(-\tau)\, e^{-i\left[\frac{\mathrm{d}\bar{\varkappa}}{\mathrm{d}\varkappa}x + x_0 + \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\varkappa}t\right]\tau} \mathrm{d}\tau$$

$$= -i\,A_+(s_0)\,\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\bar{\varkappa}}\, e^{\bar{\varkappa}x + \varkappa x_0 + s_0 t} \cdot \chi\left(-x_0 - \frac{\mathrm{d}\bar{\varkappa}}{\mathrm{d}\varkappa}\,x - \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\varkappa}\,t\right). \tag{21}$$

Für $x < 0$ war $\bar{\varkappa} = \varkappa$. (21) stellt in diesem Falle ein nach links laufendes Wellenpaket dar, welches dem ursprünglichen kongruent, aber, wie zu erwarten, umgestülpt ist, da x im Argument mit einem Minus-Zeichen auftritt. Für $x > 0$ ist dagegen entweder $\bar{\varkappa} = -\varkappa$ oder $\bar{\varkappa} = -\mu$. Im ersten Fall hat

man wieder das ursprüngliche Wellenpaket, welches mit gleichförmiger Geschwindigkeit weitergelaufen ist. Im zweiten Falle bedeutet der Faktor $d\mu/d\varkappa$ eine Stauchung, die davon herrührt, daß das Teilchen oberhalb der Potentialschwelle mit einer anderen Geschwindigkeit weiterläuft.

In der hier berechneten Näherung tritt das bekannte „Auseinanderfließen" des Wellenpaketes noch nicht auf. Es ist aber für die Berechnung der Streuwahrscheinlichkeit ohne Belang. Die Zeit, die das Wellenpaket braucht, um vollständig gestreut zu werden, ist offenbar von der Größenordnung der Ortsunschärfe Δx. Die Zeit, die benötigt wird, damit das Wellenpaket wesentlich auseinanderfließt, ist dagegen proportional zu $(\Delta x)^2$. Man kann es also immer so einrichten, daß sich das Auseinanderfließen erst bemerkbar macht, nachdem sich das Wellenpaket schon längst in ein durchlaufendes und ein reflektiertes getrennt hat. Die Streuwahrscheinlichkeit hängt aber nur von der Wahrscheinlichkeit ab, das Teilchen in dem einen oder dem anderen Paket zu finden, und diese Wahrscheinlichkeit kann sich nach der Streuung nicht mehr ändern.

Um den Reflexions- resp. Durchlässigkeitskoeffizienten zu erhalten, hat man $|\psi(x,t)|^2$ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren. Dabei ist für $A(s)$ der Ausdruck einzusetzen, der sich auf negative resp. positive Werte von x bezieht. Unterscheidet man die beiden Koeffizienten durch einen Index r resp. d, dann folgt:

$$R = \left|A_+^{\mathrm{r}}(s_0)\,\frac{ds}{d\varkappa}\right|^2 = \left|2\varkappa A_+^{\mathrm{r}}(s_0)\right|^2, \tag{22}$$

$$D = \left|A_+^{\mathrm{d}}(s_0)\,\frac{ds}{d\varkappa}\right|^2 \left|\frac{d\varkappa}{d\mu}\right| = \left|2\varkappa A_+^{\mathrm{d}}(s_0)\right|^2 \frac{\mu}{\varkappa}. \tag{23}$$

Die zweite Formel gilt nur, solange μ imaginär ist. Für reelles μ würde das durchgelaufene Wellenpaket mit dem Faktor $e^{-\mu x}$ multipliziert sein und für große x verschwinden (Totalreflexion). Das spielt nur für das Beispiel (10) eine Rolle. Man rechnet leicht nach, daß für reelles μ (d. h. für eine Energie, die nicht zur Überwindung der Potentialschwelle ausreicht) R nach (22) gleich 1 wird. Dagegen würde D einen falschen, nichtverschwindenden Wert bekommen. Die besondere Bedingung bezüglich μ ist also nicht trivial.

Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion II

Von A. Elsas und E. Vogt

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 233—238 [1951]; eingegangen am 2. April 1951)

In Teil A werden Ergebnisse von Messungen der Magnetostriktion an einer Heusler-Legierung, an Fe-Ni-Legierungen und an Ni mitgeteilt. Auch wurde versucht, durch geeignete Versuchsführung zu reversiblen $(\partial J/\partial\sigma)_H$ zu gelangen. Deren Vergleich mit den gemessenen $(\partial\lambda/\partial H)$ ermöglicht Aussagen über den Anteil an reversiblen und irreversiblen 90°- und 180°-Wandverschiebungen an verschiedenen Stellen der Magnetisierungskurve.

Bei gewissen Fe-Ni-Legierungen wird die Magnetostriktion (MS) unter hoher Zugspannung negativ, obgleich die Einkristalle in allen Richtungen positive MS besitzen. In Teil B wird gezeigt, daß bei ihnen die sehr große Anisotropie der MS diesen Vorzeichenwechsel erklären kann. Berechnungen nach Ansätzen von Becker und Döring führen zu guter Übereinstimmung mit den Meßwerten. Bei geringerer Anisotropie bleibt nach Messung und Rechnung der Vorzeichenwechsel aus.

A.

An einer walzbaren Heusler-Legierung wurde von Scholz[1] der Einfluß der Zugspannung (σ) auf die Magnetisierung (J) untersucht und ein Vorzeichenwechsel von $(\partial J/\partial\sigma)_H$ gefunden, der nach der für reversible Vorgänge gültigen thermodynamischen Beziehung

$$(\partial J/\partial\sigma)_H = (\partial\lambda/\partial H)_\sigma$$

auch einen Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion (MS) anzeigt, was von Scholz qualitativ auch bestätigt werden konnte. Wie in dieser Zeitschrift schon mitgeteilt wurde[2], unterscheidet sich dieser Vorzeichenwechsel grundsätzlich von der Villari-Umkehr des Eisens; er erfordert eine andersartige Deutung.

[1] S. Scholz, Diplomarbeit Marburg 1948.

[2] W. Braunewell u. E. Vogt, Z. Naturforschg. **4 a**, 491 [1949]. Im folgenden zitiert als I.

man wieder das ursprüngliche Wellenpaket, welches mit gleichförmiger Geschwindigkeit weitergelaufen ist. Im zweiten Falle bedeutet der Faktor $d\mu/dz$ eine Stauchung, die davon herrührt, daß das Teilchen oberhalb der Potentialschwelle mit einer anderen Geschwindigkeit weiterläuft.

In der hier berechneten Näherung tritt das bekannte „Auseinanderfließen" des Wellenpaketes noch nicht auf. Es ist aber für die Berechnung der Streuwahrscheinlichkeit ohne Belang. Die Zeit, die das Wellenpaket braucht, um vollständig gestreut zu werden, ist offenbar von der Größenordnung der Ortsunschärfe Δx. Die Zeit, die benötigt wird, damit das Wellenpaket wesentlich auseinanderfließt, ist dagegen proportional zu $(\Delta x)^2$. Man kann es also immer so einrichten, daß sich das Auseinanderfließen erst bemerkbar macht, nachdem sich das Wellenpaket schon längst in ein durchlaufendes und ein reflektiertes getrennt hat. Die Streuwahrscheinlichkeit hängt aber nur von der Wahrscheinlichkeit ab, das Teilchen in dem einen oder dem anderen Paket zu finden, und diese Wahrscheinlichkeit kann sich nach der Streuung nicht mehr ändern.

Um den Reflexions- resp. Durchlässigkeitskoeffizienten zu erhalten, hat man $|\psi(x,t)|^2$ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren. Dabei ist für $A(s)$ der Ausdruck einzusetzen, der sich auf negative resp. positive Werte von x bezieht. Unterscheidet man die beiden Koeffizienten durch einen Index r resp. d, dann folgt:

$$R = \left|A_+^{\mathrm{r}}(s_0)\,\frac{ds}{dz}\right|^2 = \left|2\varkappa A_+^{\mathrm{r}}(s_0)\right|^2, \tag{22}$$

$$D = \left|A_+^{\mathrm{d}}(s_0)\,\frac{ds}{dz}\right|^2 \left|\frac{dz}{d\mu}\right| = \left|2\varkappa A_+^{\mathrm{d}}(s_0)\right|^2 \frac{\mu}{\varkappa}. \tag{23}$$

Die zweite Formel gilt nur, solange μ imaginär ist. Für reelles μ würde das durchgelaufene Wellenpaket mit dem Faktor $e^{-|\mu|x}$ multipliziert sein und für große x verschwinden (Totalreflexion). Das spielt nur für das Beispiel (10) eine Rolle. Man rechnet leicht nach, daß für reelles μ (d. h. für eine Energie, die nicht zur Überwindung der Potentialschwelle ausreicht) R nach (22) gleich 1 wird. Dagegen würde D einen falschen, nichtverschwindenden Wert bekommen. Die besondere Bedingung bezüglich μ ist also nicht trivial.

Durch Dehnung bewirkter Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion II

Von A. Elsas und E. Vogt

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 233—238 [1951]; eingegangen am 2. April 1951)

In Teil A werden Ergebnisse von Messungen der Magnetostriktion an einer Heusler-Legierung, an Fe-Ni-Legierungen und an Ni mitgeteilt. Auch wurde versucht, durch geeignete Versuchsführung zu reversiblen $(\partial J/\partial\sigma)_H$ zu gelangen. Deren Vergleich mit den gemessenen $(\partial\lambda/\partial H)$ ermöglicht Aussagen über den Anteil an reversiblen und irreversiblen 90°- und 180°-Wandverschiebungen an verschiedenen Stellen der Magnetisierungskurve.

Bei gewissen Fe-Ni-Legierungen wird die Magnetostriktion (MS) unter hoher Zugspannung negativ, obgleich die Einkristalle in allen Richtungen positive MS besitzen. In Teil B wird gezeigt, daß bei ihnen die sehr große Anisotropie der MS diesen Vorzeichenwechsel erklären kann. Berechnungen nach Ansätzen von Becker und Döring führen zu guter Übereinstimmung mit den Meßwerten. Bei geringerer Anisotropie bleibt nach Messung und Rechnung der Vorzeichenwechsel aus.

A.

An einer walzbaren Heusler-Legierung wurde von Scholz[1] der Einfluß der Zugspannung (σ) auf die Magnetisierung (J) untersucht und ein Vorzeichenwechsel von $(\partial J/\partial\sigma)_H$ gefunden, der nach der für reversible Vorgänge gültigen thermodynamischen Beziehung

$$(\partial J/\partial\sigma)_H = (\partial\lambda/\partial H)_\sigma$$

auch einen Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion (MS) anzeigt, was von Scholz qualitativ auch bestätigt werden konnte. Wie in dieser Zeitschrift schon mitgeteilt wurde[2], unterscheidet sich dieser Vorzeichenwechsel grundsätzlich von der Villari-Umkehr des Eisens; er erfordert eine andersartige Deutung.

[1] S. Scholz, Diplomarbeit Marburg 1948.

[2] W. Braunewell u. E. Vogt, Z. Naturforschg. **4 a**, 491 [1949]. Im folgenden zitiert als I.

Das gleiche Verhalten zeigen Fe-Ni-Legierungen bestimmter Zusammensetzung.

Zur Messung der MS diente eine Anordnung[3] nach der von H o n d a u. Mitarbb. vielfach benutzten Rolldrahtmethode, bei der die Längenänderung durch Verschiebung zweier Planflächen gegeneinander in eine Rollbewegung eines zwischen ihnen befindlichen dünnen Drahtes und damit in eine Drehung eines vom Rolldraht getragenen Spiegels umgesetzt wird.

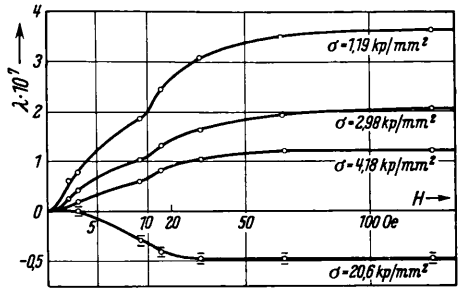


Abb. 1 MS-Neukurven einer Heusler-Legierung (Cu: 74,2 ; Mn: 15,2 ; Al: 10,1 Gew.-%).

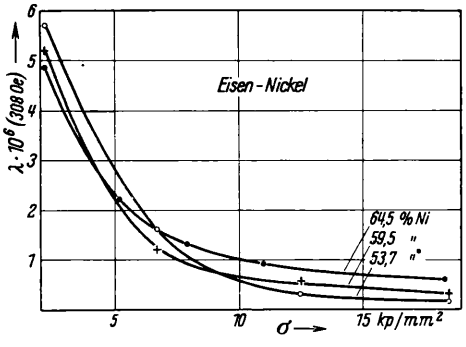


Abb. 2. Sättigungs-MS dreier Eisen-Nickel-Drähte.

Über einen Winkelhebel werden die Zugkräfte auf die horizontal in OW-Richtung gelagerte Probe übertragen. In der gleichen Anordnung wurden Magnetisierungskurven und durch Zugkraftänderung bewirkte Magnetisierungsänderungen ballistisch gemessen.

Abb. 1 zeigt die unter verschiedenen Zugspannungen gewonnenen MS-Neukurven der Heusler-Legierung. Gemessen wurden ferner Ni sowie drei Fe-Ni-Legierungen[4]. Bei diesen wurde, wie Abb. 2 zeigt, kein Vorzeichenwechsel festgestellt, wofür Teil B eine Deutung gibt; die in Abb. 2 aufgetragenen λ wurden in einem Feld von 308 Oe gemessen und entsprechen auf wenige % dem Sättigungswert.

Tab. 1 zeigt an zwei Beispielen die Gewinnung der reversiblen $(\partial J/\partial\sigma)_H$ und die Aufschlüsse, die sich aus Vergleichen zwischen $(\partial\lambda/\partial H)_\sigma$ und $(\partial J/\partial\sigma)_H$ ergeben. Die aus der Neigung der MS-Neukurven gewonnenen $(\partial\lambda/\partial H)_\sigma$ für verschiedene H-Werte zeigt Spalte 2 von Tab. 1. Die in den Spalten 3 bis 6 und 8 angegebenen Größen haben folgende Bedeutung:

a) Die $(\partial J/\partial\sigma)_\sigma$ sind aus J-σ-Kurvenscharen gewonnen, die nach Art der Abb. 3 in I aus Neukurven gewonnen sind, die bei konstantem σ gemessen wurden. Ein Vergleich der Zahlenwerte mit denen der Spalte 2 zeigt, daß sie beträchtliche irreversible Anteile enthalten müssen.

b) $(\Delta J/\Delta\sigma)_+$ bzw. $(\Delta J/\Delta\sigma)_-$ sind unter konstantem H durch Belastung (+) bzw. Entlastung (—) ermittelt, und zwar nachdem bei einem bestimmten σ die Probe zunächst abmagnetisiert und dann das betreffende H angelegt war. Von beiden Differenzenquotienten hat jeweils derjenige den größeren Betrag, der zu einer Erhöhung der Magnetisierung im Sinne des konstanten H führt (irreversible Aufmagnetisierung!); bei positiver MS (Heusler-Legierung) ist das $(\Delta J/\Delta\sigma)_+$, bei negativer MS (Ni) dagegen $(\Delta J/\Delta\sigma)_-$.

c) Wiederholt man die Zugabe und Wegnahme eines Zusatzgewichtes am Winkelhebel, so nehmen im allgemeinen die dadurch bedingten $|\Delta J|$ ab bis auf einen nach genügend häufiger Wiederholung unverändert wiederkehrenden Wert. Der hierzu gehörige Differenzenquotient wird $(\Delta J/\Delta\sigma)_\searrow$ genannt. Die Wechselzugspannung bei konstantem H bewirkt eine bleibende Aufmagnetisierung ähnlich der Idealisierung durch ein magnetisches Wechselfeld. Derartige ΔJ-$\Delta\sigma$-Kurven finden sich für Ni bereits in einer Arbeit von H o n d a und S h i m i z u[5].

Für das gleiche H zeigen die 3 Differenzenquotienten bei Ni sehr große Unterschiede, und $|(\Delta J/\Delta\sigma)_\searrow|$ ist von 31,4 bis 132 Oe jeweils am kleinsten; bei der Heusler-Legierung sind die Unterschiede viel kleiner, und $(\Delta J/\Delta\sigma)_\searrow$ liegt zwischen $(\Delta J/\Delta\sigma)_+$ und $(\Delta J/\Delta\sigma)_-$. Daran erkennt man, daß die Idealisierungswirkung der Wechselzugspannung beim Ni viel größer ist als bei der Heusler-Legierung.

d) Auch wenn der Endzustand dieser Idealisierung erreicht ist, durchläuft $\Delta J = f(\Delta\sigma)$ eine Hysteresekurve ähnlich einer Rayleigh-Schleife (vgl. H o n d a und S h i m i z u[5]; auch $(\Delta J/\Delta\sigma)_\searrow$ enthält also noch irreversible Anteile. Die Anfangsneigung des absteil-

[3] Die Meßanordnung wurde für diese Untersuchung von der I s a b e l l e n - H ü t t e , Dillenburg, nach einem Entwurf von Hrn. Dr. T h i e l m a n n gebaut, wofür wir insbesondere auch Hrn. Dr. O. H e u s l e r sehr zu Dank verpflichtet sind.

[4] Für die Herstellung und Analyse der Proben haben wir der V a k u u m s c h m e l z e , Hanau, zu danken.

[5] K. H o n d a u. S. S h i m i z u , Ann. Physik (4) **14**, 791 [1904].

$H_{[Oe]}$	$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial H}\right)_\sigma \cdot 10^8$	$\left(\frac{\partial J}{\partial\sigma}\right)_\sigma \cdot 10^8$	$\left(\frac{\Delta J}{\Delta\sigma}\right)_+ \cdot 10^8$	$\left(\frac{\Delta J}{\Delta\sigma}\right)_- \cdot 10^8$	$\left(\frac{\Delta J}{\Delta\sigma}\right)_\infty \cdot 10^8$	$\frac{(\Delta J/\Delta\sigma)_\infty}{(\partial\lambda/\partial H)_\sigma}$	$\left(\frac{\partial J}{\partial\sigma}\right)_0 \cdot 10^8$	$\frac{(\partial J/\partial\sigma)_0}{(\partial\lambda/\partial H)_\sigma}$
			Heusler-Leg. (σ = 1,87 kp/mm²)					
2,2	1,6	6,4	9,25	4,97	5,82	3,6	2,4	1,5
3,8	1,6	5,5	7,72	4,97	5,65	3,5	2,8	1,7
6,3	1,45	4,6	5,48	4,10	4,80	3,3	1,6	1,1
15,1	1,18	2,4	2,57	2,66	2,74	2,3	1,3	1,1
31,4	0,42	1,00	1,12	1,12	1,12	2,7	~ 0,5	~ 1,2
47,1	0,19	0,46	0,51	0,51	0,51	2,7	—	—
			$\Delta\sigma$ = 1,2 kp/mm²					
			Nickel (σ = 1,13 kp/mm²)					
18,9	— 14,7	— 40,0	— 9,6	— 39,8	— 19,9	1,36	— 9,3	0,63
31,4	— 23,3	— 46,4	— 25,6	— 43,0	— 22,0	0,95	— 15,1	0,65
62,9	— 12,0	— 26,4	— 20,9	— 26,9	— 15,3	1,28	— 7,3	0,61
94,3	— 8,3	— 14,8	— 13,5	— 16,0	— 11,1	1,34	— 5,8	0,70
132,0	— 5,9	— 6,8	— 8,3	— 9,6	— 7,2	1,2	— 3,8	0,64
251,8	— 2,6	— 2,0	— 2,7	— 3,2	— 2,9	1,1	— 1,8	0,69
378	— 1,4	— 1,5	— 1,2	— 1,2	— 1,2	0,9	—	—
			$\Delta\sigma$ = 0,65		0,63 kp/mm²			

Tab. 1

genden oder aufsteigenden Astes dieser Spannungs-Rayleigh-Schleife aber stellt offenbar den reversiblen Differentialquotienten dar, den wir mit $(\partial J/\partial\sigma)_0$ bezeichnen. Er wurde ermittelt, indem der absteigende Ast bis zur Mittelabszisse dieser lanzettförmigen Schleifen durch vier Punkte vermessen wurde.

Der Hauptanteil irreversibler Magnetisierungsänderungen beruht i. allg. auf 180°-Wandverschiebungen. Diese wirken sich magnetostriktiv nicht aus; darauf beruht in erster Linie der Unterschied zwischen $(\partial\lambda/\partial H)_\sigma$ und den Größen der Spalten 3 bis 6. Der reversible Anteil von J beruht vorwiegend auf 90°-Wandverschiebungen oder Drehprozessen, die beide mit MS verknüpft sind. — Auf Grund dieser Überlegung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei der Heusler-Legierung zeigen die beiden ersten Zahlen (> 1) der letzten Spalte, daß bei kleinen Feldstärken $(\partial J/\partial\sigma)_0$ vermutlich einen beträchtlichen Anteil reversibler 180°-Wandverschiebungen enthält.

2. Daß bei Ni die Zahlen der letzten Spalte durchweg < 1 sind, rührt offenbar von einem irreversiblen Anteil in den MS-Neukurven her, aus denen $(\partial\lambda/\partial H)_\sigma$ gewonnen ist, — also von irreversiblen 90°-Wandverschiebungen.

B.

In I wurde zum Schluß darauf hingewiesen, wie man im Rahmen der bisherigen Theorie verstehen kann, daß ein vielkristallines Material, von dem Einkristalle in allen Kristallrichtungen positive MS zeigen, dennoch unter hoher Zugspannung beim Einschalten eines Magnetfeldes sich verkürzen kann, nämlich dann, wenn die positive MS im Einkristall sehr stark anisotrop ist. Diese Vorstellung soll näher ausgeführt werden.

Becker und Döring geben für die relative Längenänderung, die in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter eine beliebig gerichtete Strecke beim Eintritt der spontanen Magnetisierung erfährt, folgende Formel[6] an:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{\beta_i}^{\alpha_i} = {} & h_1\left[\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \tfrac{1}{3}\right] \\ & + 2h_2\left[\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1\right] \\ & + h_4\Big[\alpha_1^4\beta_1^2 + \alpha_2^4\beta_2^2 + \alpha_3^4\beta_3^2 \\ & + \tfrac{2}{3}\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2\right) - \tfrac{1}{3}\Big] \\ & + 2h_5\left[\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\alpha_1^2\beta_2\beta_3\right. \\ & \left. + \alpha_3\alpha_1\alpha_2^2\beta_3\beta_1\right].\end{aligned} \tag{1}$$

[6] R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, J. Springer, Berlin 1939, S. 140.

Darin bedeuten, bezogen auf die drei kubischen Kristallachsen, β_i die Richtungscos. der betrachteten Strecke, also der Meßrichtung, und α_i die Richtungscos. des Vektors der spontanen Magnetisierung. Die Formel enthält noch ein fünftes Glied, das die Volumen-MS darstellt; es konnte bei den hier betrachteten Legierungen vernachlässigt werden.

Die Sättigungs-MS eines Einkristalls, gemessen in Richtung der Sättigungsmagnetisierung erhält man als Differenz

$$\lambda_S = \left(\frac{\partial l}{l}\right)_{\beta_i}^{\alpha_i = \beta_i} - \left(\frac{\partial l}{l}\right)_{\beta_i}^{\overline{\alpha_i}}, \tag{2}$$

worin $\overline{\alpha_i}$ die Mittelwerte der Richtungscos. der spontanen Magnetisierung im abmagnetisierten Zustand bedeuten; das zweite Glied wird Null, wenn im abmagnetisierten Zustand die Magnetisierungsrichtungen gleichmäßig auf alle leichten Richtungen verteilt sind.

Für die hier betrachteten Vielkristallstäbe wird Gleichverteilung der Kristallorientierung zur Stabachse angenommen; das bedeutet: die Meßrichtungen (β_i) sind gleichmäßig über alle Winkel zu den Kristallachsen verteilt. Es sind also Mittelwerte der β_i in Formel (1) einzusetzen, wobei die Mittelung wegen der Invarianz von (1) gegenüber Drehungen der Koordinatenachsen um 180° und 90° nur über den Kugeloktanten zwischen den drei positiven Koordinatenachsen zu erstrecken ist. Es ergeben sich folgende Mittelwerte:

$$\overline{\beta_1^2} = \overline{\beta_2^2} = \overline{\beta_3^2} = \frac{1}{3},$$

$$\overline{\beta_1^4} = \overline{\beta_2^4} = \overline{\beta_3^4} = \frac{1}{5},$$

$$\overline{\beta_1^6} = \overline{\beta_2^6} = \overline{\beta_3^6} = \frac{1}{7},$$

$$\overline{\beta_1 \beta_2} = \overline{\beta_2 \beta_3} = \overline{\beta_3 \beta_1} = \frac{2}{3\pi},$$

$$\overline{\beta_1^2 \beta_2^2} = \overline{\beta_2^2 \beta_3^2} = \overline{\beta_3^2 \beta_1^2} = \frac{1}{15},$$

$$\overline{\beta_1^2 \beta_2^2 \beta_3^2} = \frac{1}{105}.$$

Mit diesen Mittelwerten wird aus (2) und (1):

$$\begin{aligned}\lambda_S = {} & h_1 \frac{4}{15} + h_2 \left| \frac{2}{5} - \frac{4}{3\pi} (\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1) \right| \\ & + h_4 \left| \frac{59}{105} - \frac{1}{3} (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} (\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \right| \\ & + h_5 \left| \frac{2}{35} - \frac{4}{3\pi} (\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2 + \alpha_2\alpha_3\alpha_1^2 + \alpha_3\alpha_1\alpha_2^2) \right|.\end{aligned} \tag{3}$$

Die Einführung der Mittelwerte in Gl. (1) ist gleichbedeutend mit der sicherlich nicht zutreffenden Voraussetzung, daß die magnetostriktiven Gestaltänderungen der Kristallite ohne gegenseitige Behinderung vor sich gehen. Trotz dieser kaum zu vermeidenden Vereinfachung führt der Ansatz zu vernünftigen Ergebnissen.

1. Spannungsfreier Zustand. Für $\sigma = 0$ ist im abmagnetisierten Zustand der betrachteten Fe-Ni-Legierungen die spontane Magnetisierung auf die sechs Würfelkantenrichtungen (d. h. die positiven und negativen Richtungen der drei Koordinatenachsen) gleichmäßig verteilt. Das heißt in je einem Drittel des Gesamtvolumens ist:

$$\alpha_i^2 = 1; \quad \alpha_j^2 = \alpha_k^2 = 0.$$

Es ergeben sich die Mittelwerte:

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2} = \overline{\alpha_3^2} = \frac{1}{3}.$$

Derselbe Wert gilt für die Mittelwerte aller geradzahligen Potenzen der α_i.

Die Mittelwerte aller in den $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ gemischten Produkte dagegen verschwinden.

Zur numerischen Rechnung benötigt man die vier Konstanten h_1, h_2, h_4, h_5. Zu ihrer Berechnung stehen die MS-Messungen von Lichtenberger[7] an verschieden orientierten Einkristallstäben der Fe-Ni-Reihe zur Verfügung. Bei dieser Berechnung stellte sich heraus, daß in dem Fall der Längs-Sättigungs-MS ($\alpha_i = \beta_i$) unter Berücksichtigung der allgemein geltenden Verknüpfungsgleichung

$$\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 = 1$$

$\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{\beta_i}^{\alpha_i = \beta_i}$ nur von drei unabhängigen Linearkombinationen der vier h_i abhängt:

$$\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{\beta_i}^{\beta_i} = A(\beta_1^4 + \beta_2^4 + \beta_3^4) + B(\beta_1^6 + \beta_2^6 + \beta_3^6) + C \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \text{mit:} \quad A &= h_1 - h_2 - \tfrac{1}{3} h_4 - 3 h_5, \\ B &= h_4 + 2 h_5, \\ C &= -\tfrac{1}{3} h_1 + h_2 + h_5. \end{aligned} \tag{4a}$$

Nur diese drei Konstanten A, B und C können aus Lichtenbergers Messungen des Längseffektes gewonnen werden.

[7] F. Lichtenberger, Ann. Physik **15**, 45 [1932].

Fe - Ni	45% Ni	50,72% Ni			53,7% Ni		
		a	b	c	a	b	c
$\sigma = 0$ $10^6 \cdot \lambda_{100}$	— 2	9	6	6	13	11	11
$10^6 \cdot \lambda_{111}$	28	27	31	32	26	30	33
$10^6 \cdot \lambda_{110}$	20	22	20	18	22	19	17
$10^6 \cdot A$	— 53	— 35,5	— 113,5	— 159	— 33,5	— 128	— 201
$10^6 \cdot B$	+ 6	+ 6,0	+ 57,0	+ 90	+ 9,0	+ 75	+ 126
$10^6 \cdot C$	+ 45	+ 38,0	+ 62,5	+ 75	+ 35,5	+ 64,5	+ 86
$10^6 \cdot \lambda_S^0$ theor.	16	19,3	18,8	18,2	19,3	19,5	19,3
$10^6 \cdot \lambda_S^0$ exper.	12 — 25		15 — 25			18 — 24	
σ, kp mm^{-2}	26,9		6,6			18,5	
$F_{111} - F_{100}$ (erg cm^{-3})	— 425 ·	— 72 ·	— 89 ·	— 93 ·	— 256 ·	— 301 ·	— 335 · 10^2
$10^6 \cdot \lambda_S^\sigma$ theor.	— 1,8	+ 2,1	— 0,9	— 2,2	+ 2,7	+ 0,4	— 1,7
$10^6 \cdot \lambda_S^\sigma$ exper.	~ — 0,3		— 1,5			+ 0,2	

Tab. 2

Aber auch die Sättigungs-MS des Vielkristallstabes ist bei Kenntnis der α_i im abmagnetisierten Zustand durch diese drei Konstanten bestimmt, und zwar wird im Fall $\sigma = 0$ aus (3):

$$\lambda_S^0 = \frac{3}{5} A + \frac{3}{7} B + C \,. \tag{5}$$

Aus Lichtenbergers Messungen wurde die Sättigungs-MS jeweils für die drei Orientierungen (100), (111) und (110) entnommen und mit Hilfe der so erhaltenen drei Gln. (4a) die drei Konstanten A, B und C bestimmt. Da die Fehlergrenzen von Lichtenbergers Messungen gerade in dem hier interessierenden Konzentrationsbereich beträchtlich sind, wurde für die Legierungen mit 50,7 und 53,7% Ni die Rechnung mit je drei innerhalb der Meßfehler liegenden λ-Werten (Fall a bis c) durchgeführt; die gewonnenen Zahlenwerte finden sich in Tab. 2, Zeile 1 bis 6. Zeile 7 zeigt die nach (5) berechneten $\lambda^0{}_S$, Zeile 8 an Vielkristallstäben gemessene Werte.

2. Hohe Zugspannung. Während im spannungsfreien Zustand die Orientierung der spontanen Magnetisierung in den Kristalliten des abmagnetisierten Stabes nur durch das Minimum der Kristallenergie (F_K) bestimmt ist, tritt unter Zugspannung die Spannungsenergie (F_σ) in Konkurrenz zur Kristallenergie, und die spontane Magnetisierung nimmt diejenige Orientierung im Gitter an, für die

$$F = F_K + F_\sigma = \text{Min.}$$

$$F_K = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2,$$

$$F_\sigma = -\sigma \left(\frac{\partial l}{l} \right)^{\alpha_i}_{\beta_i}. \tag{6}$$

Bei starker Anisotropie der MS wird durch genügend hohe Zugspannung die spontane Magnetisierung aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit (100) in die der Stabachse am nächsten liegende Richtung größter MS gedreht werden. Die Magnetisierung zur Sättigung, die die Magnetisierungsvektoren in die Stabachse dreht, kann dann im Mittel eine Verkürzung bewirken.

Die Berechnung wurde auf die zwar schwerlich ganz zutreffende Voraussetzung gegründet, daß in dem unter Zugspannung abmagnetisierten Stab die spontane Magnetisierung in *allen* Kristalliten in der der Stabachse am nächsten benachbarten (111)-Richtung, als der Richtung größter MS, liegt.

Es wurden eingehende Überlegungen zur Rechtfertigung dieses Ansatzes angestellt. Bezeichnet man mit F_{111} und F_{100} die freien Energien des unter Zugspannung stehenden vielkristallinen Stabes für den Fall, daß alle Magnetisierungsvektoren in einer (111)- bzw. einer (100)-Richtung liegen, so lassen sich diese Größen nach (6) unter Benutzung der oben angegebenen Mittelwerte für die in (1) eingehenden Produkte der

β_i berechnen. Setzt man für σ die Zugspannung ein, bei der nach Honda und Mitarbb. negative MS auftrat (Tab. 2, Zeile 9), so ergeben sich die in Zeile 10 aufgeführten Werte für $F_{111} - F_{100}$. Die in die Rechnung eingehender Konstanten K_1 und K_2 der Kristallenergie konnten nach Becker-Döring[6], S. 115 und 124, Abb. 76, aus Einkristallmessungen von Kleis entnommen werden.

Trotz der hieraus ersichtlichen Bevorzugung der (111)-Richtung schließt die Überlegung freilich nicht aus, daß in Kristalliten, deren (100)-Richtung kleine Winkel zur Stabachse bildet, der Magnetisierungsvektor nahe bei (100) liegt. Doch läßt sich zeigen, daß dies für die (110)-Richtung schwerster Magnetisierbarkeit wenigstens für die Legierungen mit 50,7% Ni (Fall b und c) und mit 53,7% Ni (Fall c) nicht zutrifft: In diesen Legierungen ist in allen Orientierungen zur Zugspannungsrichtung für die Lage der spontanen Magnetisierung (111) gegenüber (110) bevorzugt.

Zur Berechnung der Sättigungs-MS wurden also in (3) als α_i die für (111) geltenden Werte $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ angesetzt. Damit wird aus (3) mit (4) und (5):

$$\lambda_S^\sigma = \lambda_S^0 - \frac{2}{3\pi}\left(A + \frac{1}{3}B + 3C\right). \qquad (7)$$

Die nach (7) berechneten Zahlenwerte bringt Tab. 2 in Zeile 11, darunter stehen die experimentellen Werte. In Übereinstimmung mit den Messungen von Honda und Shimizu[8] für 45% Ni und von Honda und Terada[9] für 50,7% Ni ergibt die Berechnung (für 50,7% im Fall b und c) *negative* λ_s^σ entsprechend der großen Anisotropie der MS, die sich in Tab. 2 in den Unterschieden zwischen λ_{100} und λ_{111} ausdrückt. Bei 53,7% Ni führt nur die unter c angenommene, mit Lichtenbergers Messungen noch verträgliche Anisotropie auf einen negativen Wert; die Messung (Abb. 2, S. 234) ergab in Übereinstimmung mit den Rechnungen a und b keinen Vorzeichenwechsel. Abb. 2 zeigt, wie mit weiterer Abnahme der magnetostriktiven Anisotropie (vgl. I, Abb. 5) λ_s^σ weiter steigt[10].

Die Annahme einer Änderung der spontanen Gitterverzerrung durch Zugspannung (vgl. I) ist also bei den Fe-Ni-Legierungen entbehrlich.

[10] Die am Schluß von I aus einer Messung von v. Auwers abgeleitete Vermutung über die magnetostriktiv isotrope Legierung mit 60% Ni hat sich demnach nicht bestätigt.

[8] K. Honda u. S. Shimizu, Philos. Mag. (6) **4**, 338 [1902].

[9] K. Honda u. T. Terada, Philos. Mag. (6) **14**, 65 [1907].

Untersuchungen über die Ausbreitung von Raumwellen II

Von Walter Budde *

(Z. Naturforschg. **6a**, 238—242 [1951]; eingegangen am 9. April 1951)

Bei der Bestimmung der Ausbreitungsrichtung von Kurzwellen treten kurzzeitige Schwankungen der Azimutanzeige auf. In den ersten Morgenstunden sind im allgemeinen die Schwankungen ziemlich groß, nehmen jedoch im Laufe des Morgens ab und durchlaufen während der Mittagszeit ein Minimum. Dann nehmen die Schwankungen wieder zu, erreichen während des Nachmittags ein Maximum, um in den späten Nachmittag- und frühen Abendstunden wieder abzusinken. Ein jahreszeitlicher Gang der mittleren Schwankung läßt sich für die Monate Oktober bis Januar nicht erkennen.

In einer vorangegangenen Arbeit[1] wurden Untersuchungen mitgeteilt, die sich mit dem tageszeitlichen Gang der Großkreisausbrechungen beschäftigen. Im folgenden seien die bei der Richtungsbestimmung von Kurzwellen auftretenden kurzzeitigen Schwankungen der Anzeige des Azimuts betrachtet.

Kurzzeitige Schwankungen der scheinbaren Höhe der reflektierenden Schichten wurden von Dieminger, Goubeau und Zenneck[2] bei Registrierungen von Zenitreflexionen festgestellt. Diese Schwankungen werden auf Gebiete erhöhter oder verminderter Ionisation zurückgeführt, die sich durch die Ionosphäre bewegen. Die horizontalen Abmessungen dieser Wolken wurden bis zu 1 km und darunter festgestellt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Wolken betrug etwa 1000 m/sec. Durch Echoversuche wurde

* Aachen, Karl-Marx-Allee 154.

[1] W. Budde, Z. Naturforschg. **5a**, 683 [1950].

[2] W. Dieminger, G. Goubeau u. J. Zenneck, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **44**, 2 [1934].

β_i berechnen. Setzt man für σ die Zugspannung ein, bei der nach Honda und Mitarbb. negative MS auftrat (Tab. 2, Zeile 9), so ergeben sich die in Zeile 10 aufgeführten Werte für $F_{111} - F_{100}$. Die in die Rechnung eingehender Konstanten K_1 und K_2 der Kristallenergie konnten nach Becker-Döring[6], S. 115 und 124, Abb. 76, aus Einkristallmessungen von Kleis entnommen werden.

Trotz der hieraus ersichtlichen Bevorzugung der (111)-Richtung schließt die Überlegung freilich nicht aus, daß in Kristalliten, deren (100)-Richtung kleine Winkel zur Stabachse bildet, der Magnetisierungsvektor nahe bei (100) liegt. Doch läßt sich zeigen, daß dies für die (110)-Richtung schwerster Magnetisierbarkeit wenigstens für die Legierungen mit 50,7% Ni (Fall b und c) und mit 53,7% Ni (Fall c) nicht zutrifft: In diesen Legierungen ist in allen Orientierungen zur Zugspannungsrichtung für die Lage der spontanen Magnetisierung (111) gegenüber (110) bevorzugt.

Zur Berechnung der Sättigungs-MS wurden also in (3) als α_i die für (111) geltenden Werte $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ angesetzt. Damit wird aus (3) mit (4) und (5):

$$\lambda_S^\sigma = \lambda_S^0 - \frac{2}{3\pi}\left(A + \frac{1}{3}B + 3C\right). \qquad (7)$$

Die nach (7) berechneten Zahlenwerte bringt Tab. 2 in Zeile 11, darunter stehen die experimentellen Werte. In Übereinstimmung mit den Messungen von Honda und Shimizu[8] für 45% Ni und von Honda und Terada[9] für 50,7% Ni ergibt die Berechnung (für 50,7% im Fall b und c) *negative* λ_s^σ entsprechend der großen Anisotropie der MS, die sich in Tab. 2 in den Unterschieden zwischen λ_{100} und λ_{111} ausdrückt. Bei 53,7% Ni führt nur die unter c angenommene, mit Lichtenbergers Messungen noch verträgliche Anisotropie auf einen negativen Wert; die Messung (Abb. 2, S. 234) ergab in Übereinstimmung mit den Rechnungen a und b keinen Vorzeichenwechsel. Abb. 2 zeigt, wie mit weiterer Abnahme der magnetostriktiven Anisotropie (vgl. I, Abb. 5) λ_s^σ weiter steigt[10].

Die Annahme einer Änderung der spontanen Gitterverzerrung durch Zugspannung (vgl. I) ist also bei den Fe-Ni-Legierungen entbehrlich.

[10] Die am Schluß von I aus einer Messung von v. Auwers abgeleitete Vermutung über die magnetostriktiv isotrope Legierung mit 60% Ni hat sich demnach nicht bestätigt.

[8] K. Honda u. S. Shimizu, Philos. Mag. (6) **4**, 338 [1902].

[9] K. Honda u. T. Terada, Philos. Mag. (6) **14**, 65 [1907].

Untersuchungen über die Ausbreitung von Raumwellen II

Von Walter Budde*

(Z. Naturforschg. **6a**, 238—242 [1951]; eingegangen am 9. April 1951)

Bei der Bestimmung der Ausbreitungsrichtung von Kurzwellen treten kurzzeitige Schwankungen der Azimutanzeige auf. In den ersten Morgenstunden sind im allgemeinen die Schwankungen ziemlich groß, nehmen jedoch im Laufe des Morgens ab und durchlaufen während der Mittagszeit ein Minimum. Dann nehmen die Schwankungen wieder zu, erreichen während des Nachmittags ein Maximum, um in den späten Nachmittag- und frühen Abendstunden wieder abzusinken. Ein jahreszeitlicher Gang der mittleren Schwankung läßt sich für die Monate Oktober bis Januar nicht erkennen.

In einer vorangegangenen Arbeit[1] wurden Untersuchungen mitgeteilt, die sich mit dem tageszeitlichen Gang der Großkreisausbrechungen beschäftigen. Im folgenden seien die bei der Richtungsbestimmung von Kurzwellen auftretenden kurzzeitigen Schwankungen der Anzeige des Azimuts betrachtet.

Kurzzeitige Schwankungen der scheinbaren Höhe der reflektierenden Schichten wurden von Dieminger, Goubeau und Zenneck[2] bei Registrierungen von Zenitreflexionen festgestellt. Diese Schwankungen werden auf Gebiete erhöhter oder verminderter Ionisation zurückgeführt, die sich durch die Ionosphäre bewegen. Die horizontalen Abmessungen dieser Wolken wurden bis zu 1 km und darunter festgestellt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Wolken betrug etwa 1000 m/sec. Durch Echoversuche wurde

* Aachen, Karl-Marx-Allee 154.

[1] W. Budde, Z. Naturforschg. **5a**, 683 [1950].

[2] W. Dieminger, G. Goubeau u. J. Zenneck, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **44**, 2 [1934].

die Existenz von Streuwolken auch von Harang und Stoffregen[3] sowie von Appleton und Naismith[4] nachgewiesen. Eckersley[5] stellte fest, daß die Streuwolken innerhalb der E-Schicht liegen und die F-Schicht frei von Streuwolken ist. Die Tatsache, daß die Wolken Tag und Nacht in gleicher Stärke vorhanden waren, ließ den Schluß zu, daß die Sonne nicht die hauptsächliche Ursache der Streuwolken sein kann. Andererseits wurde erhöhte Streutätigkeit gleichzeitig mit Wasserstofferuptionen auf der Sonne beobachtet.

Neuere Messungen von Krautkrämer[6] ergaben für die Geschwindigkeit der Streuwolken Werte bis zu einigen 100 m/sec mit einem Häufigkeitsmaximum bei 80—100 m/sec. Alle möglichen Wanderungsrichtungen der Streuwolken wurden festgestellt, wobei sich jedoch für die E-Reflexionen eine Bevorzugung bestimmter Richtungen ergab. Zeitweise waren die Schwankungen rein periodisch. Die am Boden auftretenden Feldstärkeschwankungen bei Reflexionsmessungen werden als Interferenzerscheinung gedeutet. Schon v. Handel und Crone hatten gezeigt, daß sich unter der Annahme, daß am Empfangsort zwei Strahlen miteinander interferieren, die an zwei räumlich voneinander entfernten und sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegenden Wolken reflektiert werden, die beobachteten Erscheinungen durch Interferenz deuten lassen. Von Malsch[7] werden Störungen im unteren Teil der E-Schicht oder einer darunterliegenden Schicht als Ursache für die Schwankungen sowohl der E- als auch der F-Reflexionen angenommen. Auch von Crone[8] wurden horizontale Strömungen in der reflektierenden Schicht festgestellt.

Bei Übertragungen mit Raumwellen wird man vermuten, daß infolge der Bewegungen der Streuwolken kurzzeitige Schwankungen der gemessenen Werte des Einfalls- oder Ausfallsazimuts auftreten. Die Schwankungen der Azimutanzeige können hervorgerufen sein durch wahre Großkreisausbrechungen oder auch bei richtungsempfindlichen Systemen mit inneren Fehlern in beträchtlichem Maße durch Mehrwegeausbreitung[9]. Messungen der kurzzeitigen Schwankungen dürften Rückschlüsse auf die wolkige Struktur der Ionosphäre (und ihren zeitlichen Verlauf) gestatten.

Meßergebnisse

Die im folgenden mitgeteilten Meßergebnisse beziehen sich auf die Versuche, die vom 8. Oktober 1944 bis zum 15. Januar 1945 auf der Strecke Ismaning/München—Kölby/Dänemark mit einer Frequenz von 9830 kHz durchgeführt wurden. Es wurde nur tagsüber registriert.

Jede Stunde der Zeit von Beginn der Registrierungen morgens bis zum Ende der Registrierungen abends wurde eingeteilt in 12 5-Minuten-Intervalle. Von jedem 5-Minuten-Intervall, in dem die Übertragung einwandfrei war, wurde das arithmetische Mittel der Azimutanzeige bestimmt. Sodann wurde die Differenz zwischen jedem 5-Minuten-Mittelwert und dem Mittelwert über die unmittelbar folgenden 5 Minuten gebildet. War in den folgenden 5 Minuten keine Registrierung vorhanden, weil der Sender oder der Empfänger ausgefallen war, oder war die Übertragung nicht einwandfrei, so wurde die Bildung eines Differenzwertes unterlassen. Der absolute Betrag der Differenz sei d genannt. Es wurden somit pro Stunde maximal 12 Werte für d erhalten. Der arithmetische Mittelwert über alle innerhalb einer Stunde erhaltenen d-Werte sei die „durchschnittliche Schwankung" S genannt, der arithmetische Mittelwert über alle an einem Tag gewonnenen d-Werte sei T genannt. Für jede Stunde der Registrierzeit, in der mindestens ein Wert für d erhalten wurde, ergibt sich somit ein Wert für S, für jeden Tag ein Wert für T.

S und T stellen mithin die Schwankung der 5-Minuten-Mittelwerte dar und geben ein gewisses Maß für die „Unruhe" in der Ionosphäre. Aus dem Vorstehenden ersieht man, in welchem Sinne das Wort „kurzzeitig" hier zu verstehen ist.

Abb. 1a zeigt für einen Oktobertag die durchschnittliche Schwankung in Abhängigkeit von der Tageszeit. (Die Großkreisabweichungen für diesen Tag zeigt Abb. 1a in [1].) Es sind aufgetragen die in der Zeit zwischen zwei vollen Stunden sich ergebenden Werte für S über der Uhrzeit. Morgens zu Beginn

[3] L. Harang u. W. Stoffregen, Nature [London] **142**, 832 [1938].
[4] E. V. Appleton u. R. Naismith, Nature [London] **143**, 243 [1939].
[5] T. L. Eckersley, Nature [London] **140**, 846 [1937]; **143**, 33 [1939].
[6] J. Krautkrämer, Arch. elektr. Übertragung **4**, 133 [1950].
[7] J. Malsch, Arch. elektr. Übertragung **2**, 58 [1948].
[8] W. Crone, Möglichkeiten und Grenzen der Richtungsmessung mit Raumwellen. Bericht des Ferdinand-Braun-Institutes Landsberg a. Lech [1944], Deutsche Luftfahrtforsch. Untersuch. und Mitt. 802/1.
[9] P. v. Handel, Über die Grenzen der Genauigkeit der Richtungs- und Entfernungsmessung mit drahtlosen Wellen über große Strecken. Deutsch. Akad. Luftfahrtforsch. Juli 1942.

der Übertragung ist die durchschnittliche Schwankung sehr groß und sinkt im Laufe des Vormittags bis auf einen minimalen Wert, der mittags erreicht wird. In

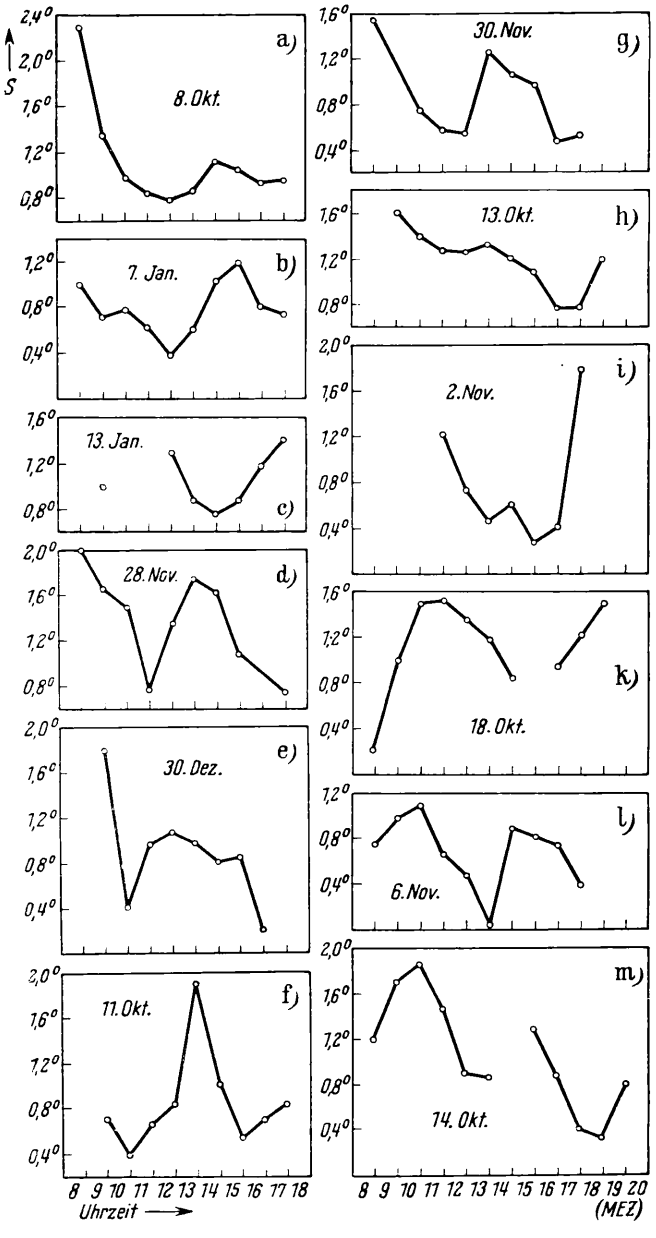


Abb. 1. Durchschnittliche Schwankung S in Abhängigkeit von der Tageszeit für verschiedene Tage.

den frühen Nachmittagsstunden steigt S wieder an, durchläuft ein relatives Maximum und dann nochmal ein relatives Minimum.

Die an einem Januartag gewonnenen Ergebnisse zeigt Abb. 1 b. Man erkennt auch hier wieder den hohen Betrag der durchschnittlichen Schwankung am Morgen und den Abfall während der Morgenstunden. Genau wie bei der durch Abb. 1 a wiedergegebenen Registrierung wird das Minimum der Schwankung in der Zeit zwischen 12 Uhr und 13 Uhr erreicht. Man sieht, daß bei Durchlaufen des Minimums die Schwankung auf einen kleineren Wert zurückgeht als in Abb. 1 a. Nach Mittag nimmt die Schwankung zu und erreicht in der Zeit zwischen 15 Uhr und 16 Uhr ein Maximum. Dieses Maximum liegt etwas später als das relative Maximum in den frühen Nachmittagsstunden in Abb. 1 a, hat jedoch etwa den gleichen Betrag. In den späten Nachmittagsstunden nimmt die Schwankung wieder ab.

Abb. 1 c gibt die Messungen eines weiteren Januartages wieder. Charakteristisch ist wieder das Minimum, das diesmal 2 Stunden später liegt als an den beiden bisher besprochenen Tagen, dessen Betrag aber etwa gleich dem Betrag des Minimums in Abb. 1 a ist.

An vielen anderen Tagen läßt sich ein qualitativ gleicher zeitlicher Verlauf der Schwankung erkennen: Die Registrierung beginnt fast immer morgens mit großen Werten der Schwankung. Die Schwankung wird im Laufe des Vormittags geringer und durchläuft ein relatives Minimum, wobei das Minimum in den meisten Fällen in die späten Vormittags- oder in die Mittagsstunden fällt. In den ersten Nachmittagsstunden steigt die durchschnittliche Schwankung gewöhnlich wieder an, durchläuft ein Maximum und fällt gegen Abend zu wieder ab.

An verschiedenen Tagen schienen die Charakteristika des tageszeitlichen Verlaufs auf besonders frühe Zeiten verlagert. So zeigt Abb. 1 d, daß an diesem Tag das Minimum in die Zeit zwischen 11 Uhr und 12 Uhr fällt und das Maximum schon in der Zeit zwischen 13 Uhr und 14 Uhr folgt. Der Betrag des Minimums ist wieder etwa gleich dem Betrag der Minima in den Abb. 1 a und 1 c.

In eine noch frühere Zeit fällt das Minimum in Abb. 1 e. An diesem Tag liegt das Maximum der Schwankung schon in der Mittagszeit. Auch in Abb. 1 f fällt das Minimum in die gleiche Zeit wie in Abb. 1 e. In beiden Abb. sind bemerkenswerterweise die Beträge von S zur Zeit des Minimums fast gleich und kleiner als der Betrag, den S gewöhnlich hat, wenn das Minimum in die Mittagszeit fällt. Um die Mittagszeit durchläuft die Schwankung ein Maximum, das an diesem Tag besonders hoch liegt. Abb. 1 g läßt erkennen, daß auch an diesem Tag das relative Maximum schon in die Mittagszeit fällt. Der Übergang

vom Minimum zum Maximum vollzieht sich hier sehr rasch.

An einigen Tagen wurde aber auch das Auftreten eines Minimums am Nachmittag oder in den frühen Abendstunden beobachtet. Dies zeigt Abb. 1h für einen Oktobertag. Während der Morgenstunden fällt die durchschnittliche Schwankung bis auf einen mittleren Wert, der mittags erreicht wird und über die Mittagszeit anhält. Nach Mittag sinkt die durchschnittliche Schwankung weiter und durchläuft im späten Nachmittag ein Minimum. Es fällt auf, daß der Betrag von S während der Zeit des Minimums ungefähr gleich ist dem Betrag, den S zur Zeit der Minima in den Abb. 1a und 1c hat. Abb. 1i zeigt Meßergebnisse eines Tages, an dem ebenfalls das Minimum der Schwankung am Nachmittag durchlaufen wird.

An manchen Tagen wurden gewisse Abweichungen von dem meistens gefundenen charakteristischen tageszeitlichen Gang der durchschnittlichen Schwankung gefunden. Die Meßergebnisse eines solchen Tages gibt Abb. 1k wieder. Die Registrierung beginnt mit sehr kleinen Werten der Schwankung am Morgen. Die Schwankung steigt dann rasch, durchläuft in den späten Morgenstunden ein Maximum, fällt über Mittag ab, erreicht am Nachmittag ein Minimum und steigt in den Abendstunden nochmal an. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die in Abb. 1l dargestellte Registrierung. Auch hier steigt die durchschnittliche Schwankung im Laufe der ersten Stunden der Registrierung an und durchläuft ein Maximum in den Morgenstunden. Mittags ist ein ausgeprägtes Minimum der durchschnittlichen Schwankung vorhanden, das fast den Wert Null erreicht. Ein Maximum in den Morgenstunden zeigt auch die durch Abb. 1m wiedergegebene Registrierung.

Abb. 2a zeigt die Mittelwerte der im Oktober gewonnenen Meßergebnisse. Entsprechend zeigen die Abb. 2b—2f die Mittelwerte für je eine Hälfte der folgenden Monate.

Abb. 2a zeigt deutlich den Abfall der Schwankung in den Abendstunden. Im übrigen ist der Verlauf der Kurve nicht sehr charakteristisch. Demgegenüber zeigt Abb. 2b für die erste Hälfte des November sehr charakteristisch den mittleren tageszeitlichen Gang der durchschnittlichen Schwankung. Die Schwankung nimmt in den ersten Morgenstunden von großen Werten stark ab. In den späten Morgenstunden ist die Schwankung gering, steigt nach Mittag an, erreicht zwischen 14 Uhr und 15 Uhr ein relatives Maximum und fällt später wieder ab. Sehr gut zeigen den charakteristischen Verlauf auch die Abb. 2c und 2d für die zweite Hälfte des Novembers bzw. die erste Hälfte des Dezembers.

Während in den Abb. 2b, c, d die relativen Minima ziemlich flach sind, sind die folgenden Maxima verhältnismäßig scharf. Bemerkenswert ist, daß die relativen Maxima in den 3 Abb. an der gleichen Stelle liegen und auch im Betrag nicht allzuweit voneinander abweichen. Auch Abb. 2e, die die in der zweiten Hälfte des Dezembers angefallenen Meßergebnisse wiedergibt, zeigt ein relatives Maximum für die Zeit zwischen 14 Uhr und 15 Uhr. Abb. 2f läßt erkennen, daß bei den Meßergebnissen der ersten Januarhälfte das relative Maximum am Nachmittag etwas später liegt. Die Abb. 2e und 2f weichen in verschiedenen Teilen vom charakteristischen Verlauf ab.

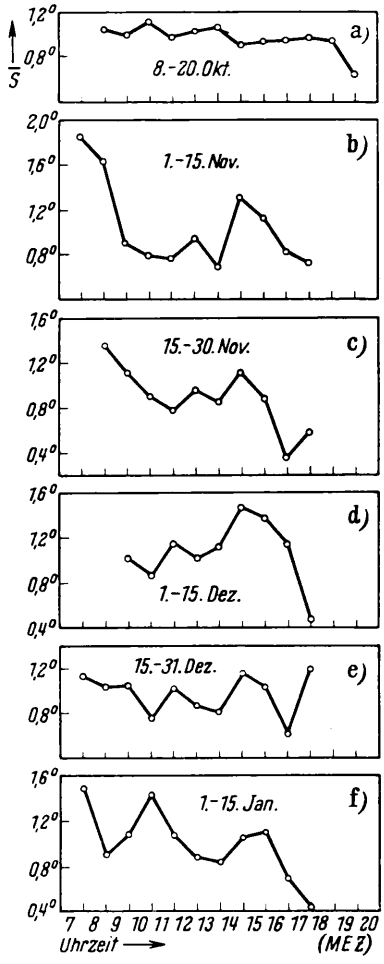


Abb. 2. Halbmonatsmittelwerte der durchschnittlichen Schwankung in Abhängigkeit von der Tageszeit.

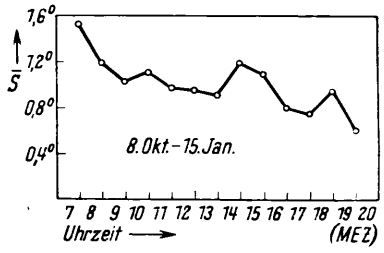


Abb. 3. Gesamtmittelwerte der durchschnittlichen Schwankung in Abhängigkeit von der Tageszeit.

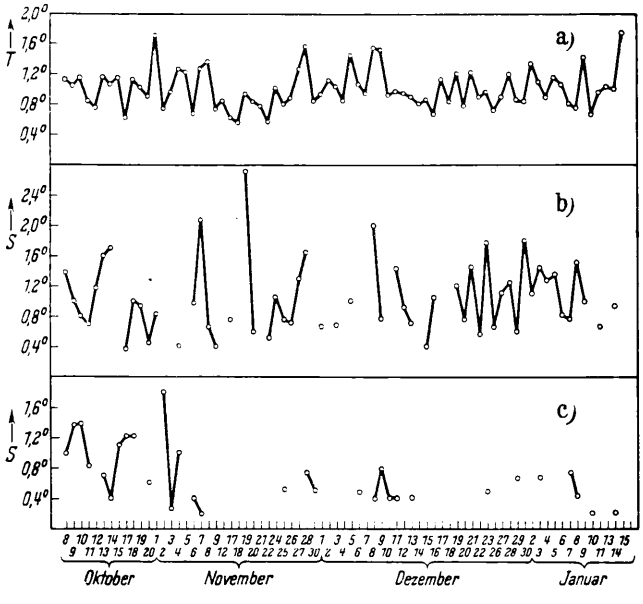


Abb. 4. a) Tagesmittelwerte der Schwankung in Abhängigkeit von der Jahreszeit. b) Zwischen 9 Uhr und 10 Uhr gewonnene Werte der durchschnittlichen Schwankung in Abhängigkeit von der Jahreszeit. c) Zwischen 17 Uhr und 18 Uhr gewonnene Werte der durchschnittlichen Schwankung in Abhängigkeit von der Jahreszeit.

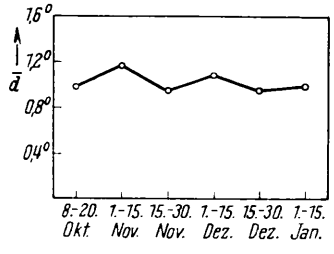


Abb. 5. Mittelwerte über alle innerhalb eines halben Monats gewonnenen Werte für d.

Eine Mittelung über alle Tage, an denen registriert wurde, zeigt Abb. 3. Man erkennt auch hier sehr deutlich den charakteristischen Verlauf. Das relative Maximum am Nachmittag liegt, wie bei Abb. 2 b, c, d, e, zwischen 14 Uhr und 15 Uhr.

Ein ausgeprägter jahreszeitlicher Gang der Schwankung wurde für die betrachtete Zeit nicht gefunden. Abb. 4 a zeigt die Tagesmittelwerte der Schwankung in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Als Abszisse ist das Datum aufgetragen. Als Ordinate sind aufgetragen die Tagesmittelwerte der durchschnittlichen Schwankung. Außer dem Fehlen eines erkennbaren jahreszeitlichen Ganges ist bemerkenswert, daß bis auf ganz wenige Ausnahmen alle Tagesmittelwerte innerhalb des gleichen Bereiches liegen wie die über die ganze Registrierzeit gemittelten Stundenmittelwerte nach Abb. 3. Die höchsten vorkommenden Tagesmittelwerte sind höchstens dreimal so groß wie die kleinsten Tagesmittelwerte. Tage mit außergewöhnlich kleinem oder auch großem Mittelwert der durchschnittlichen Schwankung wurden nicht beobachtet.

Abb. 4 b zeigt das Mittel der zwischen 9 Uhr und 10 Uhr gewonnenen Werte der durchschnittlichen Schwankung in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Abb. 4 c zeigt die gleiche Darstellung für die zwischen 17 Uhr und 18 Uhr gewonnenen Stundenmittelwerte. Ein Blick auf Abb. 3 läßt schon vermuten, daß die Werte in Abb. 4 b im Mittel höher liegen müssen als die Werte in Abb. 4 c. Darüber hinaus erkennt man, daß in den Abb. 4 b und 4 c die Werte stärker streuen als in Abb. 4 a. In Abb. 4 b sind die größten Werte 5—6-mal so groß wie die kleinsten.

In Abb. 4 c ist der höchste vorkommende Wert gar 9-mal so groß wie die kleinsten vorkommenden. In Abb. 4 c fällt weiter auf, daß die Streuung der Mittelwerte im Oktober und den ersten Tagen des Novembers sehr groß, in der darauffolgenden Zeit jedoch erheblich geringer ist.

In Abb. 5 sind die arithmetischen Mittelwerte über alle innerhalb eines halben Monats gewonnenen d-Werte dargestellt.

Der erste Wert gibt das Mittel über die Zeit vom 8. bis 20. Oktober. Der Mittelwert über alle während der Registrierzeit gemachten Messungen ist 1,02°.

Untersuchung der Streuung von Positronen an Elektronen in der Wilsonschen Nebelkammer

Von O. RITTER, C. LIESEBERG, H. MAIER-LEIBNITZ, A. PAPKOW, K. SCHMEISER und W. BOTHE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 243—249 [1951]; eingegangen am 31. März 1951)

In einer „langsamen", mit Methan gefüllten Wilson-Kammer, die hier beschrieben wird, wird die Streuung von Positronen aus Cu^{64} an Elektronen untersucht. Aus 5000 Aufnahmen mit 2900 m ausgewerteter Positronenbahnlänge wird die Häufigkeit von Stößen mit verschiedener Energieübertragung im Energiebereich 100—400 ekV bestimmt und mit der Theorie von Möller-Bhabha verglichen. Innerhalb der experimentellen Unsicherheit besteht Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Absolutwerten. Ein Dreierstoß zwischen einem Positron und zwei Elektronen wurde beobachtet.

1. Ziel der Untersuchung

Die Streuung von Positronen an Elektronen ist in mancher Hinsicht interessanter als die Elektron-Elektron-Streuung. Die Stoßpartner sind unterscheidbar, und man kann daher Stöße mit sehr großer Energieübertragung (zentrale Stöße) unterscheiden von solchen mit sehr kleiner Energieübertragung (streifende Stöße); man kann also hier Stöße untersuchen, bei denen sich die Teilchen sehr nahe kommen. Etwaige Abweichungen von der Theorie sollten sich hier in erster Linie bemerkbar machen. Insbesondere kann durch solche Streuversuche die Diracsche Lochtheorie des Positrons geprüft werden. Die Wirkungsquerschnitte der Positron-Elektron-Streuung sind von Bhabha[1] nach der Theorie von Möller[2] berechnet worden. Die einzige experimentelle Untersuchung stammt von Bothe und Ho[3]. Sie ist der Vorläufer der jetzigen, in der versucht werden sollte, mit einem größeren experimentellen Material und bei etwas höheren Energien diese Wirkungsquerschnitte zu bestimmen.

2. Die Nebelkammer

Nach den früheren guten Erfahrungen mit der langsam expandierten Kammer mit großer Empfindlichkeitszeit[4] wurde ein neues Modell dieses Typs gebaut, mit dem es möglich ist, auch mit Überdruck von einigen Atmosphären in der Kammer zu arbeiten. Abb. 1 ist eine halbschematische Darstellung der Kammer. Der Boden des Kammervolumens K wird von der Kammerflüssigkeit (50% Alkohol + 50% Wasser) gebildet, die das Innere eines großen Metallbalgs erfüllt. Durch das mit schwarzem Samt bedeckte Sieb S wird die Wellenbildung bei der Expansion vermindert. Die Steuerung der Kammer ist pneumatisch. Durch das Nadelventil N_1 wird dauernd Preßluft in schwachem Strom in den Windkessel W geleitet. Dadurch steigt der Flüssigkeitsspiegel in der Kammer langsam an, bis ein gewisser Druck erreicht ist, bei dem im Quecksilbermanometer, das bei M angeschlossen ist, ein Kontakt geschlossen wird. Damit wird die Expansion gestartet: Zunächst wird magnetisch das Hauptventil H geöffnet. Dadurch gleicht sich der Überdruck in W und der Kammer relativ schnell mit dem normalen Druck im Zylinder Z aus. Das Volumen von Z kann durch einen Kolben verändert werden. Diesem raschen Druckabfall folgt ein langsamerer Abfall durch Druckausgleich mit der Außenluft über das Nadelventil N_2. Die Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche kann mit Hilfe der über einen dünnen Metallbalg herausgeführten Stange St verfolgt und nach oben und unten begrenzt werden.

Der Expansionszyklus verläuft vollautomatisch in vier Takten, die über verschiebbare Kontakte im Quecksilberbarometer von der fallenden Quecksilbersäule ausgelöst werden: 1. Beim Beginn der Expansion wird gleichzeitig über ein Relais eingeschaltet: die Beleuchtung, indem eine vorher mit 10 A brennende Bogenlampe mit 150 A überlastet wird; dazu das magnetische Feld in den Helmholtzspulen Sp. 2. Wenn die Expansion soweit fortgeschritten ist, daß durchgehende Teilchen sofort Bahnen erzeugen, wird das elektrische Feld zum Herausziehen von Ionen, das an Drähten F unter dem Kammerdeckel liegt, abgeschaltet, und gleichzeitig wird die Strahlenquelle vor das Kammerfenster gebracht (s. später). 3. Etwa 0,5 sec darauf folgt die Exposition durch Öffnen des doppelten Verschlusses V vor den beiden Kameras, die stereoskopische Bildpaare mit 23° Winkel zueinander aufneh-

[1] H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **154**, 195 [1936].
[2] Chr. Möller, Ann. Physik **14**, 531 [1932].
[3] W. Bothe u. Z. W. Ho, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1946**, S. 59.
[4] H. Maier-Leibnitz, Z. Physik **112**, 569 [1936].

men. Die Belichtungszeit ist etwa $^1/_{10}$ sec, die Optik Voigtländer Heliar 1 : 3,5 oder Schneider Xenar 1 : 2,5; f = 50 mm. 4. Nach der Belichtung wird das Hauptexpansionsventil durch Federdruck über ein Kniegelenk geschlossen, die Bogenlampe wieder normal belastet, das

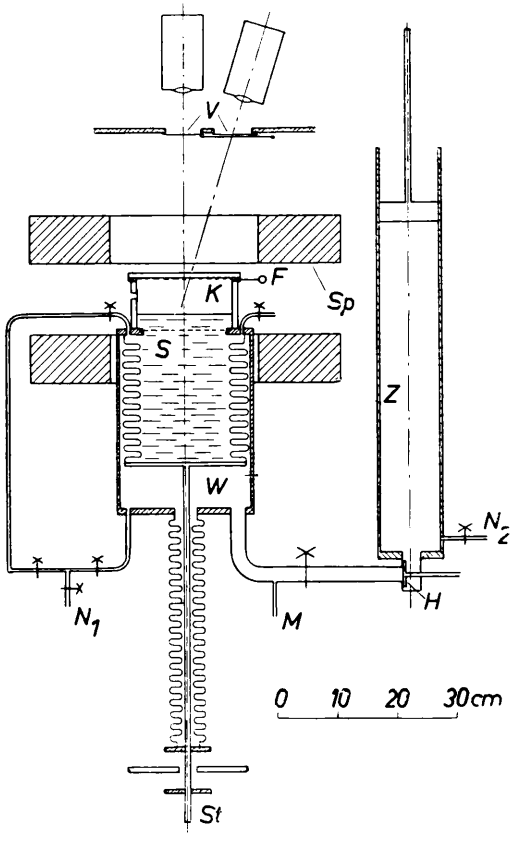


Abb. 1. Wilson-Kammeranordnung, schematisch. K Kammerraum; S mit Samt bedecktes Sieb; F Elektrode für elektrisches Feld; Sp Helmholtz-Spulen; N_1 Nadelventil für stetige Zufuhr von Druckluft; W Windkessel zur Druckübertragung auf die Kammer; M Anschluß für Quecksilbermanometer mit Auslösekontakten; H Hauptventil für die Expansion; Z Zylinder für schnellen Druckausgleich bei der Expansion; N_2 Nadelventil für langsame Nachexpansion und für Druckausgleich zwischen Z und der Außenluft zwischen den Expansionen; St Stange zur Begrenzung und Kontrolle der Kolbenbewegungen; V Doppelverschluß für die Kamera.

Magnetfeld abgeschaltet, das elektrische Feld wieder angelegt und die Filme in den Kameras um eine Bildbreite weitergedreht. Der Druck im Ausgleichzylinder gleicht sich langsam mit der Außenluft aus; der Druck im Windkessel und in den Kammern steigt wieder an bis zur nächsten Expansion, die nach 1—1$^1/_2$ min stattfindet.

Die Apparatur ist im Betrieb sehr konstant. Außer dem Auswechseln der Bogenlampenkohlen ist nur bei größeren Temperaturänderungen eine Veränderung des Expansionsverhältnisses durch Verschieben aller Kontakte im Quecksilbermanometer notwendig.

Zum Füllen der Kammer mit Gasen wird der Metallbalg von außen ausgezogen, bis durch die seitlichen Zuführungen der Kammer Gas durchgeleitet werden kann.

3. Versuchsgeometrie, Streugas und Magnetfeld

Als Strahlenquelle diente Cu^{64}, das am Heidelberger Zyklotron hergestellt wurde. Die Präparate wurden in Form kleiner Blechstücke auf einem Träger außerhalb der Kammer montiert und mit einem Schnurzug im zweiten Takt der Expansion (s. o.) vor die Öffnung eines Kanals aus Blei und Pertinax gezogen (Abb. 2), der die Aufgabe hatte, die negativen Elektronen und die Vernichtungs-γ-Strahlen von Cu^{64} möglichst von der Kammer fernzuhalten

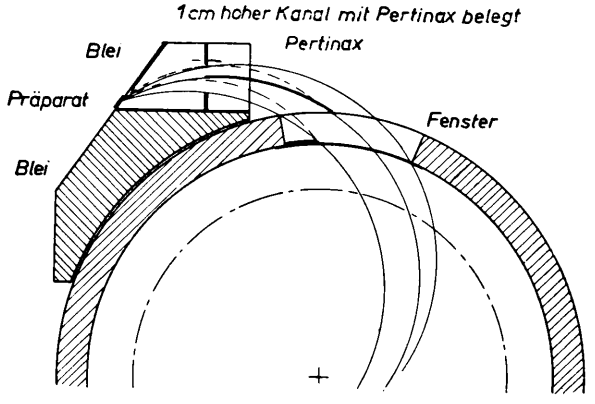


Abb. 2. Präparatanordnung mit Wegblendung der weichen β-Strahlen. Die eingezeichneten idealen Bahnen sind für Energien von 300 ekV (ausgezogen) und für 200 ekV (gestrichelt). Der strichpunktierte Kreis in der Kammer bezeichnet das Gebiet, außerhalb dessen keine Ereignisse berücksichtigt wurden.

und mit Hilfe des Randfeldes der Helmholtz-Spulen von den Positronen bevorzugt den Energiebereich von 200 bis 400 ekV durchzulassen. Durch ein Glimmerfenster von 6 mg/cm² Dicke und 3,5 × 1,2 cm Fläche traten die β-Strahlen in einem flachen Bündel in die Kammer ein. Der innere Durchmesser der Kammer war 16 cm, die Tiefe des beleuchteten Bereichs 4 cm.

Als Kammerfüllung war ein Gas zu wählen, das viele Elektronen pro Molekel bei niedriger Ordnungszahl besitzt, damit man nicht zu wenig Stöße pro Positronenbahn erhält, und damit andererseits die Vielfachstreuung nicht zu groß wird. Es wurde Methan bei etwa 1,5 Atmosphären Anfangsdruck verwendet. Zusammen mit dem Alkohol-Wasser-Gemisch ergab sich damit eine Elektronendichte von $2{,}9 \cdot 10^{20}$/cm³ im mittleren Zeitpunkt des Durchgangs der Teilchen.

Die magnetische Feldstärke betrug 300 Gauß. Sie war dadurch praktisch vorgeschrieben, daß sie einerseits groß genug sein sollte, um trotz der Vielfachstreuung gut meßbare Krümmungen der Bahnen zu geben, und andererseits nicht so groß sein durfte, daß die Bahnen sich am Rand der Kammer zusammendrängten.

O. Ritter, C. Lieseberg, H. Maier-Leibnitz, A. Papkow, K. Schmeiser, und W. Bothe, Untersuchung der Streuung von Positronen an Elektronen in der Wilsonschen Nebelkammer. (S. 243)

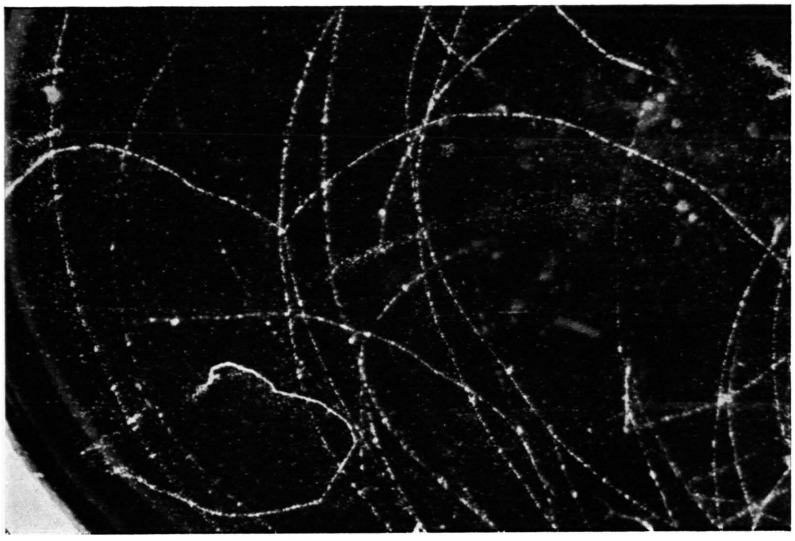


Abb. 3.

Abb. 4.

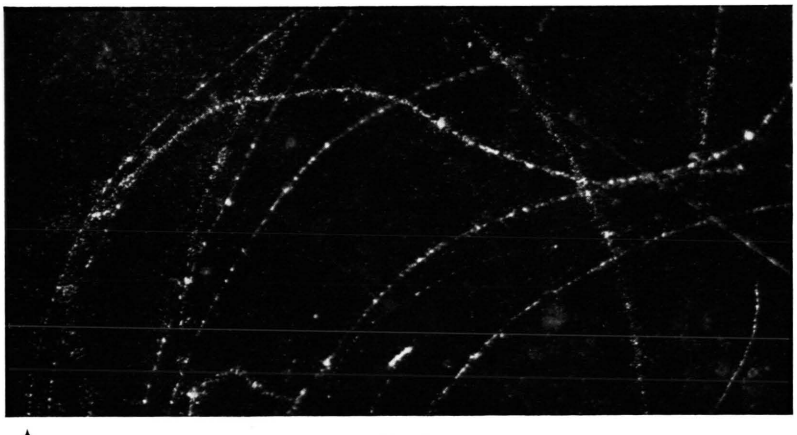


Abb. 5.

Abb. 3—5. Typische Stöße von Positronen mit Elektronen.

Abb. 3. Energie des Positrons $E = 215$ ekV, auf das Elektron übertragener Energiebruchteil $\varepsilon = 0{,}35$;

Abb. 4: $E = 240$ ekV, $\varepsilon = 0{,}90$;

Abb. 5: $E = 80$ ekV, $\varepsilon = 0{,}95$.

Natürliche Größe. Magnetfeld 300 Gauß.

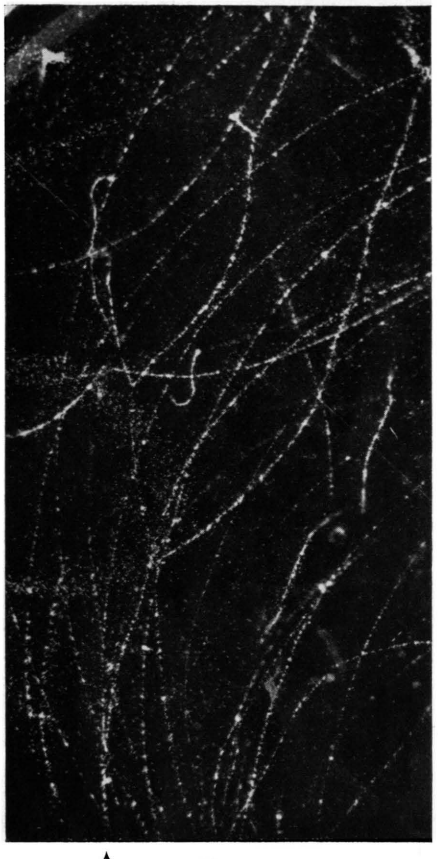


Abb. 8.

Abb. 8. Mehrere aufeinanderfolgende Stöße. Anfangsenergie des Positrons 400 ekV. Bei jedem der drei sichtbaren Stöße verliert das stoßende Teilchen 25% seiner Energie. Nat. Gr., Magnetfeld 300 Gauß.

Abb. 9.

Abb. 9. Ein seltenes Ereignis: Ein Positron stößt mit zwei Elektronen gleichzeitig zusammen, die wahrscheinlich der K-Schale desselben Atoms angehören. Energie des Positrons vor dem Stoß 212 ekV. Der Impulssatz erlaubt nicht, den Stoß in zwei getrennte Stöße zu zerlegen. Nat. Gr., Magnetfeld 300 Gauß.

Abb. 10. Vernichtung eines schnellen Positrons im Gas. Stereoskopisches Bildpaar, 0,74 nat. Größe. Magnetfeld 300 Gauß. Die durch den Pfeil bezeichnete Bahn bricht etwa in der Mitte des beleuchteten Kammerbereichs ab.

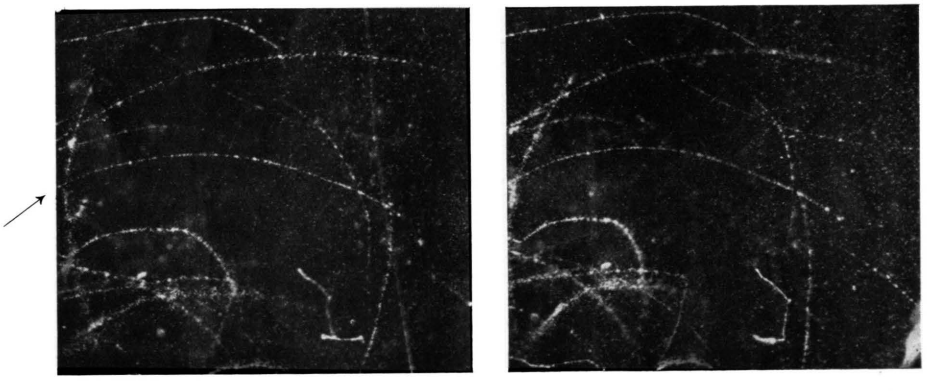


Abb. 10.

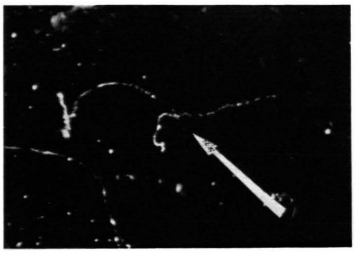


Abb. 1.

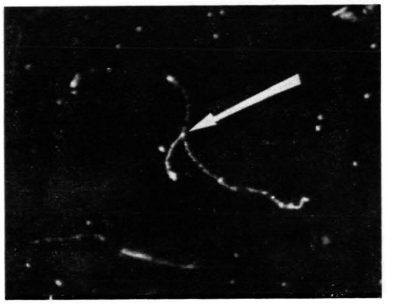


Abb. 4.

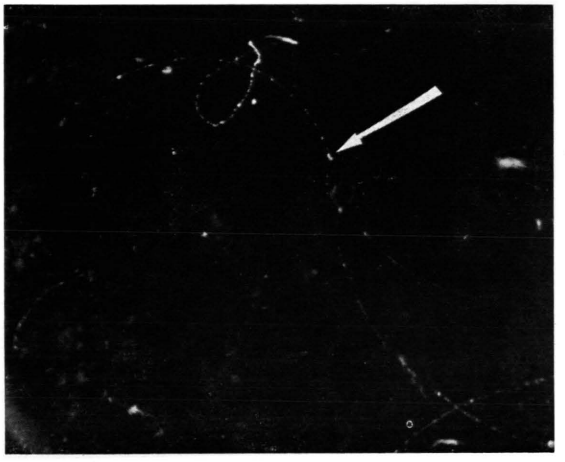


Abb. 2.

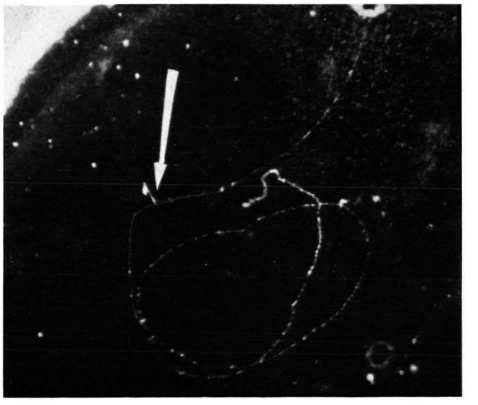


Abb. 5.

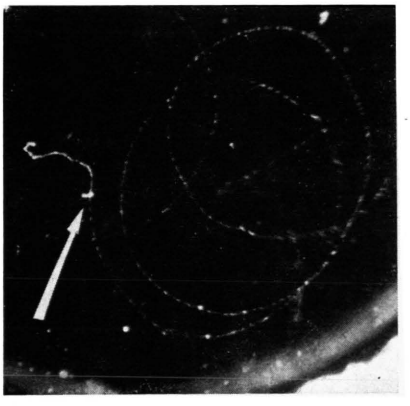


Abb. 3.

Abb. 1—5: Nebelkammerbilder der „inneren Umwandlung" von γ-Strahlung ($^2/_3$ der natürlichen Größe). Neben dem normalen Zerfallselektron des β-aktiven Xenons erscheinen zwei weitere Elektronen aus der Atomhülle, von denen das eine durch die Kern-γ-Strahlung (Photoelektron) und das andere durch die hierdurch angeregte Röntgenstrahlung ausgelöst (Auger-Elektron) ist. Die Pfeile zeigen auf den gemeinsamen Ausgangspunkt der 3 Bahnen.

Abb. 1 und 2. β-Zerfall des ^{133}X. Abb. 3 bis 5. β-Zerfall des ^{135}X.

4. Die Aufnahmen und ihre Auswertung

Mit der beschriebenen Anordnung wurden mehrere Meßreihen gemacht, wobei die Abklingung der Cu^{64}-Präparate durch Verwendung wachsend größerer Teile des bestrahlten Bleches einigermaßen ausgeglichen wurde. Bei der Auswertung wurden alle Teile der Meßreihen weggelassen, bei denen mehr als etwa 25 Bahnen pro Aufnahme auftraten, weil bei solchen Aufnahmen die Verfolgung der einzelnen Bahnen zu mühsam und schließlich unsicher wurde. Von ursprünglich 5000 Aufnahmen wurden 3020 ausgewertet.

Die Abb. 3 bis 5 * zeigen einige typische Aufnahmen von Positron-Elektron-Stößen. Man erkennt die Ausscheidung der energiearmen Primärteilchen durch die Abblendung außerhalb der Kammer; der Anteil der γ-Strahlen und Ultrastrahlung an den Bahnen ist merkbar, aber gering. Als Positronen wurden alle Bahnen gezählt, die mit dem richtigen Vorzeichen der Krümmung vom Fenster ausgingen. Rückläufige negative Elektronen wurden dabei sicher nicht in merklichem Betrage mitgezählt. Die relativ starke Vielfachstreuung der Bahnen ist deutlich erkennbar. Nach dem Rande zu werden die Bahnen verwaschen. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, daß eine Zone festgelegt wurde (in Abb. 2 eingezeichnet), außerhalb derer etwa auftretende Zusammenstöße nicht berücksichtigt wurden.

Die stereoskopischen Aufnahmen wurden mindestens zweimal sorgfältig nach Positron-Elektron-Stößen abgesucht, einmal mit einem Stereoskop, und dann mit Rückprojektion in die ursprüngliche Lage und Größe. Für die Rückprojektion wurden die Aufnahmekameras und ihre Lagerung verwendet. Die Projektionsfläche war ein Tisch, der in Höhe, Neigungswinkel und Azimut der Neigung meßbar verstellt werden konnte. Die Tiefenlage eines Bahnpunktes konnte auf weniger als 1 mm genau festgelegt werden. Für die Verfolgung der Bahnen bei der Rückprojektion erwies sich als große Hilfe die stereoskopische Betrachtung einer Kopie der Originalfilme während der Auswertung.

Für die Auswertung der einzelnen Stöße wünscht man die Positronenenergie E vor dem Stoß und den auf das Elektron übertragenen Bruchteil ε dieser Energie zu kennen. Man kann messen: die Krümmung im Magnetfeld für die drei Teilbahnen, außerdem in vielen Fällen die Reichweite einer Bahn nach dem Stoß, und schließlich die Winkel α^+ und α^- der Teilchenbahnen nach dem Stoß gegenüber der Anfangsrichtung. Bei einer Bahn, die alle diese Stücke zeigt, kann also die Energie vor dem Stoß auf zwei Weisen gemessen werden, entweder aus der Krümmung der Bahn vor dem Stoß oder aus der Krümmung oder Reichweite der beiden Bahnen nach dem Stoß. Tatsächlich wurden beide Arten angewendet, soweit möglich, und ein Mittel unter Abschätzung der jeweiligen relativen Genauigkeit gebildet; sehr oft konnte allerdings nur die eine oder andere Art der Messung angewendet werden. Die Energieübertragung beim Stoß ergibt sich entweder aus den Stoßwinkeln, oder aus der Anfangsenergie und der Reichweite eines Teilchens nach dem Stoß, oder aus den drei Einzelenergien. Bei mittleren Werten der Energieübertragung wurde die Stoßwinkelmessung als genaueste Bestimmungsmethode verwendet. Es gilt

$$\varepsilon = \frac{(\gamma+1)\sin^2\alpha^+}{2+(\gamma-1)\sin^2\alpha^+} = \frac{2\cos^2\alpha^-}{2+(\gamma-1)\sin^2\alpha^-},$$

$\gamma = (1-\beta^2)^{-1/2}$; βc = Primärgeschwindigkeit. Bei kleinen und großen Energieübertragungen ist es besser, die Reichweite des energiearmen Endteilchens zu verwenden.

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung der Bahnkrümmung liegt in der unvermeidlichen Vielfachstreuung. Diese Schwierigkeit ist grundsätzlicher Art, solange man nicht mit gut monochromatischen Primärpositronen arbeitet. Um die Vielfachstreuung herabzusetzen, müßte man entweder den Druck verringern oder größere Positronenenergien verwenden. In beiden Fällen werden die Stöße rasch so selten, daß sehr viel längere Meßreihen erforderlich wären, weil die Zahl der Bahnen je Aufnahme eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. Die hier gewählten Versuchsbedingungen stellen in der Tat einen Kompromiß dar.

Der eine von uns [5] hat den durch Vielfachstreuung entstehenden Fehler für verschiedene Arten der Auswertung berechnet. Um die sehr umfangreiche Auswertearbeit möglichst einfach zu halten, wurde im allgemeinen die dort mit c bezeichnete Methode verwendet, bei der durch den Anfangs- und den Endpunkt der Bahn ein Kreis so gelegt wird, daß das mittlere Quadrat der Abweichung der Bahn vom Kreis möglichst klein wird. Bei Einzelstreuungen um mehr als etwa 5° wurde abgeteilt und über die Stücke gemittelt.

Stöße mit Primärenergien unter 100 ekV wurden

* Abb. 3—5 s. Tafel S. 244 a.

[5] W. Bothe, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1948**, Nr. 5.

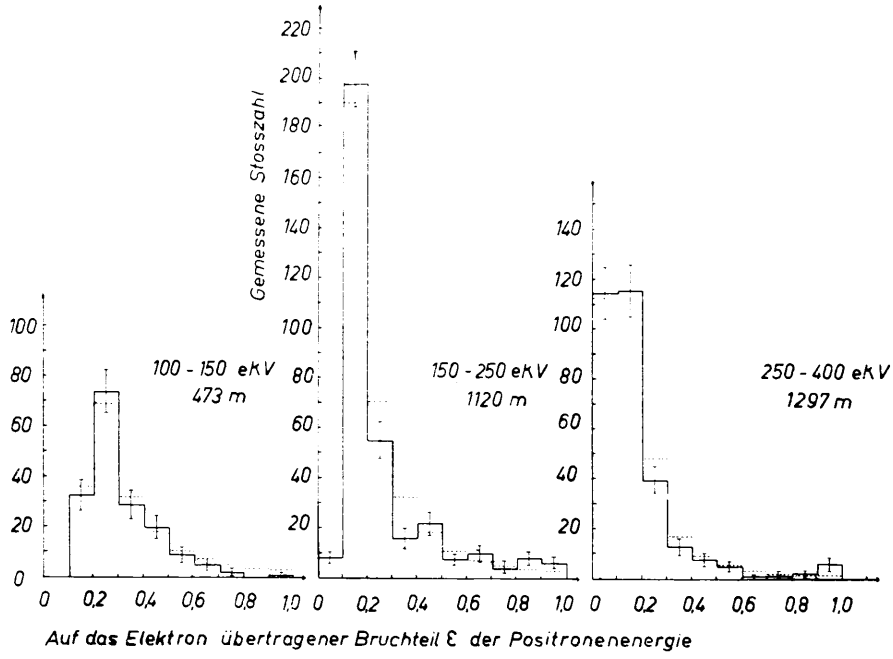


Abb. 6. Beobachtete Zahl von Positron-Elektron-Stößen in den Energiebereichen 100—150 ekV, 150—250 ekV, 250—400 ekV. Die untersuchten Bahnenlängen sind mit angeschrieben. Die mit eingezeichneten gestrichelten Linien sind die Erwartungswerte einschließlich der aus experimentellen Gründen angebrachten Korrekturen. Die in Abb. 6 und 7 eingezeichneten Fehler sind die mittleren statistischen.

nicht in die Auswertung aufgenommen, weil die Unsicherheit durch Vielfachstreuung zu groß gewesen wäre. Außerdem wurden solche Stöße weggelassen, bei denen der stereoskopischen Betrachtung nach das Sekundärelektron eine Reichweite von nicht mehr als 1 cm, entsprechend einer Energie von 21 ekV, hatte. Bei einem kleinen Teil der beobachteten Stöße konnte zwar der Stoß selbst eindeutig festgestellt, aber die Energie oder die Energieübertragung nicht ermittelt werden. Dies wurde durch einen Abschlag von 9% an allen Erwartungswerten berücksichtigt.

Um absolute Wirkungsquerschnitte angeben zu können, muß noch für jedes Energieintervall die gesamte Länge aller Bahnen gemessen werden, an denen ein vorkommender Stoß hätte gefunden werden müssen. Zu diesem Zweck wurde jede zwanzigste Aufnahme in den Abstand der Mittelebene der Kamera projiziert und in dieser Projektion die Länge und Energie aller Bahnen innerhalb der Beobachtungszone (s. o.) gemessen. Für solche Bahnen, die innerhalb dieser Zone den beleuchteten Bereich der Kammer nach oben oder unten verließen, wurde 1 cm der sichtbaren Bahn nicht mitgerechnet, weil auf dem letzten cm der Bahn ein Stoß wahrscheinlich der Beobachtung entgangen wäre.

5. Ergebnisse

Die beobachteten Positron-Elektron-Stöße wurden nach der Primärenergie in Gruppen von 100—150 ekV, 150—250 ekV und 250—400 ekV zusammengefaßt. Die Zahl der beobachteten Stöße in jeder dieser drei Gruppen ist in Abb. 6 eingetragen. Dabei ist für jede der drei Gruppen die Gesamtlänge der beobachteten Bahnen angeschrieben, wie sie sich aus der beschriebenen Ausmessung von Stichproben der Aufnahmen berechnet, mit einer kleinen Korrektur für den schiefen Durchgang der Bahnen durch die Kammer.

Um zu prüfen, ob alle auftretenden Stöße auch beobachtet wurden, wurde die Richtungsverteilung der Stoßebenen untersucht, die natürlich keine Vorzugsrichtung zeigen sollte. Gemessen wurde das Häufigkeitsverhältnis der Stoßebenen, die mehr als 45° zur Kammerebene geneigt waren, zu denen, die weniger als 45° geneigt waren. Dieses Verhältnis war kleiner als 1; bei einem Teil der Auswertung war es 0,43, bei einem zweiten Teil mit einem anderen Beobachter etwas höher, nämlich 0,76. Es wurde also ein Teil der Stöße mit stark geneigter Stoßebene nicht gefunden, wohl weil einer der Stoßpartner den beleuchteten Teil der Kammer zu schnell verließ. Dies ist beim

Vergleich mit der Theorie (Ziff. 6) zu berücksichtigen.

Der mittlere Fehler der Energieangaben ist recht beträchtlich. Nach Zitat [5] ist der mittlere relative Fehler der Krümmungsradien ϱ bei unserer Auswertung etwa

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = 1{,}1\,\frac{\lambda\,\varrho}{l}$$

für eine Bahn der Länge l, wobei der mittlere Vielfachstreuwinkel λ, den das Teilchen auf dieser Bahnlänge erfährt, nach einer der bekannten Formeln zu berechnen ist. Damit wird bei einer Bahnlänge von 6 cm, die etwa die mittlere Länge der Stoßbahn in der Kammer ist, der mittlere Fehler der Energiemessung bei 100, 250, 400 ekV: 44, 29, 23%. Bei der Messung der relativen Energieübertragung ε aus den Stoßwinkeln ist der mittlere Fehler der Energieübertragung etwa 0,05. Bei den Stößen, die mit Hilfe der Reichweite eines Stoß-Partners gemessen werden, ist die mittlere Schwankung der Reichweitenmessung (etwa 15 % nach der Untersuchung von Liesegang[6]) und der Fehler der Messung der Primärenergie zu berücksichtigen, aber der Fehler von ε ist auch in diesem Fall kleiner als 0,05.

6. Vergleich mit der Theorie

Die von Bhabha[1] berechnete Wahrscheinlichkeit, daß ein Positron mit der Gesamtenergie $\gamma m_0 c^2$ auf der Bahnstrecke $\mathrm{d}l$ in einem Gas mit der Elektronendichte N/cm^3 einem Elektron den Bruchteil ε bis $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ seiner Energie überträgt, ist

$$W(\gamma, \varepsilon)\,\mathrm{d}l\,\mathrm{d}\varepsilon = \left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right)^2 \frac{\pi N\,\mathrm{d}l\,\mathrm{d}\varepsilon}{(\gamma+1)(\gamma-1)^2}\,(P_\mathrm{I} + P_\mathrm{II} + P_\mathrm{i});$$

$$P_\mathrm{I} = \frac{2\gamma^2}{\varepsilon^2} - \frac{2(\gamma^2-1)}{\varepsilon} + (\gamma-1)^2;$$

$$P_\mathrm{II} = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^2 \{\gamma^2 + 2\gamma + 3 - 2(\gamma-1)^2\,\varepsilon\,(1-\varepsilon)\};$$

$$P_\mathrm{i} = -2\,\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\left\{\frac{\gamma(\gamma+2)}{\varepsilon} - 2(\gamma^2-1) + (\gamma-1)^2\,\varepsilon\right\}.$$

Dabei beschreibt der Anteil P_I den Vorgang der Streuung des Positrons als eines vom Elektron verschiedenen Teilchens. Nach der Diracschen Lochtheorie des Positrons ist dieser Vorgang jedoch so zu deuten, daß ein Elektron negativer Energie das primäre Loch auffüllt, so daß ein neues Loch (Positron) mit anderem Impuls entsteht, während das ursprüngliche Atomelektron mit positiver Energie die Impulsbilanz wieder herstellt. Dann existiert aber auch ein hiervon nicht zu unterscheidender zweiter Prozeß, bei dem die beiden Elektronen positiver und negativer Energie ihre Rollen vertauschen. Dieser Vorgang kann auch so beschrieben werden, daß das ursprüngliche Atomelektron und das Positron sich gegenseitig vernichten und die Vernichtungsenergie zur Bildung eines neuen Paares benutzt wird. Dieser zweite Prozeß wird durch das Glied P_II dargestellt. P_i endlich beschreibt die wellenmechanische Interferenz beider Vorgänge und hat negative Werte.

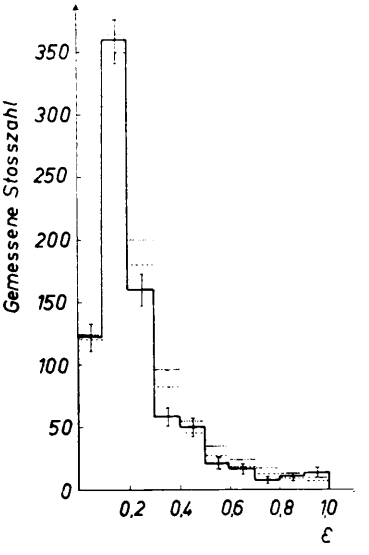


Abb. 7. Beobachtete Stoßzahl für den gesamten Energiebereich 100—400 ekV. Gestrichelt: Theoretische Erwartung; punktiert: Erwartung ohne die Polynome P_II und P_i.

Die Erwartungswerte für die drei in Abb. 6 gezeigten Kurven wurden für die drei Energiebereiche 100—150 ekV, 150—250 ekV und 250—400 ekV und für die Energieübertragungsintervalle ε = 0—0,1; 0,1—0,2; . . . 0,9—1,0 durch Integration der Formel und mit Hilfe der beobachteten Bahnlängenverteilung berechnet. Dabei wurden alle Stöße weggelassen, bei denen das Elektron weniger als 21 ekV bekommen würde. Die so erhaltenen Kurven wurden noch korrigiert für den Verlust an beobachteten Stößen bei stark geneigter Stoßebene (Ziff. 5) und an nicht ausmeßbaren Stößen (Ziff. 4). Auf diese Weise wurden die in Abb. 6 gestrichelt eingezeichneten Erwartungswerte erhalten. In Abb. 7 sind noch alle drei Energiebereiche zusammengefaßt. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind bei allen Energieübertragungen mit statistischen Schwankungen erklärbar. Die punktiert eingetragenen Werte stellen

[6] S. Liesegang, Vortrag Karlsruhe 1950, s. Physik. Ber. **29**, 1399 [1950].

allein den Term mit P_I dar; sie weichen deutlich stärker von den experimentellen ab.

Es bleibt noch zu diskutieren, ob etwa durch die Vielfachstreuung die Meßwerte systematisch gefälscht werden können. Die scheinbar die Energie E zeigenden Bahnen haben in Wirklichkeit teils kleinere, teils größere Energien. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dadurch die gemessene Häufigkeit bei der Primärenergie E zu hoch erscheint um einen Bruchteil

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{2\,W\,l}\,\frac{\mathrm{d}^2(W\,l)}{\mathrm{d}E^2},$$

wo $W(E)$ die wirkliche Häufigkeit pro Bahnlängeneinheit, $l(E)$ die Bahnlängenverteilung und $\overline{(\Delta E)^2}$ das mittlere Fehlerquadrat der Energiemessung ist. Dank dem glücklichen Umstand, daß im allgemeinen $W(E)$ und $l(E)$ entgegengesetzte Krümmung haben, wird dieser Fehler wesentlich kleiner als man zunächst befürchten würde.

Ähnliche Betrachtungen gelten für den Einfluß des Meßfehlers der Größe ε, der ebenfalls die Erwartungswerte erhöht, aber im wesentlichen nur bei kleineren Energieübertragungen und höchstens um einen Betrag von der Größenordnung eines Prozents.

Eine Korrektur in der anderen Richtung wäre anzubringen, wenn außer den Stößen mit stark geneigter Stoßebene noch andere nicht vollständig erfaßt worden wären. Wir glauben nicht, daß bei der guten Definition der Bahnen auf unseren Aufnahmen eine solche Korrektur groß wäre. Aber bei der Vielfältigkeit der Faktoren, die in eine quantitative Messung mit der Nebelkammer eingehen, ist es angemessen, für die gesamte Auswertung die Möglichkeit eines systematischen Fehlers um $\pm$ 15% zuzulassen. Innerhalb dieser Grenzen, zusammen mit den aus Abb. 7 zu entnehmenden statistischen Schwankungen, stimmt also die Streuung von Positronen an Elektronen im Energiegebiet 100—400 ekV mit der Theorie überein. Die Meßpunkte bei größeren Werten von ε sprechen in ihrer Gesamtheit außerdem dafür, daß bei der Streuung das Positron nicht einfach als vom Elektron verschiedenes Teilchen auftritt, sondern daß, im Sinne der Diracschen Lochtheorie, der Austauschprozeß, nämlich die Vernichtung und erneute Bildung eines Paares und die Interferenz zwischen beiden Prozessen ebenfalls eine Rolle spielen.

Die „klassische" Formel

$$W\,\mathrm{d}l\,\mathrm{d}\varepsilon = 4\,\pi\,N\,\mathrm{d}l\left(\frac{e^2}{m\,v^2}\right)^2\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon^2} = \left(\frac{e^2}{m_0\,c^2}\right)^2 4\,\pi\,N\,\mathrm{d}l\,\frac{\gamma^2}{(\gamma^2-1)^2}\,\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon^2}$$

gibt bei höheren ε deutlich zu hohe Werte.

7. Seltene Ereignisse

Zum Schluß soll noch auf einige seltene Ereignisse eingegangen werden. Abb. 8* zeigt mehrere kurz aufeinander folgende Stöße; ein Positron von anfänglich 400 ekV gibt zunächst 25% seiner Energie an ein Elektron ab, dann noch einmal 25% seiner verbleibenden Energie an ein zweites Elektron, und dieses verliert kurz nachher noch einmal 25% (oder 75%) seiner Energie an ein drittes Elektron. Die Wahrscheinlichkeit für *einen* solchen Stoß ist etwa 10^{-3} bis 10^{-2} pro cm Bahn; es handelt sich also um eine ungewöhnliche statistische Häufung von Stößen.

In Abb. 9 ist ein Stoß zu sehen, bei dem ein Positron von 170 ekV in *unmeßbar kurzem* Abstand zwei Elektronen anstößt und selbst nur noch 42 ekV behält. Dies muß ein sehr seltenes Ereignis sein. Nimmt man an, daß es sich um zwei aufeinander folgende Stöße mit zufällig unmeßbar kurzem Abstand ($<$ 0,2 mm) handelt, so ergibt sich als Erwartung hierfür etwa 10^{-5} je beobachteter Stoß. Man kann auch daran denken, daß es sich um zwei unabhängige Stöße in der K-Schale desselben Atoms handelt. 20% der Einfachstöße sollten mit K-Elektronen des Kohlenstoffs oder Sauerstoffs erfolgen. In der K-Schale ist nun zwar die Elektronendichte etwa 10^6-mal größer als im Mittel über unser Gas, aber die Wahrscheinlichkeit daß das zweite K-Elektron zufällig mitgetroffen wird, berechnet sich roh zu nur $2\cdot10^{-7}$. Für unsere Meßreihe sind also beide Ereignisse recht unwahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit ist das Auftreten eines Dreierstoßes in der K-Schale, eines Stoßes also, bei dem jeder der Partner mit jedem anderen in Wechselwirkung tritt. Doppelstöße und Dreierstöße können durch Impulsbetrachtungen unterschieden werden. Wenn zwei Stöße unabhängig nacheinander erfolgen, muß der Winkel zwischen mindestens zwei der Bahnen nach dem Stoße nahezu 90° sein; ferner muß der Winkel zwischen der Primärrichtung und dem dritten Teilchen, das dann nur beim ersten Stoß beteiligt ist, mit dem übertragenen Energiebruchteil nach den Stoßgesetzen zusammenhängen. Wenn es sich dagegen um einen Dreierstoß handelt, kann jeder Partner mit jedem anderen reagieren, und es braucht nur der Impulssatz im ganzen erfüllt zu sein. Bei unserem Stoß liegen alle Bahnen annähernd in einer um 20° zur Horizontalen geneigten Ebene. Der Impulssatz ist insgesamt innerhalb der Genauigkeit der Messungen erfüllt. Wie man jedoch durch Ver-

* Abb. 8—10 s. Tafel S. 244b.

gleich mit den oben genannten Bedingungen sieht, läßt sich der Stoß nicht in zwei getrennte Stöße aufteilen. Es handelt sich demnach um einen echten Dreierstoß in der K-Schale eines Kohlenstoffatoms. Über die theoretische Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses läßt sich ohne weiteres nichts aussagen.

Abb. 10 zeigt schließlich ein Beispiel für die Vernichtung eines schnellen Positrons (Energie 250 ekV). Wie die stereoskopische Betrachtung zeigt, hört die durch den Pfeil gekennzeichnete Bahn plötzlich auf, ohne nach oben oder unten den beleuchteten Bereich zu verlassen. Die Häufigkeit solcher Ereignisse wurde nicht näher untersucht, weil unsere Anordnung dafür nicht besonders geeignet war. Bei der früheren Untersuchung von Bothe und Ho[3] sind ebenfalls einige solcher Fälle beobachtet worden; ihre Häufigkeit war in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung.

Untersuchungen an den Xenonisotopen ^{133}X und ^{135}X in der Wilsonschen Nebelkammer[1]

Von Heinz Behrens

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 249—251 [1951]; eingegangen am 14. April 1951)

Die bei der Uranspaltung sekundär entstehenden β-aktiven Xenonisotope ^{133}X und ^{135}X wurden in der Nebelkammer untersucht. Die den β-Zerfall begleitende γ-Strahlung konnte durch „innere Umwandlung" der γ-Strahlung beobachtet und die Quantenenergien daraus berechnet werden. Der β-Zerfall des Kerns ^{133}X ist von einer γ-Strahlung der Energie 77 ± 15 keV begleitet, während beim Zerfall des Kerns ^{135}X γ-Quantenenergien von 53 ± 10, 148 ± 15, 190 ± 19 und 261 ± 26 keV gemessen wurden. Dabei wurde wahrscheinlich gemacht, daß das 190-keV-γ-Quant in zwei Schritten emittiert werden kann. Einige typische Nebelkammeraufnahmen der am Einzelprozeß beobachteten „inneren Umwandlung" werden gezeigt.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Beobachtung der inneren Paarbildung von γ-Quanten in der Wilsonschen Nebelkammer beim radioaktiven Arsen in Arbeiten von Harteck und Mitarbeitern[2, 3]. Um weiteres Beobachtungsmaterial für die innere Paarbildung zu schaffen, wurden die bei der Uranspaltung primär und sekundär entstehenden radioaktiven Edelgase, insbesondere das Krypton, als Versuchsobjekt vorgesehen, da die Untersuchung von gasförmigen Substanzen besonders aussichtsreich erschien und da beim Krypton z. Tl. β-Spektren mit relativ hohen Grenzenergien bekannt sind[4]. Faßt man dabei die Möglichkeit von komplexen β-Spektren ins Auge, so wären γ-Quanten genügender Härte zu erwarten, die zur inneren Paarbildung hätten Anlaß geben können. Es stellte sich aber heraus, daß die für eine Nebelkammeruntersuchung in Frage kommenden Kryptonisotope ^{87}Kr und ^{88}Kr infolge der geringen Intensität der zur Verfügung stehenden Neutronenquelle und der relativ geringen Spaltausbeute nicht in ausreichendem Maße erfaßt werden konnten. Dagegen ist die Spaltausbeute der Xenonisotope ^{133}X und ^{135}X etwa 20-mal größer als die der genannten Kryptonisotope, wobei sie außerdem noch eine für Nebelkammeruntersuchungen günstigere Halbwertszeit von 5,3 d (^{133}X) und 9,2 h (^{135}X) haben. Da bei der Untersuchung dieser Xenonisotope der Vorgang der „inneren Umwandlung" von γ-Quanten am Einzelprozeß beobachtet und bisher nicht bekannte γ-Quantenenergien gemessen werden konnten, soll an dieser Stelle über die Versuche berichtet werden.

Zur Gewinnung des β-aktiven Xenons wurde eine Uranylnitratlösung mit Neutronen (etwa 30 mC Ra-Be) bestrahlt. Das bei der Bestrahlung entstehende Xenon bleibt in der wäßrigen Lösung gelöst und kann nach dem Verfahren von Hahn und Mitarbeitern[5] durch

[1] Gekürzte Dissertation. Die Arbeit wurde im Dez. 1949 abgeschlossen.

[2] P. Harteck, F. Knauer u. W. Schaeffer, Z. Physik **109**, 153 [1938].

[3] W. Schaeffer u. P. Harteck, Z. Physik **113**, 287 [1939].

[4] I. M. Siegel, Rev. mod. Physics **18**, 513 [1946]; J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg., Tübingen 1949.

[5] O. Hahn, F. Strassmann u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforschg. **1**, 545 [1946].

gleich mit den oben genannten Bedingungen sieht, läßt sich der Stoß nicht in zwei getrennte Stöße aufteilen. Es handelt sich demnach um einen echten Dreierstoß in der K-Schale eines Kohlenstoffatoms. Über die theoretische Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses läßt sich ohne weiteres nichts aussagen.

Abb. 10 zeigt schließlich ein Beispiel für die Vernichtung eines schnellen Positrons (Energie 250 ekV). Wie die stereoskopische Betrachtung zeigt, hört die durch den Pfeil gekennzeichnete Bahn plötzlich auf, ohne nach oben oder unten den beleuchteten Bereich zu verlassen. Die Häufigkeit solcher Ereignisse wurde nicht näher untersucht, weil unsere Anordnung dafür nicht besonders geeignet war. Bei der früheren Untersuchung von Bothe und Ho[3] sind ebenfalls einige solcher Fälle beobachtet worden; ihre Häufigkeit war in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung.

Untersuchungen an den Xenonisotopen ^{133}X und ^{135}X in der Wilsonschen Nebelkammer[1]

Von Heinz Behrens

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 249—251 [1951]; eingegangen am 14. April 1951)

Die bei der Uranspaltung sekundär entstehenden β-aktiven Xenonisotope ^{133}X und ^{135}X wurden in der Nebelkammer untersucht. Die den β-Zerfall begleitende γ-Strahlung konnte durch „innere Umwandlung" der γ-Strahlung beobachtet und die Quantenenergien daraus berechnet werden. Der β-Zerfall des Kerns ^{133}X ist von einer γ-Strahlung der Energie 77 ± 15 keV begleitet, während beim Zerfall des Kerns ^{135}X γ-Quantenenergien von 53 ± 10, 148 ± 15, 190 ± 19 und 261 ± 26 keV gemessen wurden. Dabei wurde wahrscheinlich gemacht, daß das 190-keV-γ-Quant in zwei Schritten emittiert werden kann. Einige typische Nebelkammeraufnahmen der am Einzelprozeß beobachteten „inneren Umwandlung" werden gezeigt.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Beobachtung der inneren Paarbildung von γ-Quanten in der Wilsonschen Nebelkammer beim radioaktiven Arsen in Arbeiten von Harteck und Mitarbeitern[2, 3]. Um weiteres Beobachtungsmaterial für die innere Paarbildung zu schaffen, wurden die bei der Uranspaltung primär und sekundär entstehenden radioaktiven Edelgase, insbesondere das Krypton, als Versuchsobjekt vorgesehen, da die Untersuchung von gasförmigen Substanzen besonders aussichtsreich erschien und da beim Krypton z. Tl. β-Spektren mit relativ hohen Grenzenergien bekannt sind[4]. Faßt man dabei die Möglichkeit von komplexen β-Spektren ins Auge, so wären γ-Quanten genügender Härte zu erwarten, die zur inneren Paarbildung hätten Anlaß geben können. Es stellte sich aber heraus, daß die für eine Nebelkammeruntersuchung in Frage kommenden Kryptonisotope ^{87}Kr und ^{88}Kr infolge der geringen Intensität der zur Verfügung stehenden Neutronenquelle und der relativ geringen Spaltausbeute nicht in ausreichendem Maße erfaßt werden konnten. Dagegen ist die Spaltausbeute der Xenonisotope ^{133}X und ^{135}X etwa 20-mal größer als die der genannten Kryptonisotope, wobei sie außerdem noch eine für Nebelkammeruntersuchungen günstigere Halbwertszeit von 5,3 d (^{133}X) und 9,2 h (^{135}X) haben. Da bei der Untersuchung dieser Xenonisotope der Vorgang der „inneren Umwandlung" von γ-Quanten am Einzelprozeß beobachtet und bisher nicht bekannte γ-Quantenenergien gemessen werden konnten, soll an dieser Stelle über die Versuche berichtet werden.

Zur Gewinnung des β-aktiven Xenons wurde eine Uranylnitratlösung mit Neutronen (etwa 30 mC Ra-Be) bestrahlt. Das bei der Bestrahlung entstehende Xenon bleibt in der wäßrigen Lösung gelöst und kann nach dem Verfahren von Hahn und Mitarbeitern[5] durch

[1] Gekürzte Dissertation. Die Arbeit wurde im Dez. 1949 abgeschlossen.

[2] P. Harteck, F. Knauer u. W. Schaeffer, Z. Physik **109**, 153 [1938].

[3] W. Schaeffer u. P. Harteck, Z. Physik **113**, 287 [1939].

[4] I. M. Siegel, Rev. mod. Physics **18**, 513 [1946]; J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg., Tübingen 1949.

[5] O. Hahn, F. Strassmann u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforschg. **1**, 545 [1946].

einen Wasserstoffstrom aus der erhitzten Lösung ausgewaschen werden, wobei dem zum Auswaschen benutzten Wasserstoff vorher eine meßbare Menge von inaktivem Xenon als Trägergas zugesetzt wird. Das Xenon wurde in einer Kühlfalle durch Kühlung und Absorption an Silicagel vom Waschgas getrennt und durch eine entsprechende Hilfseinrichtung in die Nebelkammer gegeben. Die Nebelkammer wurde vollautomatisch betrieben, so daß etwa eine Aufnahme pro Minute gemacht wurde. Als Kammerfüllgas wurde Luft verwendet bei einem Anfangsdruck von 1 Atm. Zum Schutz gegen äußere γ-Strahlung war die Kammer von einem 4 cm starken Bleimantel umgeben. Die Bahnen wurden stereoskopisch mit zwei getrennten Kameras photographiert und mit Hilfe eines Stereokomparators ausgemessen. Das Magnetfeld wurde durch 2 Spulen in Helmholtz-Anordnung erzeugt und lag bei allen Versuchen in der Größenordnung von 530 Gauß.

Die Nebelkammeraufnahmen sind dabei derart, daß von einem Punkt 2 oder manchmal sogar 3 Elektronenbahnen ausgehen. Die Abb. 1—5* zeigen einige typische Aufnahmen. Die einfachste Deutung der Aufnahmen ist, daß die aus β-Spektrometermessungen bekannte Erscheinung der inneren Umwandlung von γ-Quanten[6] hier am Einzelprozeß in der Nebelkammer beobachtet worden ist. Neben dem normalen Zerfallselektron aus dem radioaktiven Kern erscheint ein weiteres durch das γ-Quant in der Atomhülle freigemachtes Elektron. In diesem Fall müßten 2 Elektronen von derselben Stelle des Nebelkammerraumes ausgehen. Das in manchen Fällen beobachtete dritte Elektron, welches von dem gleichen Ursprungspunkt ausging, ließ sich zwanglos als „Auger-Elektron" deuten, da das durch die γ-Strahlung befreite Hüllenelektron zu einer charakteristischen Röntgenstrahlung Anlaß gibt, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit[7] im gleichen Atom erneut Photoelektronen aus den höheren Niveaus befreien kann (strahlungsloser Übergang durch Elektronenemission). Im Einzelprozeß ist natürlich nicht erkennbar, welches Elektron aus dem zerfallenden Kern und welche aus der Atomhülle stammen. Wenn jedoch die eben kurz skizzierte Vorstellung der inneren Umwandlung von γ-Quanten auf die in der Nebelkammer beobachtete Erscheinung anwendbar sein soll, so müssen bei der Zusammenstellung des gesamten Versuchsmaterials die gemessenen Elektronenenergien gewissen Bedingungen genügen:

1. Es müssen Elektronengruppen einheitlicher Energie (entsprechend den Linien bei Spektrometerverfahren) gefunden werden, deren Energiewerte sich um die Differenz der Ablöseenergien der Röntgenniveaus des Tochteratoms unterscheiden.

2. Die unter 1 genannten Elektronen müssen von Elektronen begleitet sein, deren Energien kontinuierlich verteilt sind und in das Kern-β-Spektrum der entsprechenden β-Strahlkomponente hineinpassen.

3. Die Energie des dritten Elektrons, das erst durch die Röntgenstrahlung erzeugt wurde, darf im Höchstfall die K-Absorptionsgrenze des Tochteratoms nicht überschreiten, wenn die γ-Strahlung ein Elektron aus dem K-Niveau befreit hatte. Entsprechendes gilt für die L-Absorptionsgrenze.

Auf 1500 brauchbaren Aufnahmen konnten 122 wirklich eindeutige Fälle beobachtet werden[8], in denen zwei oder drei Elektronen von einem Punkt ausgingen (etwa 20% davon waren Elektronen-Tripel).

In 75 Fällen war eine Auswertung der Energiewerte möglich. Nachdem durch eingehende Vorversuche sichergestellt war, daß die in der Nebelkammer beobachtete Erscheinung eindeutig dem radioaktiven Xenon zugeschrieben werden mußte, gelang die Einordnung der gemessenen Energiewerte in das eben für die innere Umwandlung geforderte Schema. Da das Xenon mit zwei Isotopen vertreten ist, die wesentlich verschiedene Halbwertszeiten haben, war es möglich, die innere Umwandlung von γ-Quanten bei beiden Kernen zu unterscheiden. Eine Wiederholung der Messungen nach einem bzw. vier Tagen nach der Bestrahlung zeigte, daß die innere Umwandlung auch dann noch auftrat, wobei die Häufigkeit innerhalb der Fehlergrenzen mit der Halbwertszeit des ^{133}X (5,3 d) abfiel. Aus den Energiewerten der beobachteten K- und L-Elektronen konnte für diesen Kern eine γ-Strahlung der Energie 77 ± 15 keV errechnet werden, die den β-Zerfall des Kerns begleitet. Dieses Ergebnis ist in gutem Einklang mit Messungen anderer Autoren[9]. Bergström und Thulin bestimmten in einer neueren Arbeit[10] die Energie dieser γ-Strah-

* Abb. 1—5 s. Tafel S. 244c.

[6] s. z. B. L. Meitner, Handb. Physik XXII/1, S. 132 [1933].

[7] Rosseland-Auger-Effekt, vgl. L. Meitner, Handb. Physik XXII/1, S. 149 ff. [1933].

[8] Die Häufigkeit des Effektes schwankte je nach den variierten Versuchsbedingungen zwischen 6 bis 25 pro 100 Aufnahmen.

[9] H. J. Born u. W. Seelmann-Eggebert, Naturwiss. **31**, 201 [1943]; C. S. Wu u. E. Segrè, Physic. Rev. **67**, 142 [1945].

[10] I. Bergström u. S. Thulin, Physic. Rev. **79**, 538 [1950].

lung mit Hilfe der wesentlich genaueren β-Spektrometermethode zu 81 keV. Aus beobachteten K- und L-Elektronen ergaben sich in der gleichen Weise für den β-aktiven Kern ^{135}X die γ-Quantenenergien 53 ± 10 keV, 148 ± 15 keV, 190 ± 19 keV und 261 ± 26 keV. Der letzte Wert ist wiederum aus der Literatur bereits bekannt [9]. Es ist bemerkenswert, daß die Summe der beiden erstgenannten Energiewerte der γ-Strahlung des Kerns ^{135}X innerhalb der Fehlergrenze gleich dem an dritter Stelle stehenden Wert von 190 keV ist. Dieses ließ vermuten, daß die nach dem β-Zerfall noch vorhandene Kernanregungsenergie in diesem Fall in zwei Schritten emittiert werden kann. In der Tat machte es eine eingehende Betrachtung der Energiewerte der Zerfallselektronen sehr wahrscheinlich, daß der β-Zerfall des ^{135}X außer zum Grundzustand des Cäsiums nur zu den angeregten Zuständen des Cs mit den Energien von 261 und 190 keV führt. Danach wäre ein aus drei Komponenten zusammengesetztes β-Spektrum des ^{135}X zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. P. Harteck danke ich für zahlreiche eingehende Diskussionen und für die großzügigste Bereitstellung von Mitteln, die die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Ferner danke ich den Herren Professoren Dr. F. Knauer für viele experimentelle Ratschläge sowie Dr. E. Bagge vom Physikalischen Institut der Universität Hamburg für die Überlassung des Stereokomparators zur Ausmessung der Nebelkammeraufnahmen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Überlassung der Neutronenquelle zu großem Dank verpflichtet.

Über die strahlungslosen Übergänge in Sulfidphosphoren

Von Michael Schön

Aus der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigbetrieb Mosbach, Baden

(Z. Naturforschg. **6 a**, 251—255 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

Die strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand im Kristallgitter eines Phosphors mit Rekombinationsleuchten werden im Bändermodell Übergängen aus den Haftstellen ins Valenzband zugeordnet und die stationären Lösungen untersucht. In sehr guter Näherung läßt sich das Gleichungssystem mit Hilfe der Neutralitätsbedingung lösen. Die Ergebnisse werden mitgeteilt: Bei schwacher Anregung tragen nur tiefe Haftstellen (Abstand zum Leitfähigkeitsband größer als Abstand der Aktivatorterme vom Valenzband) zu den strahlungslosen Übergängen bei. Die Ausbeute ist dann sehr klein und bei sehr schwacher Anregung konstant. Wenn die Konzentration der tiefen Haftstellen kleiner ist als die der Aktivatoren (Bedingung für die Lumineszenz), wird bei zunehmender Anregung ein Bereich der Haftstellensättigung durchlaufen, in dem die Ausbeute sprunghaft zunimmt. In diesem Bereich ist die Zahl der strahlungslosen Übergänge proportional dem Quadrat der Konzentration der tiefen Haftstellen. Nach dem Überschreiten des Bereichs der Haftstellensättigung nimmt die Ausbeute noch zu, bis etwa die Hälfte der Aktivatoren angeregt ist. Dann nimmt sie infolge der mit der beginnenden Sättigung der Aktivatoren stärkeren Zunahme der Löcherkonzentration ab. Bei extrem starken Anregungen wird eine konstante Grenzausbeute erreicht. Die Killer sind als Haftstellen aufzufassen.

Die Frage der strahlungslosen Übergänge, die in den letzten Jahren in den Vordergrund der experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Kristallphosphore getreten ist, ist identisch mit der der Ausbeute (Verhältnis der Zahl der emittierten zu der der absorbierten Quanten). Soweit die strahlungslosen Übergänge auf innermolekularen Vorgängen beruhen, macht ihre physikalische Deutung keine Schwierigkeiten. Unbekannt ist jedoch die Natur der strahlungslosen Übergänge im Kristallgitter. Wir haben Hinweise dafür, daß Haftstellen an ihnen beteiligt sind, und zwar aus ihrer Zunahme mit den Parametern der Präparation, die eine Zunahme der Haftstellen begünstigen, was z. B. aus den von Peyrou [1] beschriebenen Abhängigkeiten zu sehen ist, der die Abhängigkeit der Ausbeute von Temperatur und Intensität an verschiedenen ZnS- und ZnCdS-Präparaten gemessen hat. Ferner erhält man

[1] Ch. Peyrou, Thèse Paris 1947; Ann. Physique (12) 3, 459 [1948].

lung mit Hilfe der wesentlich genaueren β-Spektrometermethode zu 81 keV. Aus beobachteten K- und L-Elektronen ergaben sich in der gleichen Weise für den β-aktiven Kern ^{135}X die γ-Quantenenergien 53 ± 10 keV, 148 ± 15 keV, 190 ± 19 keV und 261 ± 26 keV. Der letzte Wert ist wiederum aus der Literatur bereits bekannt [9]. Es ist bemerkenswert, daß die Summe der beiden erstgenannten Energiewerte der γ-Strahlung des Kerns ^{135}X innerhalb der Fehlergrenze gleich dem an dritter Stelle stehenden Wert von 190 keV ist. Dieses ließ vermuten, daß die nach dem β-Zerfall noch vorhandene Kernanregungsenergie in diesem Fall in zwei Schritten emittiert werden kann. In der Tat machte es eine eingehende Betrachtung der Energiewerte der Zerfallselektronen sehr wahrscheinlich, daß der β-Zerfall des ^{135}X außer zum Grundzustand des Cäsiums nur zu den angeregten Zuständen des Cs mit den Energien von 261 und 190 keV führt. Danach wäre ein aus drei Komponenten zusammengesetztes β-Spektrum des ^{135}X zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. P. Harteck danke ich für zahlreiche eingehende Diskussionen und für die großzügigste Bereitstellung von Mitteln, die die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Ferner danke ich den Herren Professoren Dr. F. Knauer für viele experimentelle Ratschläge sowie Dr. E. Bagge vom Physikalischen Institut der Universität Hamburg für die Überlassung des Stereokomparators zur Ausmessung der Nebelkammeraufnahmen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Überlassung der Neutronenquelle zu großem Dank verpflichtet.

Über die strahlungslosen Übergänge in Sulfidphosphoren

Von Michael Schön

Aus der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigbetrieb Mosbach, Baden

(Z. Naturforschg. **6 a**, 251—255 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

Die strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand im Kristallgitter eines Phosphors mit Rekombinationsleuchten werden im Bändermodell Übergängen aus den Haftstellen ins Valenzband zugeordnet und die stationären Lösungen untersucht. In sehr guter Näherung läßt sich das Gleichungssystem mit Hilfe der Neutralitätsbedingung lösen. Die Ergebnisse werden mitgeteilt: Bei schwacher Anregung tragen nur tiefe Haftstellen (Abstand zum Leitfähigkeitsband größer als Abstand der Aktivatorterme vom Valenzband) zu den strahlungslosen Übergängen bei. Die Ausbeute ist dann sehr klein und bei sehr schwacher Anregung konstant. Wenn die Konzentration der tiefen Haftstellen kleiner ist als die der Aktivatoren (Bedingung für die Lumineszenz), wird bei zunehmender Anregung ein Bereich der Haftstellensättigung durchlaufen, in dem die Ausbeute sprunghaft zunimmt. In diesem Bereich ist die Zahl der strahlungslosen Übergänge proportional dem Quadrat der Konzentration der tiefen Haftstellen. Nach dem Überschreiten des Bereichs der Haftstellensättigung nimmt die Ausbeute noch zu, bis etwa die Hälfte der Aktivatoren angeregt ist. Dann nimmt sie infolge der mit der beginnenden Sättigung der Aktivatoren stärkeren Zunahme der Löcherkonzentration ab. Bei extrem starken Anregungen wird eine konstante Grenzausbeute erreicht. Die Killer sind als Haftstellen aufzufassen.

Die Frage der strahlungslosen Übergänge, die in den letzten Jahren in den Vordergrund der experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Kristallphosphore getreten ist, ist identisch mit der der Ausbeute (Verhältnis der Zahl der emittierten zu der der absorbierten Quanten). Soweit die strahlungslosen Übergänge auf innermolekularen Vorgängen beruhen, macht ihre physikalische Deutung keine Schwierigkeiten. Unbekannt ist jedoch die Natur der strahlungslosen Übergänge im Kristallgitter. Wir haben Hinweise dafür, daß Haftstellen an ihnen beteiligt sind, und zwar aus ihrer Zunahme mit den Parametern der Präparation, die eine Zunahme der Haftstellen begünstigen, was z. B. aus den von Peyrou [1] beschriebenen Abhängigkeiten zu sehen ist, der die Abhängigkeit der Ausbeute von Temperatur und Intensität an verschiedenen ZnS- und ZnCdS-Präparaten gemessen hat. Ferner erhält man

[1] Ch. Peyrou, Thèse Paris 1947; Ann. Physique (12) 3, 459 [1948].

Hinweise zu ihrer Deutung durch die Herabsetzung der Ausbeute durch bestimmte Fremdatome (Killer). Auch weiß man seit den Versuchen von Riehl[2], daß die strahlungslosen Übergänge, wenigstens bei nicht zu großen Intensitäten einer niedrigeren Reaktionsordnung folgen als die leuchtenden, und daß bei extrem starker Anregung Sättigungserscheinungen für eine höhere Reaktionsordnung der strahlungslosen Übergänge gegenüber den leuchtenden sprechen[3].

Die Lösung der Frage ist am ehesten aus den Sulfidphosphoren zu erwarten, da hier nur Vorgänge im Kristallgitter am Leuchten beteiligt sind. Die Lichtemission beruht auf der leuchtenden Rekombination von im Kristall frei beweglichen Elektronen und angeregten (ionisierten) Aktivatorzentren, die strahlungslosen Übergänge sind an Wechselwirkungen der Elektronen mit dem (gestörten) Gitter gebunden.

Die Ergebnisse von Peyrou[1] und die von Klasens, Ramsden und Chow Quantie[4], von denen jener Phosphore ohne Killer, diese Sulfidphosphore mit variablem Killergehalt untersucht haben, lassen sich unter der Annahme deuten, daß die strahlungslosen Übergänge einer Reaktion 1. Ordnung (monomolekular) folgen, während der leuchtende Übergang bimolekular ist, was zu einer linearen Zunahme der reziproken Ausbeute mit der reziproken Wurzel aus der Leuchthelligkeit führt. Garlick und Gibson[5] finden Abweichungen von diesem Verhalten, während Nail, Urbach und Pearlman[6] im Bereich sehr kleiner Anregungsintensitäten konstante, von der Killerkonzentration abhängige Ausbeute finden, die mit zunehmender Intensität sehr steil, z. Tl. mit mehr als der zweiten Potenz der Anregungsintensität ansteigt.

Schon in der ersten Arbeit über das Bändermodell der Kristallphosphore[7] wurde gezeigt, daß man die Erregung eines Phosphors durch Einstrahlung im Bereich der Grundgitterabsorption nur verstehen kann, wenn man annimmt, daß im Valenzband entstandene Löcher sehr schnell durch Elektronen aus Aktivatortermen aufgefüllt werden, und anschließend[8], daß die Haftstellen sich nur deshalb wie „metastabile" Terme verhalten, weil das Valenzband auch im angeregten Phosphor offenbar keine Löcher enthält, und daß aus diesem Grund die speicherbare Lichtsumme pro cm³ höchstens gleich der Aktivatorkonzentration sein kann. Bei der Analyse des Verhaltens der Phosphore mit mehreren Aktivatoren stellte sich dann heraus[9], daß man auch den thermischen Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in die Aktivatorterme berücksichtigen muß. Im angeregten Phosphor haben wir demnach eine der Konzentration der angeregten Aktivatoren proportionale Konzentration von Löchern, und der Proportionalitätsfaktor ist gegeben durch den Boltzmann-Faktor. Mit der Höhe der obersten vorhandenen Aktivatorterme nimmt die Löcherkonzentration im Valenzband exponentiell ab. Da diese Löcher aus den Haftstellen aufgefüllt werden können[8], ergibt sich so eine zwanglose Erklärung dafür, daß gleiche Präparate, die sich lediglich durch die energetische Lage der Aktivatoren unterscheiden (z. B. ZnSAg und ZnSCu) so verschiedene Phosphoreszenzdauern besitzen [Schön (1948)].

Es lag nahe, bei der Erklärung der Killerwirkung die Killer als hochliegende Aktivatoren mit ultraroter Emission anzusehen und die Phosphore mit Killern als Zweibandenphosphore zu betrachten[9], doch wurden gegen diese Auffassung gewisse Bedenken geäußert [Schön (1948)[9]]. Wise und Klasens[9] haben die Reaktionskinetik solcher Phosphore besonders eingehend untersucht und haben gefunden, daß man die Versuche[4] nur deuten kann, wenn man annimmt, daß der Rekombinationskoeffizient der Elektronen im Leitfähigkeitsband für den Übergang in die angeregten Killerterme wesentlich größer ist als der in die angeregten Aktivatorterme, daß diese also praktisch stets mit Elektronen gefüllt sind. Gegen diese Auffassung sprachen teilweise die Versuche von Garlick und Gibson[5], sehr stark aber die von Nail, Urbach und Pearlman[6]. Diese Autoren nehmen übrigens an, daß die Killerterme im Grundzustand unbesetzt sind, sich also genau wie Haftstellen verhalten.

Da mir die Übergänge aus Haftstellen ins Valenzband eine so natürliche Eigenschaft des Bändermodells der Phosphore zu sein schienen, daß man für ihr Nichtauftreten besondere Annahmen machen müßte,

[2] N. Riehl, Z. techn. Physik **20**, 152 [1939].

[3] W. de Groot, Physica **6**, 393 [1939]; A. Bril, Physica **15**, 361 [1949] (dort auch weitere Literaturangaben).

[4] H. A. Klasens, W. Ramsden u. Chow Quantie, J. opt. Soc. America **38**, 60 [1948].

[5] G. F. J. Garlick u. A. F. Gibson, J. opt. Soc. America **39**, 935 [1949].

[6] N. R. Nail, F. Urbach u. D. Pearlman, J. opt. Soc. America **39**, 690 [1949].

[7] M. Schön, Physik. Z. **39**, 940 [1938]; Z. techn. Physik **19**, 361 [1938]; Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **19**, 139 [1938].

[8] M. Schön, Naturwiss. **27**, 432 [1939].

[9] M. Schön, Z. Physik **119**, 463 [1942]; H. A. Klasens, Nature [London] **158**, 306 [1946]; M. E. Wise u. H. Klasens, J. opt. Soc. America **38**, 226 [1948]; M. Schön, Ann. Physik (6) **3**, 333 [1948].

hielt ich es für eine weitere Diskussion der physikalischen Vorgänge für notwendig, das zu erwartende Verhalten eines Phosphors zu untersuchen, der eine Sorte von Aktivatorzentren in der Konzentration A enthält, die E_{AV} eVolt über dem Valenzband V liegen und eine Sorte von Haftstellen der Konzentration H, E_{HL} eVolt unter dem Leitfähigkeitsband L (Abb. 1). Der energetische Abstand zwischen H und V und zwischen A und L sei so groß, daß wir die thermische Wechselwirkung zwischen A und L sowie zwischen H und V vernachlässigen können gegenüber der zwischen A und V sowie H und L. Wir bezeichnen mit γ_{HL} die Wahrscheinlichkeit für den thermischen Übergang eines Elektrons von H nach L, mit γ_{AV} die für den thermischen Übergang eines Lochs von A nach V. Die

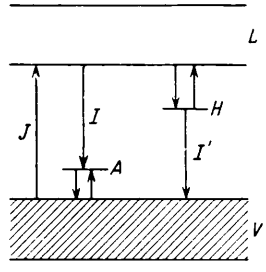


Abb. 1.

Rekombinationskoeffizienten bezeichnen wir mit α_{ik}, wobei i den Ausgangs- und k den Endzustand des Übergangs bezeichnen sollen. Der Koeffizient für die strahlende Rekombination sei hervorgehoben und mit β bezeichnet. Die Konzentration der angeregten Aktivatoren sei A^+, die der Elektronen in Haftstellen H^-, die der Elektronen im Leitfähigkeitsband n_e, die der Löcher im Valenzband n_v. Zwischen γ_{HL} und α_{LH} sowie zwischen γ_{AV} und α_{VA} bestehen die Beziehungen [10]

$$\frac{\gamma_{HL}}{\alpha_{LH}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-E_{HL}/kT}, \tag{1}$$

$$\frac{\gamma_{AV}}{\alpha_{VA}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-E_{AV}/kT}, \tag{2}$$

so daß wir, wenn wir für die effektive Masse der Elektronen und der Löcher die Elektronenmasse setzen,

$$\frac{\gamma_{AV}}{\alpha_{VA}} \frac{\alpha_{LH}}{\gamma_{HL}} = \varrho = e^{(E_{HL}-E_{AV})/kT} \text{ erhalten.} \tag{3}$$

Wir beschränken uns auf den stationären Zustand und berücksichtigen nur Anregung aus dem Valenzband ins Leitfähigkeitsband. Die Intensitäten messen wir als (absorbierte oder emittierte) Quanten/cm³ sec. Die anregende Intensität sei J, die Lumineszenzhelligkeit I, die der strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand sei I', so daß $J = I + I'$.

Wir müssen dann das folgende Gleichungssystem untersuchen:

$$J - \beta n_e A^+ - \alpha_{LH}(H - H^-) n_e + \gamma_{HL} H^- = 0, \tag{4}$$

$$\alpha_{LH}(H - H^-) n_e - \gamma_{HL} H^- - \alpha_{HV} H^- n_v = 0, \tag{5}$$

$$\alpha_{AV}(A - A^+) n_v - \beta n_e A^+ - \gamma_{AV} A^+ = 0, \tag{6}$$

$$n_e + H^- - n_v - A^+ = 0 \tag{7}$$

(Neutralitätsbedingung)

$$I = \beta n_e A^+, \tag{8}$$

$$I' = \alpha_{HV} n_v H^-. \tag{9}$$

Wir interessieren uns für die Ausbeute η:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{J}{I} = 1 + \frac{I'}{I} = 1 + \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{n_v}{n_e} \frac{H^-}{A^+}. \tag{10}$$

Im folgenden sei nur das Ergebnis der Untersuchung mitgeteilt. Eine ausführliche Darstellung soll an anderer Stelle erfolgen.

I. Bei schwacher Anregung sind nach (5) und (6) $n_v \ll H^-$ und $n_v \ll A^+$; nach (7) ist dann $A^+ = H^-$.

Im Grenzfall verschwindender Anregung ist

$$\frac{1}{\eta_0} = 1 + \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{H}{A} \varrho = 1 + \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{H}{A} e^{(E_{HL} - E_{AV})/kT}. \tag{11}$$

1. Wir haben in Übereinstimmung mit Nail, Urbach und Pearlman[6] eine konstante untere Ausbeute η_0, die der Haftstellenkonzentration proportional ist.

2. Nur tiefe Haftstellen (großes E_{HL}) tragen merklich zu den strahlungslosen Übergängen bei, hohe machen sich kaum bemerkbar.

3. Je tiefer der Aktivator (je kleiner E_{AV}), um so mehr macht sich der Einfluß der höheren Haftstellen geltend. (Dies ist der Grund dafür, daß wir kein ZnS mit UV-Emission präparieren können).

4. Da bei Nail, Urbach und Pearlman η_0 proportional der Killerkonzentration ist, fassen wir die Killer als Haftstellen auf.

II. Bei steigender Intensität im Bereich schwacher Anregung ($H^- = A^+$) ist

[10] W. Schottky, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 53 [1939].

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{1 + \varrho \dfrac{\alpha_{AV}}{\beta} \dfrac{H - H^-}{H^-}}{\varrho \dfrac{\alpha_{AV}}{\alpha_{LH}} + \dfrac{\alpha_{AV}}{\alpha_{HV}} \dfrac{A - H^-}{H}}, \qquad (12)$$

d. h. aber, daß

5. für tiefe Haftstellen (großes ϱ) die Ausbeute mit wachsender Anregung leicht zunimmt, für hohe Haftstellen (kleines ϱ) leicht abnimmt.

Der Bereich, in dem $A^+ = H^-$ ist, erstreckt sich so weit, bis sich entweder bei A^+ oder bei H^- Sättigungserscheinungen bemerkbar machen ($A^+ \sim A$ oder $H^- \sim H$), durch die entweder n_v oder n_e so weit zunimmt, daß entweder n_v oder n_e mit A^+ bzw. mit H^- vergleichbar werden. Im ersten Fall wird dann die Ausbeute sprunghaft kleiner, im zweiten dagegen sprunghaft groß.

Deshalb gilt:

6. Phosphore mit tiefen Haftstellen haben nur dann einen Intensitätsbereich guter Ausbeute, wenn die Konzentration dieser Haftstellen kleiner ist als die der Aktivatoren ($H_{\text{tief}} < A$).

III. Wir betrachten für den Fall $H < A$ das Verhalten im Sättigungsgebiet von H. Zunächst ist $n_e \ll H^-$, $n_v \ll A^+$; außerdem ist, wie sich aus (5) und (6) ergibt, in diesem Gebiet $n_v \sim A^+$.

$$n_e \text{ wächst} \sim \frac{H}{H - H^-} \simeq \frac{H}{H - H}.$$

Mit wachsender Anregung können hier weder H^- noch wegen

$$H = A^+ \sim n_v, \qquad (13)$$

A^+ und n_v merklich wachsen. Es ändert sich nur $H - H^-$ und damit n_e. Das bedeutet, daß $I' = \text{const}$ und wegen (13)

$$I' = k H^2 \qquad (14)$$

ist. Damit ist in diesem Gebiet

$$\eta = \frac{I}{J} = 1 - \frac{k H^2}{J}, \qquad (15)$$

woraus folgt, daß für $J \simeq kH^2$

7. die Ausbeute stark zunimmt (superlinear), und daß

8. in diesem Bereich die Anregungsintensitäten zur Erzielung gleicher Ausbeute sich wie die Quadrate der Konzentrationen der tiefen Haftstellen und damit der Killer verhalten. (Beides in Übereinstimmung mit den Befunden von Nail, Urbach und Pearlman.)

Zur genauen Untersuchung dieses Übergangs muß (12) in Verbindung mit der Gleichung

$$J = \frac{\gamma_{AV}}{\alpha_{VA}} \frac{\left(\beta \dfrac{\alpha_{HV}}{\alpha_{LH}} + \dfrac{\alpha_{HV}}{\varrho} \dfrac{\beta}{\alpha_{AV}}\right) H^- + \dfrac{\beta}{\varrho} (A - H^-) + \alpha_{HV} (H - H^-)}{\dfrac{A - H^-}{H^-} \dfrac{H - H^-}{H} - \dfrac{\beta}{\alpha_{AV}} \dfrac{\alpha_{HV}}{\alpha_{LH}}} \qquad (16)$$

ausgewertet werden, die im kritischen Gebiet die Proportionalität von J mit H^2 ergibt.

IV. Erst wenn die zunächst schlechte Ausbeute beträchtlich gestiegen ist, wird n_e mit A^+ vergleichbar und unsere Näherung wird ungültig. A^+ kann jetzt unabhängig von H^- zunehmen. Die Neutralitätsbedingung (7) erlaubt jetzt eine andere, sehr gute Näherung

$$A^- = n_e + H, \qquad (17)$$

die $n_v \ll A^+$ voraussetzt. In dieser Näherung ist

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{\gamma_{AV}}{\alpha_{AV}} \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{H}{(A - A^+)(A^+ - H)} + \frac{\alpha_{HV}}{\alpha_{AV}} \frac{H}{A - A^+} \qquad (18)$$

und die Lumineszenzhelligkeit

$$I = \beta A^+ (A^+ - H). \qquad (19)$$

9. Am unteren Ende dieses Bereichs ($A^+ \sim H$) nimmt das zweite Glied von (18) linear mit der Helligkeit ab.

10. Für $A^+ > H$; $A^+ < A$ nimmt die reziproke Ausbeute linear mit $I^{-1/2}$ ab. Hier sind auch die Voraussetzungen erfüllt, die Wise und Klasens[9] ihren Betrachtungen zugrunde gelegt haben. Die tiefen Haftstellen sind stets mit Elektronen gefüllt.

11. Nach einem Maximum der Ausbeute, das an der Stelle $A^+ = \frac{A + H}{2} \simeq \frac{A}{2}$ liegt, nimmt die Ausbeute wieder ab, und zwar wegen der stärkeren Zunahme von n_v infolge der beginnenden Sättigung von A. Da in (18) die energetische Lage der Haftstellen keine Rolle spielt, tritt die Abnahme auch bei hohen Haftstellen auf.

Wenn $A^+ \simeq A$ wird, nimmt n_V sehr stark, proportional $A/(A - A^+)$ zu, was eine entsprechende Zunahme der strahlungslosen Übergänge zur Folge hat.

V. Bei extrem starker Anregung nähert sich infolge der Neutralitätsbedingung (7) der Wert von n_V dem von n_e und wir erhalten schließlich als Grenzausbeute η_∞

$$\frac{1}{\eta_\infty} = 1 + \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{1 + \frac{\beta}{\alpha_{AV}}}{1 + \frac{\alpha_{LH}}{\alpha_{AV}}} \frac{H}{A} . \qquad (20)$$

Auch hier ist der Wert unabhängig von der Höhe der Haftstellen, sofern nicht α_{HV} vom Abstand der Haftstellen vom Valenzband abhängt. Über eine etwaige Abhängigkeit der Rekombinationskoeffizienten soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Abschließend läßt sich also sagen, daß das einfache Bändermodell der Sulfidphosphore und Kristallphosphore alle Erscheinungen einschließlich des Verhaltens der Ausbeute erklären kann, wenn man die Wechselwirkung der Haftstellen mit dem Valenzband berücksichtigt. Bei der quantitativen Auswertung muß jedoch beachtet werden, daß die Phosphore mehrere Arten von Haftstellen enthalten, und daß insbesondere hohe Haftstellen in großer Konzentration vorhanden sind. Wenn diese im Bereich schwächerer Anregung auch keinen merklichen Beitrag zu den strahlungslosen Übergängen liefern, so greifen sie doch in die Ladungsbilanz ein und müssen daher besonders im kritischen Gebiet des Anstiegs der Ausbeute bei Sättigung der tiefen Haftstellen berücksichtigt werden. Bezüglich des Verhaltens bei tiefen Temperaturen muß auf die ausführliche Darstellung verwiesen werden.

Eine eingehende quantitative Behandlung soll an anderer Stelle erfolgen, ebenso der Versuch einer quantitativen Auswertung der Ausleuchtkurven von Nail, Urbach und Pearlman.

Die Bedeutung der Ergebnisse scheint mir darin zu liegen, daß sie nicht nur die experimentelle Bestimmung der Rekombinationskoeffizienten α_{ik} ermöglichen, sondern besonders, daß die hiermit gewonnenen Kenntnisse über die Wechselwirkung der Elektronen mit dem gestörten Gitter ganz allgemein gelten. Hierdurch wird nicht nur das Verständnis der Phosphore erleichtert, bei denen auch innermolekulare Übergänge beteiligt sind, wie z. B. der Silicate und anderer[11], sondern auch das für die übrigen Erscheinungen in Kristallen, bei denen derartige Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

[11] Vgl. hierzu z. B. H. A. Kröger u. W. Hoogenstraaten, Physica **14**, 425 [1948].

Zur Gittertheorie der Ionenkristalle, insbesondere der Erdalkalichalkogenide

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigbetrieb Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 255—263 [1951]; eingegangen am 20. März 1951)

Im NaCl-Gitter ergibt das Born-Mayersche Abstoßungsgesetz zu große Wechselwirkung der übernächsten Nachbarn, außer wenn infolge der Größenverhältnisse der Ionen sich gleichnamige Ionen besonders nahe kommen. Im Falle der Erdalkalichalkogenide sind die elastischen Konstanten und die Dielektrizitätskonstante dann deutbar, wenn man zusätzlich eine Nichtionenbindung annimmt. Es wird dann verständlich, daß der Kristall sich bei Beanspruchungen, bei denen Valenzwinkel geändert werden, also bei Scherung oder Polarisation im elektrischen Feld, „steifer" verhält als bei Dehnung. Die für die Überlappungskräfte der Ionen charakteristische Konstante des Born-Mayerschen Gesetzes läßt sich dann bei Alkalihalogeniden und Erdalkalichalkogeniden etwa gleich machen. Es ergibt sich eine effektive Ionenladung, die etwas kleiner ist als die aus der Wertigkeit der Ionen folgende (beim MgO: $z = 1{,}83$ statt $z = 2$).

Unter den chemischen Bindungskräften ist die Coulombsche Anziehungskraft die einfachste. Deshalb sind diejenigen Verbindungen am ehesten einer quantitativen theoretischen Behandlung zugänglich, deren Bindungsenergie überwiegend elektrostatischer Natur ist, wie zuerst Kossel[1] gezeigt hat. Typische Vertreter dafür sind die Alkalihalogenidkristalle, deren Theorie im wesentlichen durch Born[2]

[1] W. Kossel, Ann. Physik (IV) **49**, 229 [1916]; s. a. W. Kossel, Atom, Molekül, Kristall; Vieweg, Braunschweig 1949.

[2] Lit. bei M. Born u. M. Göppert-Mayer, in Geiger-Scheel, Handb. Physik, Springer, Berlin 1933, Bd. XXIV/2, S. 730.

Wenn $A^+ \simeq A$ wird, nimmt n_V sehr stark, proportional $A/(A - A^+)$ zu, was eine entsprechende Zunahme der strahlungslosen Übergänge zur Folge hat.

V. Bei extrem starker Anregung nähert sich infolge der Neutralitätsbedingung (7) der Wert von n_V dem von n_e und wir erhalten schließlich als Grenzausbeute η_∞

$$\frac{1}{\eta_\infty} = 1 + \frac{\alpha_{HV}}{\beta} \frac{1 + \frac{\beta}{\alpha_{AV}}}{1 + \frac{\alpha_{LH}}{\alpha_{AV}}} \frac{H}{A} . \qquad (20)$$

Auch hier ist der Wert unabhängig von der Höhe der Haftstellen, sofern nicht α_{HV} vom Abstand der Haftstellen vom Valenzband abhängt. Über eine etwaige Abhängigkeit der Rekombinationskoeffizienten soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Abschließend läßt sich also sagen, daß das einfache Bändermodell der Sulfidphosphore und Kristallphosphore alle Erscheinungen einschließlich des Verhaltens der Ausbeute erklären kann, wenn man die Wechselwirkung der Haftstellen mit dem Valenzband berücksichtigt. Bei der quantitativen Auswertung muß jedoch beachtet werden, daß die Phosphore mehrere Arten von Haftstellen enthalten, und daß insbesondere hohe Haftstellen in großer Konzentration vorhanden sind. Wenn diese im Bereich schwächerer Anregung auch keinen merklichen Beitrag zu den strahlungslosen Übergängen liefern, so greifen sie doch in die Ladungsbilanz ein und müssen daher besonders im kritischen Gebiet des Anstiegs der Ausbeute bei Sättigung der tiefen Haftstellen berücksichtigt werden. Bezüglich des Verhaltens bei tiefen Temperaturen muß auf die ausführliche Darstellung verwiesen werden.

Eine eingehende quantitative Behandlung soll an anderer Stelle erfolgen, ebenso der Versuch einer quantitativen Auswertung der Ausleuchtkurven von Nail, Urbach und Pearlman.

Die Bedeutung der Ergebnisse scheint mir darin zu liegen, daß sie nicht nur die experimentelle Bestimmung der Rekombinationskoeffizienten α_{ik} ermöglichen, sondern besonders, daß die hiermit gewonnenen Kenntnisse über die Wechselwirkung der Elektronen mit dem gestörten Gitter ganz allgemein gelten. Hierdurch wird nicht nur das Verständnis der Phosphore erleichtert, bei denen auch innermolekulare Übergänge beteiligt sind, wie z. B. der Silicate und anderer[11], sondern auch das für die übrigen Erscheinungen in Kristallen, bei denen derartige Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

[11] Vgl. hierzu z. B. H. A. Kröger u. W. Hoogenstraaten, Physica **14**, 425 [1948].

Zur Gittertheorie der Ionenkristalle, insbesondere der Erdalkalichalkogenide

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigbetrieb Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 255—263 [1951]; eingegangen am 20. März 1951)

Im NaCl-Gitter ergibt das Born-Mayersche Abstoßungsgesetz zu große Wechselwirkung der übernächsten Nachbarn, außer wenn infolge der Größenverhältnisse der Ionen sich gleichnamige Ionen besonders nahe kommen. Im Falle der Erdalkalichalkogenide sind die elastischen Konstanten und die Dielektrizitätskonstante dann deutbar, wenn man zusätzlich eine Nichtionenbindung annimmt. Es wird dann verständlich, daß der Kristall sich bei Beanspruchungen, bei denen Valenzwinkel geändert werden, also bei Scherung oder Polarisation im elektrischen Feld, „steifer" verhält als bei Dehnung. Die für die Überlappungskräfte der Ionen charakteristische Konstante des Born-Mayerschen Gesetzes läßt sich dann bei Alkalihalogeniden und Erdalkalichalkogeniden etwa gleich machen. Es ergibt sich eine effektive Ionenladung, die etwas kleiner ist als die aus der Wertigkeit der Ionen folgende (beim MgO: $z = 1{,}83$ statt $z = 2$).

Unter den chemischen Bindungskräften ist die Coulombsche Anziehungskraft die einfachste. Deshalb sind diejenigen Verbindungen am ehesten einer quantitativen theoretischen Behandlung zugänglich, deren Bindungsenergie überwiegend elektrostatischer Natur ist, wie zuerst Kossel[1] gezeigt hat. Typische Vertreter dafür sind die Alkalihalogenidkristalle, deren Theorie im wesentlichen durch Born[2]

[1] W. Kossel, Ann. Physik (IV) **49**, 229 [1916]; s. a. W. Kossel, Atom, Molekül, Kristall; Vieweg, Braunschweig 1949.

[2] Lit. bei M. Born u. M. Göppert-Mayer, in Geiger-Scheel, Handb. Physik, Springer, Berlin 1933, Bd. XXIV/2, S. 730.

und seine Schule entwickelt wurde. Unter der Voraussetzung, daß die zwischen den Gitterbausteinen, den Ionen, wirkenden Kräfte unabhängige Zentralkräfte sind — nämlich Coulombsche Kräfte und rasch mit der Entfernung vom Ionenzentrum abnehmende Abstoßungskräfte — lassen sich die elastischen Eigenschaften berechnen. Auch den statischen Anteil $\varepsilon_0 - \varepsilon$ der Dielektrizitätskonstanten und das Intensitätsmaximum der ultraroten Eigenfrequenz liefert die Theorie befriedigend. Dies ist zunächst verwunderlich, weil bei Benutzung des einfachen Modells das innere elektrische Feld am Ort der Ionenzentren, welches die Ionen verschiebt, ohne Berücksichtigung des ja in Wirklichkeit außerdem vorhandenen Feldes der Dipole berechnet wird, die durch Polarisation der Ionen („optischer" Teil ε_0 der Dielektrizitätskonstanten) entstehen. Nun sind letztere keineswegs punktförmig, sondern ihre Ausdehnung ist von der Größenordnung der Gitterkonstanten. Nur für die *Gitterpunkte* des NaCl- und CsCl-Gitters ist aber der Lorentz-Lorenzsche Ansatz für das innere Feld, der der Rechnung außerdem zugrunde liegt, gültig. Diesen Umstand berücksichtigten Heckmann[3] sowie Mott und Littleton[4] in der Weise, daß sie das Feld der einen Dipol-Sorte, das bei der Erzeugung der Dipole der anderen Sorte mitwirkt, als durch eine Konstante bemessen ansahen, die empirisch bestimmt werden muß. Mott und Littleton erhielten bei den Alkalihalogeniden dann gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn der Wert der Konstanten nahezu einer Entkoppelung beider Dipolsorten entsprach, m. a. W., wenn bei Berechnung von $\varepsilon - \varepsilon_0$ die Polarisierbarkeit der Ionen unberücksichtigt blieb.

Die einfache Theorie mit der von Heckmann und insbesondere von Mott und Littleton gegebenen Ergänzung erwies sich in den Händen der letztgenannten Autoren als geeignetes Werkzeug, Kräfte und Energien auch in *gestörten* Alkalihalogenidkristallen zu berechnen, nachdem ihre Konstanten mit Hilfe makroskopischer Kristalleigenschaften, wie Elastizität und Dielektrizitätskonstante, bestimmt wurden. In Hinblick darauf wollen wir im folgenden untersuchen, inwieweit sich die einfache Theorie auch auf die Ionenkristalle der zweiten bzw. sechsten Gruppe des periodischen Systems, die Erdalkalichalkogenide, anwenden läßt, oder ob es möglich ist, sie durch Zusätze, die den Charakter von Korrekturen nicht überschreiten, anwendbar zu machen. Wir wollen in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß einerseits die durch Einbau gewisser Fremdionen gestörten Erdalkalichalkogenide eine Klasse von Kristallphosphoren sind, die keiner anderen an Mannigfaltigkeit der Phänomenologie und systematischen chemischen Variierbarkeit nachstehen, daß man aber andererseits kein Grundmaterial — wenn man von den Alkalihalogeniden absieht — quantitativ zu beherrschen eher hoffen kann als diese Klasse von Kristallen mit überwiegend elektrostatischer Gitterenergie.

[3] G. Heckmann, Z. Kristallogr. **61**, 250 [1925].
[4] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].

1. Exkurs über Alkalihalogenide

Während die Coulombschen Kräfte zwischen den Gitterionen von vornherein bestimmt sind, ist den Abstoßungskräften (Überlappungskräften) eine erhebliche Unsicherheit eigentümlich. Man pflegt sie aus einem mit dem Abstand r vom Ion sehr rasch abnehmenden Potential zu berechnen, das man sich durch zwei Konstante festgelegt denkt. Die eine Konstante bestimmt man aus der Bedingung, daß das Gitter im Gleichgewicht ist, die andere mit einem elastischen Datum, z. B. der Kompressibilität. Das läuft darauf hinaus, daß man von der Kurve des Abstoßungspotentials ${}^{R}\varphi(r)$ in der Gleichgewichtslage $r = r_0$ über Tangente und Krümmung verfügt. Über den Verlauf des Potentials andernorts, insbesondere über seine Reichweite, ist damit nichts ausgesagt. Andererseits hängt die Gitterenergie von dem Gesamtverlauf der Potentialkurve ab, und nur weil der Anteil der Abstoßungsenergie an der Gitterenergie vergleichsweise klein ($\sim 10\%$ bei den Alkalihalogeniden) ist, sind recht verschiedene Ansätze[5] in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Reichweite der Abstoßungskräfte beeinflußt jedoch erheblich das gegenseitige Verhältnis der elastischen Konstanten. Man sieht z. B. sofort ein, daß eine Kontraktion (negative Dehnung) eines NaCl-Kristalls in Richtung [100] unter der Annahme sehr wenig kompressibler „harter" Ionen eine sehr große Spannung in Längsrichtung [100] ergeben würde, sowohl wenn die Abstoßung eines Ions (000) auf nur die nächsten Nachbarn (100) (—100) usw. wirkt, als auch wenn sie noch die übernächsten (110) usw. erreicht. Für die gleichzeitig auftretende Spannung in Querrichtung [010] und [001] besteht aber ein großer Unterschied: bei Wechselwirkung mit nur den nächsten Nachbarn bleibt bei wachsender „Härte" der Ionen die Querspannung endlich, bei Mitwirkung auch

[5] z. B. M. Born, Ann. Physik (IV) **61**, 87 [1920], einerseits und die in [6] genannte Arbeit andererseits.

der übernächsten Nachbarn würde die Querspannung mitwachsen. Die relative Größe der elastischen Konstanten hängt somit in erheblichem Maße von der Entfernung, in der die Abstoßungskräfte noch merklich wirken und damit von der ziemlich willkürlichen Form des Abstoßungsgesetzes ab.

Mit der Frage, ob die Wechselwirkung eines Ions mit seinen übernächsten und weiteren Nachbarn im NaCl- und CsCl-Gitter berücksichtigt werden muß, hängt auch die Frage nach dem Einfluß des Verhältnisses von Kationen- und Anionenradius zusammen. Wir wünschten die Frage zu prüfen, ob z. B. die Berücksichtigung der Tatsache, daß im NaCl sich die Cl-Ionen viel näher kommen als im KCl, daß also die Überlappungs-Abstoßung der übernächsten Nachbarn, wenn überhaupt merklich, beim NaCl viel stärker sein müßte als beim KCl, das theoretische Ergebnis verbessern könnte.

Eine derartige Untersuchung wird durch die Born-Mayersche Form[6] des Abstoßungsgesetzes mit der Paulingschen Konstanten[7] so nahe gelegt, daß wir aus dem Mißerfolg unserer Suche in der Literatur nicht auf ihre Nichtexistenz schließen zu dürfen glauben. Wir geben deshalb hier nur auszugsweise das aus unserer Arbeit wieder, was wir für das Weitere benötigen. Es sei

$$\varphi_{kk'} = {}^{C}\varphi_{kk'} + {}^{R}\varphi_{kk'} = \frac{z_k z_{k'} e^2}{r_{kk'}} + b_{kk'} e^{\frac{r_k + r_{k'} - r_{kk'}}{\varrho}} \tag{1}$$

mit

$$b_{kk'} = b\, C_{kk'} = b\left(1 + \frac{z_k}{n_k} + \frac{z_{k'}}{n_{k'}}\right) \tag{2}$$

die potentielle Energie eines Ions k in bezug auf ein anderes k', zusammengesetzt aus dem Coulombschen Anteil ${}^{C}\varphi_{kk'}$, und dem Abstoßungsanteil ${}^{R}\varphi_{kk'}$. Es bedeutet z_k bzw. $z_{k'}$ die Wertigkeit des Ions k bzw. k', die beim Kation positiv, beim Anion negativ anzusetzen ist, e die Elementarladung, $r_{kk'}$ den Abstand der Ionen k und k', r_k bzw. $r_{k'}$ den Radius des Ions k bzw. k', n_k bzw. $n_{k'}$ die Anzahl der Außenelektronen des betreffenden Ions (bei den Ionen mit He-Rumpf ist also $n_k = n_{k'} = 2$, bei den Ionen mit Ne-Rumpf entsprechend $n_k = n_{k'} = 8$ usw.) und b und ϱ die beiden Konstanten des Abstoßungsgesetzes. Erleidet ein NaCl- oder CsCl-Kristall eine homogene Verzerrung, so ist der Tensor vierter Stufe, der durch Multiplikation mit dem Verzerrungstensor den Spannungstensor erzeugt, durch drei Komponenten, c_{11} (Längsmodul), c_{12} (Quermodul) und c_{44} (Scherungsmodul), bestimmt. Die Konstanten c_{ij} zerfallen bei Benutzung des Potentials (1) gleich diesem in einen Coulombschen Anteil ${}^{C}c_{ij}$ und einen Abstoßungsanteil ${}^{R}c_{ij}$. Bei Berechnung der Teile mit Hilfe der Bornschen Theorie darf man nicht die Bornschen Formeln für das Gesamtpotential[8] verwenden, weil diese bereits durch die Gleichgewichtsbedingung vereinfacht sind, die zwar für $\varphi_{kk'}$, nicht aber für ${}^{C}\varphi_{kk'}$ und ${}^{R}\varphi_{kk'}$ gilt. Man muß vielmehr auf die Ausgangsformeln[9] zurückgreifen, aus denen man nach einiger Rechnung die Gln. (5a bis c) erhält. Entsprechendes gilt für die Kompressibilität $\varkappa$. Die Bornsche Konstante ΔD der sogenannten ultraroten Eigenschwingungen steht, wie man zeigen kann, mit der von Mott und Gurney[10] und Mott und Littleton[4] benutzten Konstanten p für die auf ein Ion bei Verrückung wirkende rücktreibende Kraft in folgendem Zusammenhang:

$$p = 2\,\Delta^{R}D = 2\,\Delta D - 2\,\Delta^{C}D\,. \tag{3}$$

$\Delta^{C}D$, der Coulombsche Anteil von ΔD, berechnet sich elementar aus dem Lorentz-Lorenz-Feld aller durch Ionenverrückung entstandenen Dipole, wenn der Kristall sich im äußeren homogenen Felde befindet[11].

Man erhält für die Coulombschen Anteile

$${}^{C}c_{11} = 2{,}56\, z^2 e^2/2\, r_0^4 \quad [\text{vgl.}^{5}\ \text{Gl. (k) und}^{12}]\,, \tag{4a}$$

$${}^{C}c_{12} = 1{,}28\, z^2 e^2/2\, r_0^4 \quad [\text{vgl.}^{12}]\,, \tag{4b}$$

$${}^{C}c_{44} = 0{,}696\, z^2 e^2/2\, r_0^4 \quad [\text{vgl.}^{12}]\,, \tag{4c}$$

$${}^{C}\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = -2\,\alpha_M\, z^2 e^2/18\, r_0^4\,; \tag{4d}$$

(α_M = Madelungsche Zahl, für NaCl ist $\alpha_M = 1{,}7476$),

$$\Delta^{C}D = -\frac{4\pi}{3}\frac{z^2 e^2}{r_0^3}\,;\quad \Delta = 2\, r_0^3 \quad (= \text{Zellvolumen})\,, \tag{4e}$$

$${}^{C}p = 0\,. \tag{4f}$$

[6] M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].
[7] L. Pauling, Z. Kristallogr. **67**, 377 [1928].
[8] M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig-Berlin 1923, Gl. (84).
[9] M. Born[8], Gl. (32) unter Weglassung der rechts nach dem zweiten Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücke, welch letztere bereits die Vereinfachung wie in Gl. (84) enthalten. Siehe auch E. W. Kellermann, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **238**, 513 [1940] S. 534, und Ivar Stakgold, Quart. appl. Math. **8**, 169 [1950]. Die — berechtigte — Kritik des letztgenannten Autors erfordert eine Neuberechnung der Formeln für c_{ij} usw., die wohl noch nicht erfolgt ist.
[10] N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948, S. 21 ff. bzw. S. 24 ff.
[11] S. aber auch M. Born u. M. Göppert-Mayer in Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 731 ff. oder M. Born, Ann. Physik (IV) **61**, 87 [1920] S. 104, allgemeiner bei E. W. Kellermann[9], S. 526.
[12] E. W. Kellermann[9], S. 534.

Man erhält für die Abstoßungsanteile bei Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarn

$$ {}^{R}c_{11} = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^4 \Sigma_1} \left[\frac{r_0}{\varrho} C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} + \left(-\frac{1}{2} + \frac{r_0}{\varrho} \right) \left\{ C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right\} e^{-\frac{2r_0}{\varrho}} \right], \tag{5a} $$

$$ {}^{R}c_{12} = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^4 \Sigma_1} \left[-C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} + \frac{1}{2} \left(-\frac{3}{2} + \frac{r_0}{\varrho} \right) \left\{ C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right\} e^{-\frac{2r_0}{\varrho}} \right], \tag{5b} $$

$$ {}^{R}c_{44} = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^4 \Sigma_1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{r_0}{\varrho} \right) \left\{ C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right\} e^{-\frac{2r_0}{\varrho}} \right], \tag{5c} $$

$$ {}^{R}\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{18 r_0^4} \frac{r_0}{\varrho} \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}, \tag{5d} $$

$$ \Delta^{R}D = 2 \left[\frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^3} \left(-2 + \frac{r_0}{\varrho} \right) C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} \right] \frac{1}{\Sigma_1}, \tag{5e} $$

$$ {}^{R}p = 4 \left[\frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^3} \left(-2 + \frac{r_0}{\varrho} \right) C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} \right] \frac{1}{\Sigma_1}. \tag{5f} $$

Hierin sind Σ_1 und Σ_2 gewisse Größen, deren Wert um so mehr von einander (und von Σ_0) verschieden ist und um so mehr von einem Werte nahe der Koordinationszahl abweicht, je größer der Einfluß der übernächsten Nachbarn ist, und zwar ist

$$ \Sigma_0 = N_1 C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} + \frac{N_2}{2} \left[C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right] e^{-\frac{n r_0}{\varrho}}, \tag{5g} $$

$$ \Sigma_1 = N_1 C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} + n \frac{N_2}{2} \left[C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right] e^{-\frac{n r_0}{\varrho}}, \tag{5h} $$

$$ \Sigma_2 = N_1 C_{+-} e^{\frac{r_+ + r_- - r_0}{\varrho}} + n^2 \frac{N_2}{2} \left[C_{++} e^{\frac{2r_+}{\varrho}} + C_{--} e^{\frac{2r_-}{\varrho}} \right] e^{-\frac{n r_0}{\varrho}}. \tag{5i} $$

Hierin ist N_1 die Zahl der nächsten, N_2 die Zahl der übernächsten Nachbarn, r_0 der Abstand nächster, $n r_0$ der Abstand übernächster Nachbarn. Ferner C_{+-}, C_{++}; und C_{--} für zweiatomige Gitter spezialisierte $C_{kk'}$ aus Gl. (1).

Für die Abstoßungsanteile bei Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn vereinfachen sich die Gln. (5) zu

$$ {}^{R}c_{11} = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{6 r_0^4} \frac{r_0}{\varrho}, \tag{6a} $$

$$ {}^{R}c_{12} = -\frac{\alpha_M z^2 e^2}{6 r_0^4}, \tag{6b} $$

$$ {}^{R}c_{44} = 0, \tag{6c} $$

$$ {}^{R}\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{18 r_0^4} \frac{r_0}{\varrho}, \tag{6d} $$

$$ \Delta^{R}D = \frac{\alpha_M z^2 e^2}{3 r_0^3} \left(-2 + \frac{r_0}{\varrho} \right), \tag{6e} $$

$$ {}^{R}p = \frac{2}{3} \frac{\alpha_M z^2 e^2}{r_0^3} \left(-2 + \frac{r_0}{\varrho} \right). \tag{6f} $$

Man überzeugt sich, daß die Cauchysche Beziehung und die Gleichung $\frac{3}{\varkappa} = c_{11} + 2c_{12}$ für die Gesamtwerte $c_{ij} = {}^{C}c_{ij} + {}^{R}c_{ij}$ usw., nicht aber für ${}^{C}c_{ij}$ usw. einzeln, erfüllt sind.

Nach den Gln. (4) sowie (5) einerseits und (6) andererseits wurden c_{11}, c_{12} und $\frac{1}{\varkappa}$ für die Alkalihalogenide berechnet unter Benutzung Paulingscher Ionenradien. Die Konstante ϱ wurde so bestimmt, daß die Kompressibilitäten angepaßt wurden, die aus

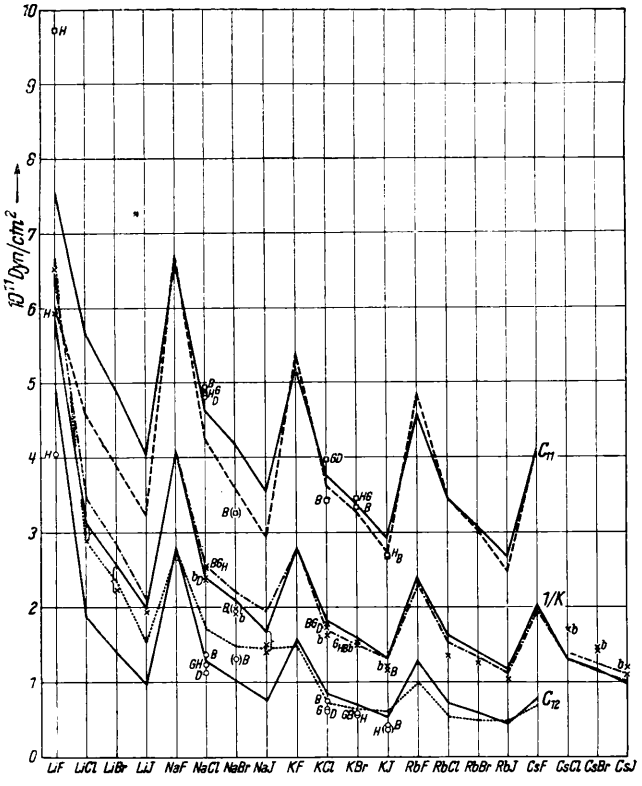


Abb. 1. Elastische Konstanten c_{11}, c_{12} und $1/\varkappa$ der Alkalihalogenide. Die Linienzüge verbinden berechnete Punkte, wobei das Born-Mayersche Abstoßungsgesetz verwendet wurde, und zwar mit $\varrho = 0{,}32$ bei den ausgezogenen, unter Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn, und mit $\varrho = 0{,}345$ bei den gestrichelten, unter Berücksichtigung der nächsten und übernächsten Nachbarn, letzteres außerdem mit $\varrho = 0{,}32$ im Bereich des CsCl-Gitters. Bei den eingetragenen Meßpunkten bedeutet □ c_{11}; × $1/\varkappa$, ○ c_{12}. Die dabeistehenden Buchstaben deuten auf die Herkunft: b Bridgman [1940][13], B Bridgman [1929][17], D Durand [1936][14], G Galt [1948][15], H Huntington [1948][16]. Die Einklammerung deutet bei NaBr die wahrscheinlich relativ geringere Sicherheit, bei KJ die Tatsache an, daß c_{44} statt c_{12} eingezeichnet wurde.

Bridgmans Messungen[13] graphisch ermittelt wurden. Wo, wie bei den Rb- und Cs-Salzen, dies nicht ohne weiteres möglich war, wurden die von Born und Mayer[6] benutzten Werte verwendet. In die Abb. 1, in der die Ergebnisse aufgetragen sind, wurden auch Messungen der c_{11} und c_{12} eingetragen, die Arbeiten von Durand[14], Galt[15], Huntington[16] und Bridgman[17] entnommen sind. Man erkennt, daß in den meisten Fällen die Rechnung, bei der nur nächste Nachbarn berücksichtigt wurden, eine mindestens ebenso gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellt, wie die Rechnung mit Berücksichtigung übernächster Nachbarn. Eine Ausnahme bildet das NaBr, dessen Meßwerte allerdings weniger sicher sind als die der anderen Verbindungen. Bei diesem kommen sich aber die Anionen (übernächste Nachbarn) viel näher als bei allen anderen gemessenen Salzen, und es ist durchaus zu erwarten, daß bei genügender Annäherung deren Abstoßung wirksam wird. Auch die systematische Abweichung der im CsCl-Gitter kristallisierenden Salze, bei denen der Abstand übernächster Nachbarn nur $2r_0/\sqrt{3} = 1{,}15\,r_0$ statt wie beim NaCl-Gitter $\sqrt{2}\,r_0 = 1{,}41\,r_0$ beträgt, legt eine analoge Deutung nahe.

Für ϱ erhält man aus den Kompressibilitäten im Mittel $\varrho = 0{,}32$ bei alleiniger Berücksichtigung der nächsten Nachbarn, andernfalls $\varrho = 0{,}345$, wie Born und Mayer. Der Wert $\varrho = 0{,}32$ ist aber in wenigstens ebenso guter Übereinstimmung wie $\varrho = 0{,}345$ mit dem eingangs erwähnten Ergebnis von Mott und Littleton[18], wonach bei der Berechnung des inneren Feldes im äußeren homogenen elektrischen Felde die Kopplung mit den Polarisationsdipolen nahezu verschwindet, so daß sich an der dort begründeten Formel [vgl. Gl. (2. 10)] für den Gitteranteil der Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi\beta}{1 - \frac{4\pi}{3}\beta}; \quad \beta = \frac{z^2 e^2}{p\, r_0^3} \tag{7}$$

nichts ändert.

Wir werden hieraus schließen müssen, daß die Annahme des exponentiellen Abstoßungsgesetzes im NaCl-Gitter in den meisten Fällen zu einer Überschätzung der Wechselwirkung der weiteren als nächsten Nachbarn führt, mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo übernächste Nachbarn sich besonders nahe kommen.

[13] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **74**, 21 [1940].
[14] M. A. Durand, Physic. Rev. **50**, 449 [1936].
[15] J. K. Galt, Physic. Rev. **73**, 1460 [1948].
[16] H. B. Huntington, J. Acoust. Soc. Amer. **20**, 424 [1948], zit. n. L. Bergmann, Der Ultraschall, Hirzel, Stuttgart 1949, S. 442.
[17] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **64**, 19 [1929].
[18] N. F. Mott u. M. J. Littleton[4], Tab. 1; der Mittelwert der Spalte ($\gamma = 0$) ist dort $\varrho = 0{,}33$.

2. Erdalkalichalkogenide

Bei entsprechender Anwendung der einfachen Zentralkraft-Theorie auf die Erdalkalichalkogenide durch Mayer und McCMaltbie[19] wurde nicht untersucht, inwieweit die elastischen Konstanten und die Dielektrizitätskonstante durch die Theorie dargestellt wurden, wohl weil damals kaum Messungen existierten. Wir bestimmten die Konstanten des Abstoßungsgesetzes so, daß die Kompressibilitäten[20] möglichst gut dargestellt werden und erhielten für ϱ Werte um 0,5. Versucht man damit aus $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ den Gitteranteil der Dielektrizitätskonstante zu berechnen, so erhält man viel zu große, bei einigen Substanzen sogar negative oder unendliche Werte (infolge der sog. $4\pi/3$-Katastrophe). Der wirkliche Kristall ist im elektrischen Feld starrer als der theoretische.

Aber schon bei dem Versuche, die rein elastischen Phänomene zu beschreiben, versagt die Theorie: Die Cauchysche Beziehung $c_{12} = c_{44}$, die bei den Alkalihalogeniden mit Ausnahme des LiF ($c_{12} = 4{,}04$; $c_{44} = 5{,}54 \cdot 10^{11} \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$ [16]) wenigstens bei höherer Temperatur erfüllt ist, gilt beim MgO, wo Messungen von Durand[14] vorliegen, nicht mehr; c_{44} ist etwa doppelt so groß wie c_{12}. Der wirkliche Kristall verhält sich also starrer als der theoretische.

Obgleich der Kristall im Falle der elektrischen Beanspruchung nur innere Verrückungen ohne Verzerrungen, im Falle der Scherung jedoch nur Verzerrungen ohne innere Verrückungen erleidet, ist doch beiden Fällen gemeinsam, daß Winkel zwischen den Verbindungslinien der Zentren benachbarter Ionen sich ändern, während sie im unbeanspruchten oder reiner Dehnung (c_{11}, c_{12}, $1/\varkappa$) unterworfenen Kristall rechte Winkel bleiben. In dem Kristall sind also zusätzlich Bindungskräfte enthalten, die keine reinen unabhängigen Zentralkräfte sind und die wir vorsichtig Nicht-Ionenkräfte nennen wollen. Es ist dann zu erwarten, daß die Elektronen, die bei dieser Bindung mitwirken an der effektiven Ionenladung ze fehlen werden; die Wertigkeit z der Ionen wird mithin als variabel anzusehen sein.

Die Dichte der potentiellen Energie, die in einem dem NaCl- oder CsCl-Typ angehörigen Kristall zusätzlich dann auftritt, wenn seine Ionen Verrückungen erlitten haben, schreibt sich nach Born und Göppert-Mayer[2] S. 636 Gl. (46):

$$U_2 = \frac{1}{2} c_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{12} \left| \frac{1}{2} (u_{yz}^2 + u_{zx}^2 + u_{xy}^2) + u_{yy} u_{zz} + u_{zz} u_{xx} + u_{xx} u_{yy} \right| + \frac{1}{2} D (u_1 - u_2)^2 . \quad (8)$$

U_2 ist das Glied zweiter Ordnung in der Entwicklung der Energiedichte U des Kristalls nach den Verzerrungskomponenten, wenn dieser eine homogene Verzerrung

$$u_k^l = u_k + \eta r_k^l \quad (9)$$

erlitt. In (8) und (9) bedeutet

$$r_k^l = i\, x_k^l + j_k^l + \mathfrak{k}\, z_k^l$$

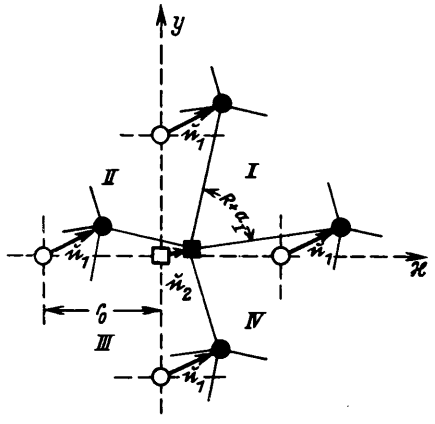


Abb. 2. Zur Winkeländerung bei inneren Verrückungen.

den Ortsvektor des Ions k in der Gitterzelle l (im vorliegenden Fall ist k = 1 oder 2), u_k^l den (kleinen) Vektor der Verrückung dieses Ions, u_k den Verrükkungsanteil, der allen gleichartigen Gitterionen k gemeinsam ist (innere Verrückung), und

$$\eta = i\, i\, u_{xx} + i\, j\, u_{xy} + \text{usw.} \quad \left(\text{mit} \quad u_{xy} \equiv \frac{\partial u_x}{\partial y}\right)$$

den Verzerrungstensor der Elastizitätstheorie.

Sind nun außerdem Nicht-Ionenkräfte vorhanden, so ist die Energiedichte größer; die Zusatzglieder berechnen wir wie folgt. Wir bezeichnen mit α_γ die kleine Änderung des γ-ten „Valenzwinkels" in der xy-Ebene (Abb. 2) bei einer inneren Verrückung

$$u_{kk'} = i\, u_{kk'x} + j\, u_{kk'y} + \mathfrak{k}\, u_{kk'z}$$

der Ionen k = 1 gegen die Ionen k' = 2. Aus Abb. 2 liest man dann ab, daß in der xy-Ebene

[19] J. E. Mayer u. M. McCMaltbie, Z. Physik **75**, 748 [1932].

[20] Graphisch ermittelt aus Messungen von P. W. Bridgman[12].

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{I}} &= -\frac{1}{r_0}(u_{12x} + u_{12y}) , \\ \alpha_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{r_0}(u_{12x} - u_{12y}) , \\ \alpha_{\mathrm{III}} &= \frac{1}{r_0}(u_{12x} - u_{12y}) , \\ \alpha_{\mathrm{IV}} &= -\frac{1}{r_0}(u_{12x} - u_{12y}) . \end{aligned} \tag{10}$$

Bezeichnen wir mit $\frac{1}{2} b_1 |\alpha_i|^2$ die potentielle Energie bei Verzerrung eines Valenzwinkels von 90° der Ionenart 1, so ist die genannte potentielle Energie für alle drei zueinander senkrechten Ebenen für ein Ion in bezug auf seine Umgebung

$$\frac{4 b_1}{r_0^2}(u_{12x}^2 + u_{12y}^2 + u_{12z}^2).$$

Die Energiedichte, d. h. die Energie der $\frac{1}{2 r_0^3}$ Ionen 1 in 1 cm³, vermehrt um die entsprechende Energie der Ionen 2, beträgt, wenn wir noch $u_1 - u_2$ für u_{12} schreiben,

$$\begin{aligned} E = {} & \frac{2 (b_1 + b_2)}{r_0^5} \\ & \cdot [(u_{1x} - u_{2x})^2 + (u_{1y} - u_{2y})^2 + (u_{1z} - u_{2z})^2] . \end{aligned} \tag{11}$$

Besteht gemäß Gl. (9) außer der inneren Verrückung u_k eine Verzerrung $\eta_i r_k^1$, so gilt entsprechend (10) nach Abb. 3

$$\begin{aligned} \alpha'_{\mathrm{I}} &= -(u_{yx} + u_{xy}) , \\ \alpha'_{\mathrm{II}} &= (u_{yx} + u_{xy}) , \\ \alpha'_{\mathrm{III}} &= -(u_{xy} + u_{xy}) , \\ \alpha'_{\mathrm{IV}} &= (u_{yx} + u_{xy}) , \end{aligned} \tag{10a}$$

und entsprechend (11) für die zusätzliche Energiedichte

$$\begin{aligned} E' = {} & \frac{b_1 + b_2}{r_0^3} \\ & \cdot [(u_{yx} + u_{xy})^2 + (u_{zy} + u_{yz})^2 + (u_{xz} + u_{zx})^2] . \end{aligned} \tag{11a}$$

Außer diesen, den „Deformationskräften" der homöopolaren Bindung entsprechenden Kräften müssen wir konsequenterweise noch solche einführen, die den „Valenzkräften" entsprechen. Wir denken sie uns als Zentralkräfte zwischen benachbarten Ionen, die sich aus einer potentiellen Energie

$$A_{kk'} = A(r_{kk'}) \tag{12}$$

eines Ions k in bezug auf das benachbarte k' gewinnen lassen. Wir können sie in der Rechnung berücksichtigen, indem wir den Ansatz (1) für die Gesamtenergie der Zentralkräfte eines Ions in bezug auf das andere durch ${}^{\mathrm{A}}\varphi_{kk'} \equiv A_{kk}$ ergänzt denken:

$$\varphi_{kk'} = {}^{\mathrm{C}}\varphi_{kk'} + {}^{\mathrm{R}}\varphi_{kk'} + {}^{\mathrm{A}}\varphi_{kk'} , \tag{13}$$

wo ${}^{\mathrm{A}}\varphi_{kk'}$ für Entfernungen $r_{kk'} > r_0$ verschwindet. An der Form Gl. (8) der Energiedichte U_2 ändert sich dadurch nichts; nur die Koeffizienten c_{11}, c_{12} usw. bestehen jetzt aus drei Summanden, z. B.

$$c_{11} = {}^{\mathrm{C}}c_{11} + {}^{\mathrm{R}}c_{11} + {}^{\mathrm{A}}c_{11} \text{ usw.} \tag{14}$$

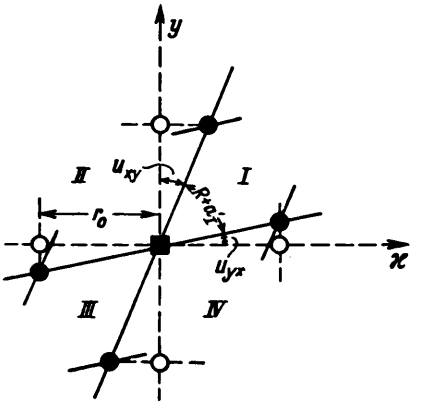


Abb. 3. Zur Winkeländerung bei Scherung.

Zu den Gln. (4) und (5) bzw. (6) treten entsprechend

$${}^{\mathrm{A}}c_{11} = \frac{1}{r_0}\left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r = r_0} , \tag{15a}$$

$${}^{\mathrm{A}}c_{12} = 0 , \tag{15b}$$

$${}^{\mathrm{A}}c_{44} = 0 , \tag{15c}$$

$${}^{\mathrm{A}}\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{1}{3 r_0}\left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r = r_0} , \tag{15d}$$

$${}^{\mathrm{A}}D = 2\left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r = r_0} , \tag{15e}$$

$${}^{\mathrm{A}}p = 4\left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r = r_0} . \tag{15f}$$

Bei der Berechnung wurde noch vorausgesetzt, daß die von A abgeleiteten Kräfte im unverzerrten Gitter für sich im Gleichgewicht sind, d. h. daß $\left(\frac{\partial A}{\partial r}\right)_{r = r_0} = 0$. Diese zur formalen Vereinfachung gemachte Annahme dürfte deshalb bei dem gegenwärtigen Stand der Theorie kaum böse Folgen haben, weil die Trennung der nicht Coulombschen Kräfte (Indizes R und A) ohnedies etwas willkürlich erscheint.

Die Dichte V_2 der Verzerrungsenergie ist somit insgesamt

$$V_2 = U_2 + E + E' , \tag{16}$$

worin in U_2 die c_{ij} bzw. D gemäß (14) und (15) ergänzt zu denken sind.

Die elastischen Spannungen K_{xy} und die auf die einzelnen Ionen wirkenden Einzelkräfte $\mathfrak{K}_x$ berechnen sich daraus für die x-Richtung zu

$$-K_{xx} = \frac{\partial V_2}{\partial u_{xx}} = c_{11}\,u_{xx} + c_{12}\,(u_{yy} + u_{zz}) \quad \text{(Dehnung)}, \tag{17a}$$

$$-K_{xy} = \frac{\partial V_2}{\partial u_{xy}} = \left(c_{12} + \frac{2\,(b_1 + b_2)}{r_0^3}\right) u_{xy} \quad \text{(Scherung)}, \tag{17b}$$

$$-\mathfrak{K}_{1x} = \frac{\partial V_2}{\partial u_{1x}} = \left(D + \frac{4\,(b_1 + b_2)}{r_0^5}\right)(u_{1x} - u_{2x}) \quad \text{(Kräfte/cm}^3\text{ auf die Ionen 1)}, \tag{17c}$$

$$-\mathfrak{K}_{2x} = \frac{\partial V_2}{\partial u_{2x}} = -\left(D + \frac{4\,(b_1 + b_2)}{r_0^5}\right)(u_{1x} - u_{2x}) \quad \text{(Kräfte/cm}^3\text{ auf die Ionen 2)}. \tag{17d}$$

Diese Formeln unterscheiden sich durch die Glieder mit b_1 und b_2 von den Formeln der reinen Zentralkrafttheorie[21]: Wir haben als Scherungsmodul statt $c_{44} = c_{12}$ jetzt

$$c_{44}^* = c_{12} + \frac{2\,(b_1 + b_2)}{r_0^3} \tag{18a}$$

und als Kraftkonstante pro Ion statt ΔD (mit $\Delta = 2r_0^3$) jetzt

$$\Delta D + \frac{8\,(b_1 + b_2)}{r_0^2}\,.$$

Wegen (3) haben wir also statt p jetzt

$$p^* = p + \frac{16\,(b_1 + b_2)}{r_0^2}\,. \tag{18b}$$

Durch Elimination der Konstanten b_i der Deformationskräfte ergibt sich aus (18a) und (18b)

$$p^* = p + 8\,r_0\,(c_{44}^* - c_{12})\,. \tag{19}$$

Die Kraftkonstante p^* ist infolge der Nicht-Ionenbindung gegenüber p vergrößert, und zwar läßt sich die Vergrößerung aus der Differenz von Scherungsmodul c^*_{44} und Querspannungsmodul c_{12} nach (19) berechnen.

Wegen (19), (6f) und (15f) können wir schreiben, wenn wir uns bei der Bornschen Abstoßung auf nächste Nachbarn beschränken,

$$p^* = 4\left[\frac{\alpha_M z^2 e^2}{6\,r_0^3}\left(-2 + \frac{r_0}{\varrho}\right) + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} + 2\,r_0\,(c_{44}^* - c_{12})\right]. \tag{20}$$

ferner wegen (4d), (6d) und (15d)

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{3\,r_0}\left[\frac{\alpha_M z^2 e^2}{6\,r_0^3}\left(-2 + \frac{r_0}{\varrho}\right) + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}\right]. \tag{21}$$

[Bei Einbeziehung der Bornschen Abstoßung der übernächsten Nachbarn muß (5f) statt (6f), und (5d) statt (6d) verwendet werden]. Ferner schreiben wir (7) noch einmal hin, wobei wir p^* statt p setzen und uns erinnern, daß z variabel ist

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi\beta}{1 - \frac{4\pi}{3}\beta}\,; \quad \beta = \frac{z^2 e^2}{p^* r_0^3}\,. \tag{22}$$

Mit Hilfe der drei Gln. (20), (21) und (22) kann man jetzt wieder elastische Daten und Dielektrizitätskonstante ineinander umrechnen.

Bei Anwendung auf MgO ergibt sich folgendes. Experimentell bekannt ist bei Zimmertemperatur

$$\varkappa = 6{,}54 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}^2/\text{Dyn}\ \text{(vgl. [14])}$$

$$c_{44}^* - c_{12} = 15{,}47 - 8{,}57 = 6{,}90 \cdot 10^{11}\ \text{Dyn/cm}^2\ \text{(vgl. [14])},$$

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 9{,}8 - 2{,}95 = 6{,}85\ \text{(vgl. [10] S. 12)}.$$

Aus (20) und (21) folgt

$$p^* = \frac{12\,r_0}{\varkappa} + 8\,r_0\,(c_{44}^* - c_{12}) = 5{,}01 \cdot 10^5\ \text{Dyn/cm},$$

was mit (22) $z = 1{,}83$ ergibt, während in der ursprünglichen Gittertheorie $z = 2$ vorausgesetzt war.

Man kann mit der Annahme, daß ϱ den gleichen Wert wie bei den Alkalihalogeniden hat[19], aus (21) $(\partial^2 A/\partial r^2)_{r=r_0}$ berechnen. Für $\varrho = 0{,}32$ und $1/\varkappa = 15{,}3 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm² ergibt sich für die drei Summanden der reziproken Kompressibilität, getrennt nach ihrer Herkunft, ${}^{C}(1/\varkappa) = -7{,}7 \cdot 10^{11}$; ${}^{R}(1/\varkappa) = +25{,}2 \cdot 10^{11}$; ${}^{A}(1/\varkappa) = -2{,}2 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm². Nach der einfachen Gittertheorie hätte sich aus der Kompressibilität etwa $\varrho = 0{,}5$ ergeben; unsere Erweiterung der Theorie ermöglicht die Beibehaltung des gleichen Abstoßungsexponenten, was der Ähnlichkeit der edelgasähnlichen Ionenrümpfe bei Alkalihalogeniden und Erdalkalichalkogeniden wegen Mayer und McCMaltbie[19] geradezu veranlaßte, dies zu postulieren.

Ganz ähnlich läßt sich übrigens unter den Alkalihalogeniden das LiF behandeln, bei dem die Cauchysche Beziehung auch nicht erfüllt ist; nach Huntington[14] ist $c_{44} = 5{,}54 \cdot 10^{11}$, $c_{12} = 4{,}04 \cdot 10^{11}$;

[21] M. Born u. M. Göppert-Mayer[2], S. 636 Gl. (47); beim NaCl- und CsCl-Gitter ist jedoch aus Symmetriegründen gegenüber dort noch c_{12} c_{44}.

$1/\varkappa = 5{,}94 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm², ferner $\varepsilon - \varepsilon_0 = 9{,}27 - 1{,}92 = 7{,}35$ (vgl. [10]), woraus sich statt $z = 1$ eine effektive Ionenwertigkeit von $z = 0{,}96$ ergibt.

Im Zusammenhang mit unserem Schluß, daß sich aus den elastischen Konstanten und der Dielektrizitätskonstanten auf einen Anteil von Nicht-Ionenbindung in den Erdalkalichalkogeniden (und evtl. den Li-Halogeniden) schließen läßt, ist es von Interesse, daß schon Brill, Hermann und Peters[22] aus der röntgenographischen Fourier-Analyse des MgO auf Beteiligung einer „homöopolaren Bindung zwischen Ionen" geschlossen haben.

[22] R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 151 [1948], s. S. 164 ff.

Die Reabsorption von Strahlung in der Quecksilberhochdruckentladung*

Von Fritz Rössler **

(Z. Naturforschg. **6 a**, 263—270 [1951]; eingegangen am 19. März 1951)

Für einige Wellenlängen von Linien- bzw. Kontinuumsstrahlung wird jeweils die Indikatrix gemessen. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Form der Lichtkurve von der Anregungsspannung des unteren Niveaus. Dieser für Linien und Kontinuum gleiche Zusammenhang gestattet es, für das gesamte Spektrum die räumliche Verteilung anzugeben. Eine Deutung der Form der Indikatrix führt zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der Entladung. Mit Hilfe dieser Werte läßt sich einmal eine neuartige Messung der Temperatur in der Entladung, zum anderen ein Vergleich mit einem thermischen Strahler durchführen, der für Linien Übereinstimmung, für das Kontinuum dagegen keinerlei Übereinstimmung mit den beobachteten Strahlungsleistungen ergibt. Im letzteren Falle gilt also das Kirchhoffsche Gesetz nicht.

Absorptionsmessungen zum Studium der Besetzungszahlen der unteren Niveaus sind bei Gasentladungen verhältnismäßig schwierig eindeutig auszuführen. Besonders in den Linien ist wegen deren Kontur und sehr unterschiedlichen Breite kaum ein eindeutiges Ergebnis zu erzielen. Einige orientierende Messungen zeigten zunächst, daß die Strahlung einer Quecksilberhochdruckentladung durchaus nicht in allen Fällen als schwarz anzusehen ist. So wurde beispielsweise die kontinuierliche Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe, die zur Hälfte mit einem Platinblech als Spiegel hinterlegt war, deutlich verstärkt. Messungen mit Sperrschichtzelle im roten Gebiet einer Hg-Hochdruckentladung, die zusätzlich von einer W-Bandlampe durchstrahlt wurde, ergaben dagegen keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Absorption von kontinuierlicher Strahlung der Bandlampe. Die Werte hingen von der Geometrie der Anordnung ab.

Eine Methode, die verhältnismäßig einfach zum Ziele führt und unter definierten Bedingungen arbeitet, ist dagegen die Bestimmung der räumlichen Strahlungsverteilung, der Indikatrix, einer Lampe. Die Form dieser Indikatrix wird, wie wir im einzelnen noch sehen werden, wesentlich durch die Absorptionseigenschaften bedingt. Dadurch ist auch die Wellenlängenabhängigkeit der Indikatrixform zu verstehen, die Waguet und Janet[1] für die grüne und gelbe Quecksilberlinie zum ersten Male aufgezeigt haben. Die Verwendung der gleichen Linie für Emission und Absorption bietet den großen Vorteil, daß gleiche Linienformen für Emission und für die zu absorbierende Strahlung verwandt werden. Jedenfalls dürften die so erhaltenen Werte des Absorptionsvermögens am ehesten den in der betreffenden Entladung vorliegenden Bedingungen entsprechen, was die folgenden Ausführungen bestätigen werden.

Messungen

Als Lampe wurde ausschließlich das UV-Standard[2] verwendet. Es hat den Vorteil einer definierten Dimensionierung und einer vollständigen Rotationssymmetrie. Hinzu kommt, daß für das UV-Standard die genauere Ausmessung der räumlichen Strahlungsverteilung sowieso einmal getätigt werden mußte. Die Messung geschah so, daß bei feststehender senkrecht brennender Lampe eine Sperrschichtzelle in

* Vorgetragen am 10. Juni 1950 in Karlsruhe auf der Gautagung der physikalischen Gesellschaft.

** Weil am Rhein, Unterbaselweg 27.

[1] M. P. Waguet u. M. P. Janet, Rev. gén. Electr. **38**, 431 [1935].

[2] H. Krefft, F. Rößler u. A. Rüttenauer, Z. techn. Physik **18**, 20 [1937]. Von der Internationalen Beleuchtungskommission wurde die Bezeichnung UV-Normal in UV-Standard abgeändert.

$1/\varkappa = 5{,}94 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm², ferner $\varepsilon - \varepsilon_0 = 9{,}27 - 1{,}92 = 7{,}35$ (vgl. [10]), woraus sich statt $z = 1$ eine effektive Ionenwertigkeit von $z = 0{,}96$ ergibt.

Im Zusammenhang mit unserem Schluß, daß sich aus den elastischen Konstanten und der Dielektrizitätskonstanten auf einen Anteil von Nicht-Ionenbindung in den Erdalkalichalkogeniden (und evtl. den Li-Halogeniden) schließen läßt, ist es von Interesse, daß schon Brill, Hermann und Peters[22] aus der röntgenographischen Fourier-Analyse des MgO auf Beteiligung einer „homöopolaren Bindung zwischen Ionen" geschlossen haben.

[22] R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 151 [1948], s. S. 164 ff.

Die Reabsorption von Strahlung in der Quecksilberhochdruckentladung*

Von Fritz Rössler **

(Z. Naturforschg. **6 a**, 263—270 [1951]; eingegangen am 19. März 1951)

Für einige Wellenlängen von Linien- bzw. Kontinuumsstrahlung wird jeweils die Indikatrix gemessen. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Form der Lichtkurve von der Anregungsspannung des unteren Niveaus. Dieser für Linien und Kontinuum gleiche Zusammenhang gestattet es, für das gesamte Spektrum die räumliche Verteilung anzugeben. Eine Deutung der Form der Indikatrix führt zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der Entladung. Mit Hilfe dieser Werte läßt sich einmal eine neuartige Messung der Temperatur in der Entladung, zum anderen ein Vergleich mit einem thermischen Strahler durchführen, der für Linien Übereinstimmung, für das Kontinuum dagegen keinerlei Übereinstimmung mit den beobachteten Strahlungsleistungen ergibt. Im letzteren Falle gilt also das Kirchhoffsche Gesetz nicht.

Absorptionsmessungen zum Studium der Besetzungszahlen der unteren Niveaus sind bei Gasentladungen verhältnismäßig schwierig eindeutig auszuführen. Besonders in den Linien ist wegen deren Kontur und sehr unterschiedlichen Breite kaum ein eindeutiges Ergebnis zu erzielen. Einige orientierende Messungen zeigten zunächst, daß die Strahlung einer Quecksilberhochdruckentladung durchaus nicht in allen Fällen als schwarz anzusehen ist. So wurde beispielsweise die kontinuierliche Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe, die zur Hälfte mit einem Platinblech als Spiegel hinterlegt war, deutlich verstärkt. Messungen mit Sperrschichtzelle im roten Gebiet einer Hg-Hochdruckentladung, die zusätzlich von einer W-Bandlampe durchstrahlt wurde, ergaben dagegen keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Absorption von kontinuierlicher Strahlung der Bandlampe. Die Werte hingen von der Geometrie der Anordnung ab.

Eine Methode, die verhältnismäßig einfach zum Ziele führt und unter definierten Bedingungen arbeitet, ist dagegen die Bestimmung der räumlichen Strahlungsverteilung, der Indikatrix, einer Lampe. Die Form dieser Indikatrix wird, wie wir im einzelnen noch sehen werden, wesentlich durch die Absorptionseigenschaften bedingt. Dadurch ist auch die Wellenlängenabhängigkeit der Indikatrixform zu verstehen, die Waguet und Janet[1] für die grüne und gelbe Quecksilberlinie zum ersten Male aufgezeigt haben. Die Verwendung der gleichen Linie für Emission und Absorption bietet den großen Vorteil, daß gleiche Linienformen für Emission und für die zu absorbierende Strahlung verwandt werden. Jedenfalls dürften die so erhaltenen Werte des Absorptionsvermögens am ehesten den in der betreffenden Entladung vorliegenden Bedingungen entsprechen, was die folgenden Ausführungen bestätigen werden.

Messungen

Als Lampe wurde ausschließlich das UV-Standard[2] verwendet. Es hat den Vorteil einer definierten Dimensionierung und einer vollständigen Rotationssymmetrie. Hinzu kommt, daß für das UV-Standard die genauere Ausmessung der räumlichen Strahlungsverteilung sowieso einmal getätigt werden mußte. Die Messung geschah so, daß bei feststehender senkrecht brennender Lampe eine Sperrschichtzelle in

* Vorgetragen am 10. Juni 1950 in Karlsruhe auf der Gautagung der physikalischen Gesellschaft.

** Weil am Rhein, Unterbaselweg 27.

[1] M. P. Waguet u. M. P. Janet, Rev. gén. Electr. **38**, 431 [1935].

[2] H. Krefft, F. Rößler u. A. Rüttenauer, Z. techn. Physik **18**, 20 [1937]. Von der Internationalen Beleuchtungskommission wurde die Bezeichnung UV-Normal in UV-Standard abgeändert.

1,50 m Abstand in der Vertikalebene um die Lampe herum geführt wurde. Diese Entfernung reicht bei der Länge der leuchtenden Lampe von 8 cm aus, um die Lichtquelle stets als punktförmig ansehen zu können. Die Sperrschichtzelle befand sich am Ende einer eisernen Stange, deren Winkel gegen die Senkrechte von 10 zu 10 Grad meßbar geändert werden konnte. Vor die Zelle konnten Filter geschaltet werden. Dabei war es nun von besonderem Interesse, nicht nur die Linienstrahlung, sondern auch die kontinuierliche Strahlung zur Messung heranzuziehen. Als Linien wurden einige der bekannten besonders lichtstarken gewählt, die sich durch Filter verhältnismäßig leicht absondern ließen. Die Aussonderung eines engen kontinuierlichen Bereiches war natürlich besonders schwierig, wenn wirklich nur diese kontinuierliche Strahlung auf die Zelle gelangen sollte. Am sichersten gelang das mit dem Gebiet um 6300 Å, weil die Rotfilter scharf nach kurzen Wellenlängen abschneiden, auf der langwelligen Seite andererseits die Empfindlichkeit der Sperrlichtzelle sehr schnell gegen Null abnimmt. Aus der bekannten spektralen Energieverteilung[3] des UV-Standards läßt sich mit Hilfe von Filterdurchlässigkeit und spektraler Empfindlichkeit der Sperrschichtzelle[4] abschätzen, daß der energetische Anteil störender Linien nur etwa 5% der Energie der kontinuierlichen Strahlung ausmachen kann. An sich wäre eine Wiederholung der Messung am Kontinuum hinter einem Monochromator wünschenswert gewesen; sie erfordert aber die Verwendung der üblichen Spiegeleinrichtung[5] zur Messung der Indikatrix. Daher sind damals die Messungen zunächst noch unterblieben. Inzwischen haben die Verhältnisse sich aber so gewandelt, daß heute von mir an eine Fortsetzung dieser Messungen nicht mehr gedacht werden kann. Auf Grund obiger Abschätzung glaube ich aber nicht, daß die Werte der Tab. 1, in der die Ergebnisse zusammengestellt sind, sich nennenswert durch eine solche Messung am Monochromator verändern würden.

Gemäß Tab. 1 sind außer dem roten kontinuierlichen Bereich diejenigen von 4800 und 3200 Å gemessen worden. Das hat seinen besonderen Grund. In einer früheren Arbeit[6] konnte gezeigt werden, daß die Verteilung der Leuchtdichte für diese beiden Wellenlängen über den Querschnitt der Entladung Anomalien insofern aufweist, als in Wandnähe ein zweites Maximum der Strahlung auftritt. Dieses ist dadurch bedingt, daß die Strahlung der Wellenlänge 2537 Å im kalten Quecksilberdampf reabsorbiert wird und dort zu einer kontinuierlichen Fluoreszenz-Strahlung in den beiden ausgewählten Bereichen Anlaß gibt, die von echten Molekülen ausgeht. Es war daher die Form der Indikatrix für diese beiden Wellenlängen von besonderem Interesse. Das von der Aussonderung der kontinuierlichen Bereiche durch Filter Gesagte trifft für diese beiden Wellenlängen in noch

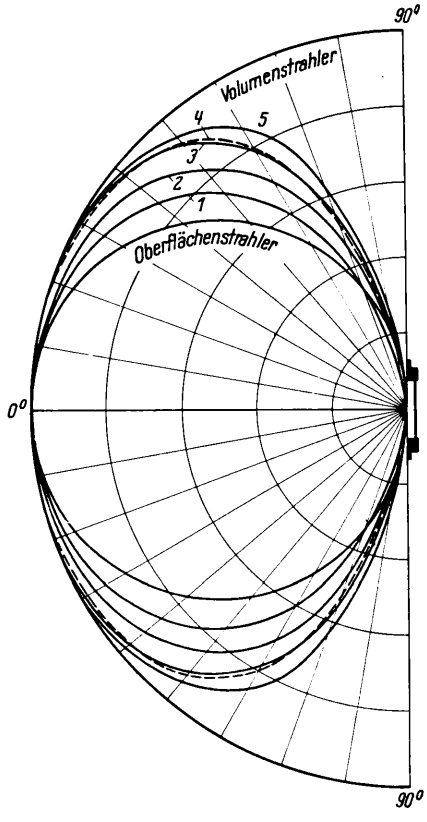


Abb. 1. Räumliche Strahlungsverteilung des UV-Normals für verschiedene Wellenlängen. 1 = 4358 Å; 2 = 3200 Å; 3 = 5770/90 Å; 4 = 4800 Å; 5 = 6300 Å.

verstärktem Maße zu. Auch hier wäre eine Kontrolle durch Monochromatormessungen wünschenswert gewesen.

In behelfsmäßiger und mehr orientierender Weise konnte jedoch noch ein ergänzender Versuch ausgeführt werden. Es wurden Messungen an dem UV-Standard mit Hilfe eines Spiegel-Monochromators von Zeiß vorgenommen. Dabei wurde die Strahlung mittels eines Vervielfachers unter 35° und 60° Ausstrahlungsrichtung gemessen. Durch zwei Oberflächen-Spiegel wurde eine entsprechende Abbildung bei feststehender Lampe und Monochromator verwirk-

[3] F. Rößler, Ann. Physik (5) **34**, 1 [1939].
[4] F. Rößler, Z. techn. Physik **20**, 290 [1939].
[5] R. Sewig, Hdb. Lichttechnik. Berlin 1938. S. 319.
[6] F. Rößler, Z. Physik **110**, 352 [1938].

	λ [Å]	I/I_0	
		35°	60°
Linien	5780	0,98 (2)	0,79
	4358	0,89 (2)	0,59
Kontinuum	6300	0,99 (0)	0,86
	4800	0,97 (2)	0,80
	3200	0,93 (7)	0,69

Tab. 1. Indikatrixwerte.

	λ [Å]	I/I_0	
		35°	60°
Linien	5780	0,98	0,79
	5461	0,92	0,64
	4358	0,85	0,53
Kontinuum	6500	0,97	0,92
	4800	1,02	0,82
	3800	0,93	0,79

Tab. 2. Relativmessungen am Monochromator.

licht. Auch bei 0° wurden die Spiegel verwendet, um stets die gleiche Selektivität des Reflexionsvermögens beizubehalten. Sauber und exakt drehbare Spiegel hätten einen zu großen Aufwand bedeutet. Daher wurden die Spiegel für beide Messungen fest aufgebaut. Ein gegenseitiger absoluter Anschluß der Meßreihen für die verschiedenen Winkel war dadurch leider nicht möglich, sondern nur ein Vergleich des Ganges der I_a/I_0-Werte mit der Wellenlänge. Der gegenseitige Anschluß geschah vielmehr für 5780 Å mit Hilfe der Werte der Tab. 1. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei bestätigte sich nun der bereits durch die Filtermessungen (Tab. 1) erhaltene Befund, daß für 5770/90 und 6500 Å sich angenähert die gleichen I_{35}/I_0-Werte ergaben. Die Filtermessungen sind also als einwandfrei auch für den Bereich 6500 Å anzusehen. Die Messungen bei 60° lassen die Unterschiede für die verschiedenen Wellenlängen noch stärker hervortreten. Die Werte für 4800 und 3800 Å werden auch einigermaßen bestätigt.

Die erhaltenen Lichtverteilungen sind im Polarkoordinatendiagramm in Abb. 1 dargestellt. Als Grenzverteilungen sind noch diejenigen für einen Volumenstrahler mit radial gleichmäßiger Strahlung und für einen idealen Oberflächenstrahler angegeben, der das Lambertsche cos-Gesetz erfüllt. Die gemessenen Verteilungen liegen alle zwischen diesen beiden Grenzkurven.

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

Aus den Kurven läßt sich in folgender Weise eine Aussage über den Absorptionskoeffizienten pro Längen- und Druckeinheit $\varkappa$ gewinnen. Wir vereinfachen das Problem zunächst einmal dadurch, daß wir es als ein ebenes auffassen. Für ein Medium mit homogener Temperaturverteilung der Schichtdicke d und dem Quecksilberdampfdruck p errechnet sich die Durchlässigkeit zu $e^{-\varkappa d p}$. Im allgemeinen Falle eines inhomogenen Mediums verwendet man zweckmäßig die optische Tiefe D, bei der $\varkappa$ über die gesamte Entladung integriert worden ist. p ist in einer Gasentladung konstant und kann vor das Integral gezogen werden. $D = p \int_0^d \varkappa(\lambda)\,\mathrm{d}s$. Es ist dann D natürlich eine Funktion von λ, p und d. Bei einer Gasentladung tragen auf Grund der späteren Erörterungen vorwiegend die auf hoher Temperatur befindlichen zentralen Teile der Entladung zum D-Wert bei. In 1. Näherung wird man die an sich parabelförmige Temperaturverteilung aber durch eine rechteckige mit einheitlicher Temperatur und damit konstanten $\varkappa$ annähern können. Dann wird D proportional der Lineardimension d, die sich bei schrägem Lichteinfall proportional mit $d/\cos\alpha$ verändert, wie Abb. 2 zeigt. Zugleich verjüngt sich die Länge der Lampe um den Faktor $\cos\alpha$. Bezeichnet man den Emissionskoeffizienten pro Längen- und Druckeinheit mit ε, dann wird die gesamte ausgestrahlte Intensität I:

$$I = \int_0^d \varepsilon\, p\, e^{-\varkappa s p}\,\mathrm{d}s\,.$$

Für die rechteckige Temperaturverteilung kann man ε ebenfalls als konstant ansehen und erhält:

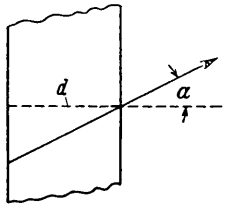
$$I = \frac{\varepsilon}{\varkappa}\,(1 - e^{-\varkappa d p})\,. \qquad (1\,\mathrm{a})$$

Die Strahlstärke in horizontaler Richtung verhält sich also zu der in schräger Richtung wie*:

$$\frac{I_\alpha}{I_0} = \frac{\cos\alpha\,(1 - e^{-D/\cos\alpha})}{1 - e^{-D}}\,. \qquad (1\,\mathrm{b})$$

* Daß es sich bei dieser Rechnung nur um eine allererste Näherung handeln kann, ersieht man sofort daraus, daß der brechende Einfluß der Quarzhülle und die Zylindersymmetrie nicht berücksichtigt worden sind.

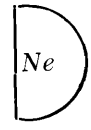
Es ist dabei für Gl. (1 b) charakteristisch, daß die Größe $\varepsilon/\varkappa$ nicht mehr vorkommt, daß also keinerlei Aussagen über thermodynamisches Gleichgewicht benötigt werden.*



$$\frac{I_\alpha}{I_0} = \frac{\cos\alpha\,(1 - e^{-D\cos\alpha})}{1 - e^{-D}}$$

Spezialfälle:

Volumenstrahler $D \ll 1$ $\quad \frac{I_\alpha}{I_0} = 1$



Oberflächenstrahler $D \gg 1$ $\quad \frac{I_\alpha}{I_0} = \cos\alpha$

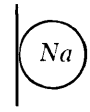


Abb. 2. Räumliche Abstrahlung von Licht aus Gasentladungen.

Wir erkennen sofort, daß die Spezialfälle des Volumenstrahlers $D \ll 1$, $I_\alpha/I_0 = 1$ und des Oberflächenstrahlers $D \gg 1$, $I_\alpha/I_0 = \cos\alpha$ sich richtig ergeben. Gl. (1 a) hat zunächst nur Gültigkeit für kontinuierliche Strahlung. Für Linien muß eine Integration nach ν vorgenommen werden, wobei die starke Abhängigkeit des ε und $\varkappa$ von ν zu beachten ist. In 1. Näherung wird es hier ebenfalls gestattet sein, die Linienform durch eine Rechtecksverteilung mit der Halbwertsbreite B in Frequenzmaß anzunähern. Es wird also:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{\varkappa}\,(1 - e^{-D(\nu)})\,\mathrm{d}\nu = \frac{\varepsilon}{\varkappa}\,B\,(1 - e^{-D}).$$

Da für I_α der gleiche Faktor $\frac{\varepsilon}{\varkappa}\,B$ auftritt, behält Gl. (1 b) auch für Linien ihre Form bei.

Wir passen nun die Messungen für einen Winkel von 35° an Gl. (1 b) an. Einen größeren Winkel α zu wählen, hat aus gleich zu ersehenden Gründen keinen Sinn. Gl. (1 b) ergibt für diesen Winkel den Zusammenhang zwischen I_α/I_0 und D, der in Abb. 3 graphisch dargestellt ist. Für $\lambda = 5770/90$ Å ergibt sich daraus mit dem I_α/I_0-Wert der Tab. 1 ein $D = 0{,}17$. Rechnet man nun mit diesem D-Wert für alle Winkel α Gl. (1 b) durch, so erhält man in Polarkoordinatendarstellung die untere Kurve der Abb. 4. Man sieht, daß die gerechnete Kurve sich nur bis zu einem gewissen Winkel an die gemessene anschmiegt. Das ist auch verständlich, da bei größeren Winkeln sich bereits eine Strahlungsbegrenzung durch die Halterung bemerkbar macht, die natürlich in der Rechnung nicht berücksichtigt worden ist. Aus der Geometrie des UV-Standards kann man ablesen, daß ein Winkel von 35° annähernd die obere Grenze darstellt, bis zu der Gl. (1 b) beansprucht werden darf. Innerhalb dieser Grenzen ist die Gültigkeit der Gl. (1 b) aber gut erfüllt. Das zeigt auch die entsprechende Rechnung für 4358 Å und die zugehörige Darstellung in Abb. 4. Für die weiteren Wellenlängen und I_α/I_0-Werte der Tab. 1 ergeben sich nun aus der nach Gl. (1 b) berechneten Eichkurve (Abb. 3) die D-Werte der Tab. 3.

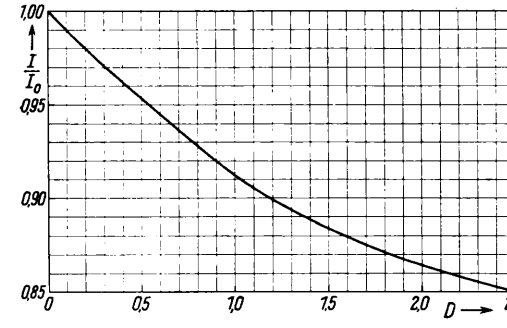


Abb. 3. Kurve zur Bestimmung der optischen Tiefe.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\cos\alpha\,(1 - e^{-D/\cos\alpha})}{1 - e^{-D}}; \quad \alpha = 35°.$$

Es zeigt sich, daß weder eine eindeutige Abhängigkeit des D-Wertes von der Wellenlänge noch eine prinzipielle Verschiedenheit für Linien und Kontinuum gegeben ist. Eine Deutung der Ergebnisse muß vielmehr tiefer auf die Ursache der Strahlungsabsorption eingehen.

Deutung der Absorptionskoeffizienten

Das Plasma der Hochdruckentladung befindet sich in thermischem Gleichgewicht. Die Häufigkeit N_n der angeregten oberen Zustände n ist daher durch die Saha-Gleichung gegeben und damit also im wesentlichen durch die Anregungsspannung V_n und die Temperatur T bestimmt.

$$N_n \sim e^{-\frac{eV_n}{kT}}.$$

* Herrn Prof. G. Burkhardt danke ich für die Diskussion dieser Frage.

Eine entsprechende Gleichung gilt für die Besetzungszahlen N_m der unteren Terme m:

$$N_m \sim e^{\frac{eV_m}{kT}} . \tag{2}$$

Die Absorptionseigenschaften einer Entladung sind nun im wesentlichen durch das Produkt $N_m f_{nm}$ gegeben. Dabei stellt der zweite Faktor die Oszillatorenstärke dar, die den Übergangswahrscheinlichkeiten A proportional ist. Es ist daher anzusetzen:

$$D \sim N_m f_{nm} , \tag{3}$$

$$f_{nm} \sim \frac{g_n}{g_m} \frac{A_{nm}}{\nu^2_{nm}} . \tag{4}$$

Die in Gl. (4) auftretenden Faktoren g_n und g_m stellen die durch die j-Quantenzahlen zu $2j+1$ gegebenen statistischen Gewichte dar.

Logarithmiert man Gl. (3), so erhält man mit Hilfe von (2)

$$\ln D = -\frac{eV_m}{kT} + \ln f_{nm} + C . \tag{5}$$

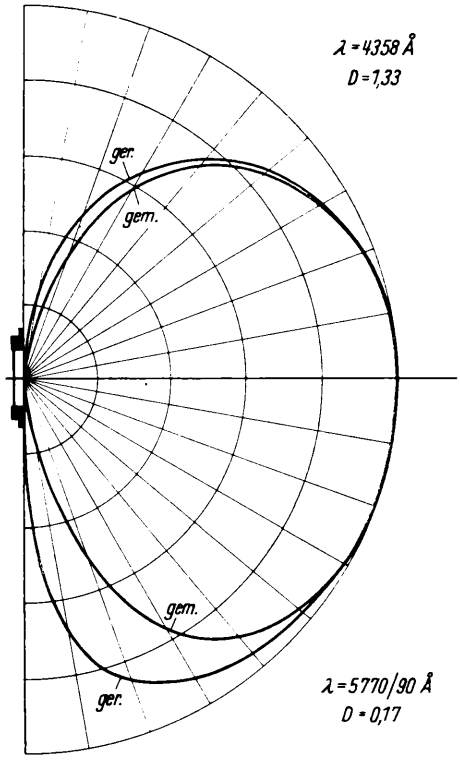


Abb. 4. Vergleich von gemessener und berechneter Strahlungsverteilung.

λ [Å]	Linien		Kontinuum		
	4358	5770 90	3200	4800	6300
D	1,33	0,18	0,70	0,28	0,10
V_m [Volt]	4,86	6,67	5,8	7,0	7,6

Tab. 3. Optische Tiefe für verschiedene Wellenlängen.

$\ln D$ hängt wesentlich von V_m und T, dagegen von f nur logarithmisch ab. Man wird also einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln D$ und V_m erwarten müssen, wie er auch durch die Darstellung unserer Ergebnisse in Abb. 5 bestätigt wird. Die Anregungsspannungen der unteren Niveaus der beiden Linien sind aus dem Termschema des Hg-Atoms bekannt. Für die kontinuierliche Strahlung muß man dagegen erst auf

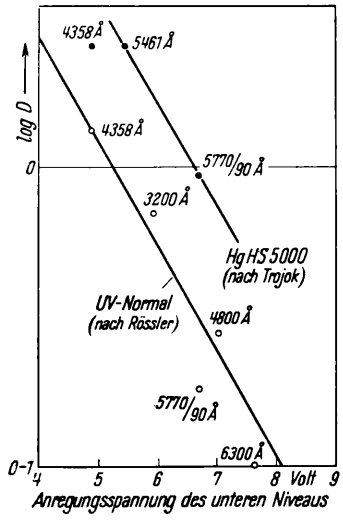


Abb. 5. Abhängigkeit der optischen Tiefe von der Anregungsspannung des unteren Niveaus.

die Deutung dieser Strahlung zurückgreifen. Verwendet man meine Deutung[7] als Strahlung eines Stoßmoleküls, so hat man von einem Ausgangsniveau n von annähernd 9,6 Volt (8,6 Volt Anregungsspannung und 1 Volt mittlere kinetische Energie) auszugehen und dann entsprechend dem in Volt umgerechneten $h\nu$-Wert der Strahlung die Höhe des unteren Niveaus m zu errechnen. Die benutzten Werte der Anregungsspannung V_m des unteren Niveaus sind in Tab. 3 mit angegeben.

Abb. 5 kann man entnehmen, daß in großen Zügen die Gesetzmäßigkeit (5) erfüllt ist. Und zwar ist das

[7] F. Rößler, Z. Physik **122**, 285 [1944].

λ [Å]	Volt	g_n	g_m	D	T [°K]
4358	4,86	3	3	1,33	6750
5790	6,67	5	3	0,18	

Tab. 4. Temperaturbestimmung.

Erstaunliche, daß sie sowohl für Linien wie für kontinuierliche Strahlung in gleicher Weise gilt. Dieser Zusammenhang kann dazu dienen, für alle Linien des UV-Standards den Absorptionskoeffizienten, damit die Indikatrix und die gesuchte Umrechnung von Strahlstärke in Strahlungsfluß durchzuführen, ohne noch weitere Messungen vornehmen zu müssen. Das wird in einer besonderen Arbeit[8] geschehen.

Hätte man dagegen die Schulzsche[9,10] Deutung als Rekombinationsstrahlung herangezogen, so müßten die Punkte für die kontinuierliche Strahlung in Richtung der Abszisse um etwa 1,4 Volt verschoben werden (10 Volt verringerte Anregungsspannung und 1 Volt mittlere kinetische Energie). Die Punkte liegen dann nicht mehr auf der gleichen Geraden wie die Linien. Genau wie die Bestimmung der oberen Niveaus[7] scheint also auch diejenige der unteren Niveaus für meine Deutung als Stoßmolekül zu sprechen.

Temperaturbestimmung

Aus der Neigung der Geraden kann sogar die Temperatur berechnet werden. Nur müssen die verwendeten Werte kritisch ausgesucht und der Einfluß der Faktoren f berücksichtigt werden. Die Meßpunkte der kontinuierlichen Strahlung sind am unsichersten einmal wegen der eventuellen Mitwirkung von Linienstrahlung, dann aber auch wegen der Anomalien in der Leuchtdichteverteilung für 3200 und 4800 Å. Durch die Fluoreszenzstrahlung an der Wand wird der Charakter dieser Strahlung in Richtung eines Oberflächenstrahlers mit größerem Absorptionskoeffizienten verschoben[11]. In Abb. 5 bedeutet dies, daß die Punkte nach kleineren D-Werten verschoben werden müßten. Man sieht, daß sie dann besser auf die Gerade zu liegen kommen würden.

Über die benötigten f-Werte ist leider nichts bekannt. Aus diesem Grunde habe ich in Ermangelung einer besseren Kenntnis vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{n\,m}$ für die betrachteten Linienübergänge gleich sind. Aus Gl. (4) lassen sich dann die f-Werte berechnen. Man sieht, daß die f-Werte für die höheren Übergänge mit größeren ν-Werten kleiner werden, wie es auch der Erfahrung entspricht.

In unserem Falle haben wir die beiden gemessenen Linien 4358 und 5770/90 Å zu verwenden. Mit Hilfe der Gl. (2), (3) und (4) berechnet sich die Temperatur aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\left(\frac{g_n}{g_m\,\nu^2}\right)_1}{\left(\frac{g_n}{g_m\,\nu^2}\right)_2} e^{-\frac{e\,(V_{m_1} - V_{m_2})}{kT}} . \qquad (6)$$

Die erhaltene Temperatur von 6750° K paßt zu dem für das UV-Standard etwas über 6000° K liegenden Wert, den man nach einer Formel von Elenbaas[12] errechnet. Es ist also damit eine neuartige Methode der Temperaturbestimmung angegeben worden, die von dem Besetzungsverhältnis zweier unterer Niveaus ausgeht. Sie stellt ein Gegenstück dar zur Temperaturbestimmung aus dem Besetzungsverhältnis zweier oberer Niveaus mit Hilfe der Intensitäten von Emissionslinien. In beiden Fällen wird die Gültigkeit der Saha-Gleichung vorausgesetzt und es ergibt sich die Maximaltemperatur, da zur Absorption bzw. Emission im wesentlichen nur die zentralen Teile der Entladung beitragen. Wegen der unsicheren Kenntnis von f kann diese hier angegebene Bestimmung der Temperatur nur als eine angenäherte gelten.

Die in Abb. 5 dargestellte Gerade ist in ihrer Neigung von der Temperatur der Entladung und in ihrer Lage (Ordinatenabschnitt) von den Dimensionen der Lampe abhängig, da man in erster Näherung $D = \varkappa p d$ wird setzen können. Das wird durch Messungen der Indikatrix bestätigt, die Trojok[13] an einer Hg H S 5000 ausgeführt hat. Es handelt sich dabei um eine Lampe, deren äußerer Aufbau dem UV-Standard ähnlich ist. Lediglich die Lineardimensionen (Durchmesser und Länge) sind vergrößert. Druck und Leistungsaufnahme pro cm sind nicht sehr

[8] F. Rößler, Ann. Physik (im Erscheinen).

[9] R. Rompe, P. Schulz u. W. Thouret, Z. Physik **112**, 369 [1939]; P. Schulz, Z. Physik **119**, 167 [1942].

[10] W. Elenbaas, Philips Research Reports **2**, 442 [1947], vertritt neuerdings die Auffassung, daß beide Deutungen zugleich für die Hg-Hochdruckentladung zutreffen.

[11] a. a. O.[6] Von den Anomalien kann möglicherweise die Überschneidung der Kurve 4 gegenüber der Kurve 3 in Abb. 1 herrühren.

[12] W. Elenbaas, Physica **1**, 211, 673 [1934]; **2**, 169 [1935].

[13] W. Trojok, Das Licht **14**, 13 [1944].

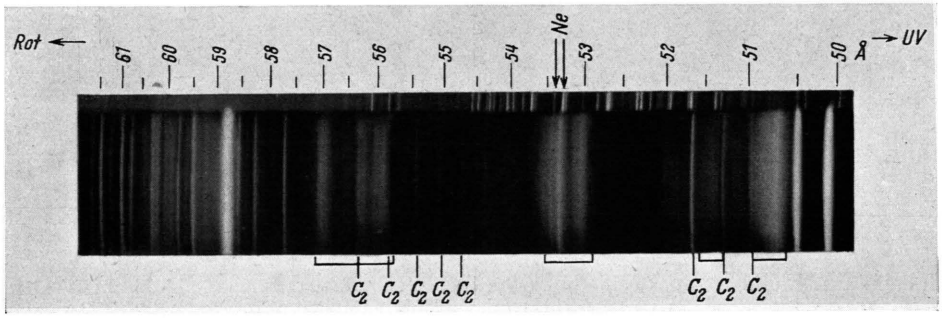


Abb. 1. Naphthalin + Helium: „T-Spektrum". Stromstärke 7,5 mA; 60 min belichtet; Naphthalin: 14° C ($p \sim 0{,}03$ mm). Aufnahme mit Entladungsröhre mit 10 cm langer positiver Säule, 3-Prismen-Spektrograph nach Zeiß-Försterling; $f = 27$ cm.

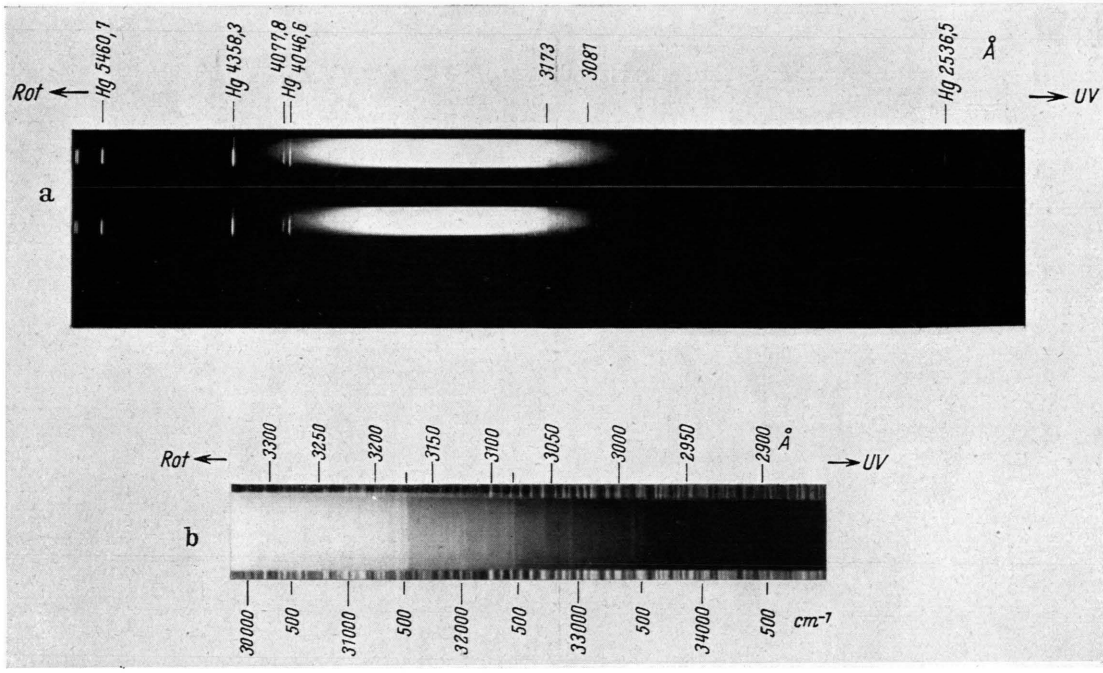


Abb. 2. Naphthalin + Helium: UV-Emission. a) Stromstärke 5 mA; 75 min belichtet; Kontaktkopien. b) Stromstärke 7—7,5 mA; 30 min belichtet; Vergrößerung, Naphthalin 30° C ($p \sim 0{,}1$ mm). Aufnahmen mit mittlerem Hilger-Quarzspektrograph.

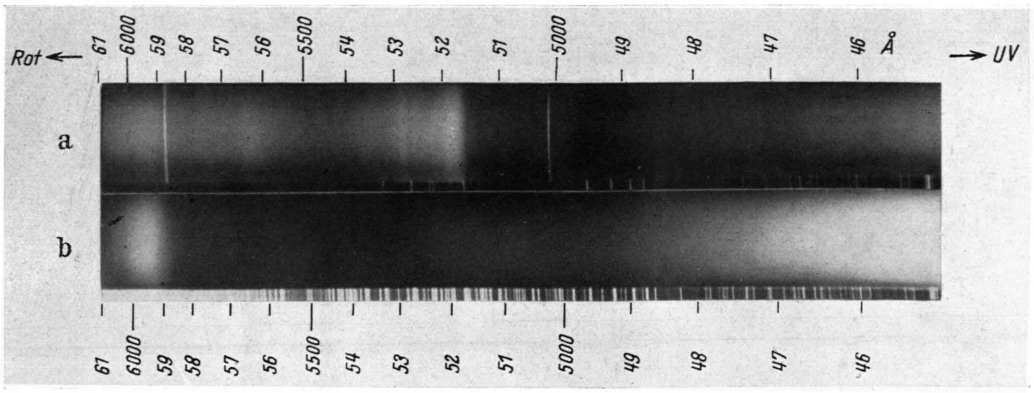


Abb. 3. Naphthalin + Helium: „X-Spektrum“ u. „Y-Spektrum“. a) „X-Spektrum“; Naphthalin: 55° C ($p = 1{,}26$ mm). Stromstärke 5,5 mA; 2 Stdn. belichtet. b) „Y-Spektrum“; Naphthalin: 60° bis 65° C ($p = 2$ mm). Stromstärke 30 mA; 3 min belichtet. Aufnahmen mit 3-Prismen-Spektrograph nach Zeiß-Försterling; $f = 27$ cm.

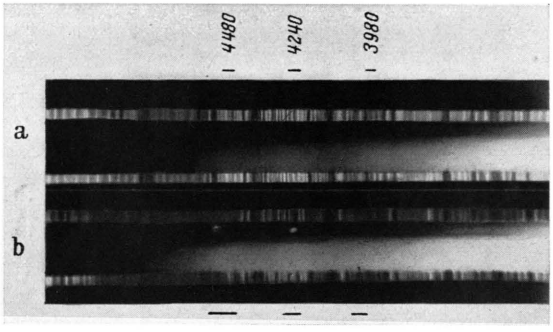


Abb. 4. Naphthalin + Helium: „Z-Spektrum“. Naphthalin: 57° C ($p \sim 1{,}7$ mm); positive Säule zusätzlich auf $\sim$ 200° C geheizt. a) Stromstärke 7,5 mA; 3 min belichtet. b) Stromstärke 7,5 mA; 10 min belichtet. Aufnahmen mit mittlerem Hilger-Quarzspektrograph.

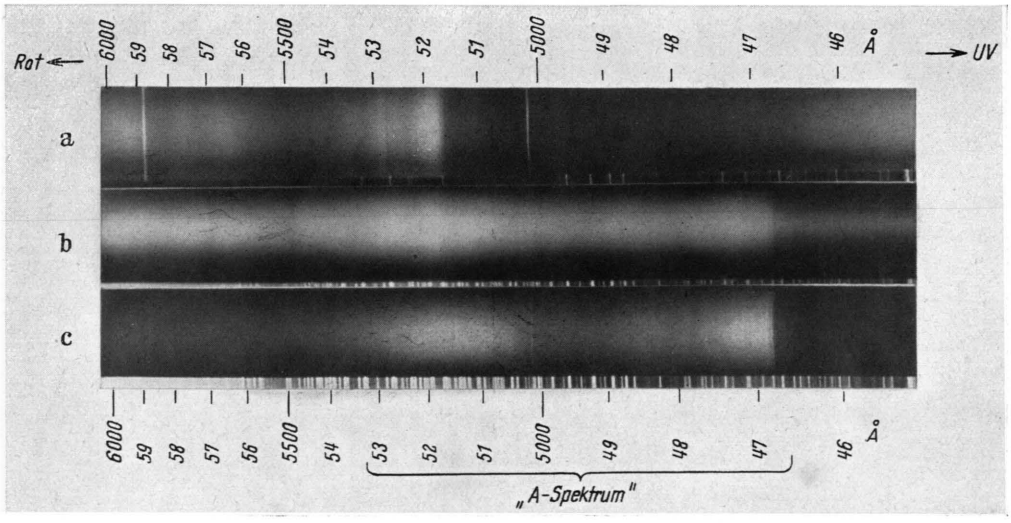


Abb. 5. Naphthalin + H_2: „A-Spektrum“. a) Naphthalin + He; Stromstärke 5,5 mA; 2 Stdn. belichtet; Naphthalin: 55° C ($p = 1{,}26$ mm). b) Naphthalin + H_2; Stromstärke 12 mA; 2 Std. belichtet. Naphthalin 40° bis 50° C ($p \sim 0{,}5$ mm). c) Tetrahydronaphthalin + He; Stromstärke 2,6 mA; 20 min belichtet; 17° C. Aufnahmen mit 3-Prismen-Spektrograph nach Zeiß-Försterling; $f = 27$ cm.

verschieden voneinander, damit dürften auch die Temperaturen annähernd die gleichen Werte haben. Man entnimmt der Abb. 5 die zu erwartende Verschiebung der Geraden dieser Lampe nach größeren Ordinatenwerten gegenüber derjenigen des UV-Standards. Die beiden Geraden sind parallel und zeigen damit die Temperaturgleichheit an.

Vergleich mit einem thermischen Strahler

Die Strahlungsleistung eines thermischen Strahlers, einer Flamme[14] beispielsweise, läßt sich aus der Strahlung des schwarzen Körpers gleicher Temperatur berechnen, die auf Grund des Kirchhoffschen Gesetzes aber noch mit dem Absorptionsvermögen $A = 1 - e^{-D}$ multipliziert werden muß.* Durch die Kenntnis des Absorptionsvermögens ist es nun auch möglich geworden, entsprechende Rechnungen für Gasentladungen anzustellen. Genau genommen müßte die Gesamtstrahlung der Gasentladung aus der Strahlung einzelner dünner Schichten aufgebaut und diese dann summiert werden. Eine solche Rechnung hätte nur dann einen Sinn, wenn der $\varkappa$-Wert in seiner Temperaturabhängigkeit bekannt wäre. Da unsere Auswertung der Indikatrix aber nur das Integral über die gesamte Gasentladung, die optische Tiefe D, ergeben hat, müssen wir notgedrungen mit den gleichen Vereinfachungen rechnen, wie wir sie bisher verwandt haben (s. S. 265). Wir sehen also das Problem als eben und die Temperaturverteilung als rechteckig an. Zieht man dann zum Vergleich mit dem Experiment die maximale Leuchtdichte in der Bogenachse heran, so stellen obige Vereinfachungen durchaus eine brauchbare Näherung dar, wie aus Abb. 6 hervorgeht. Dort ist sowohl die Temperaturverteilung wie der zugehörige Verlauf der Planckschen Funktion für die Wellenlänge 6000 Å über den Entladungsquerschnitt dargestellt. In der Achse wurde die Temperatur 6000° K angesetzt[12] und der weitere Verlauf zur Wand mit 830° K[3] nach einer Näherung von Elenbaas[15] als parabelförmig angesehen.

Für einen schwarzen Strahler errechnet sich die senkrecht zur Oberfläche abgegebene Strahldichte pro Winkeleinheit, Zeiteinheit und Einheit der Wellenlängendifferenz aus der Planckschen Formel zu:

$$E_{\lambda T} = 9{,}1 \cdot 10^{7} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^3} \quad (T = 6000\,^\circ\text{K},\ \lambda = 6000\ \text{Å}).$$

[14] F. Rößler, Z. angew. Physik **2**, 161 [1950].

* Jetzt wird thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt und $\varepsilon/\varkappa$ in Gl. (1a) wird nach dem Kirchhoffschen Gesetz zur Planck-Funktion.

Für die Liniengruppe 5770/90 Å wird nach den besprochenen Messungen das Absorptionsvermögen $A = 1 - e^{-D} = 0{,}16$. Weiter hat sich früher[16] die Gesamtbreite recht reichlich bewertet zu 3,9 Å ergeben. Die Halbwertsbreite $\Delta\lambda$, mit der bei dreieckiger Linienform die Maximalstrahldichte zu multiplizieren ist, um die gesamte abgestrahlte Leistung zu ergeben, wird man daher mit 1,6 Å ansetzen können. Die Strahldichte L für die gelbe Linie unseres nicht schwarzen Strahlers ergibt sich also zu:

$$L_{\text{ber.}} = 9{,}1 \cdot 10^{7} \cdot 0{,}16 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-8} = 0{,}23 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Raumwinkel}}. \tag{7}$$

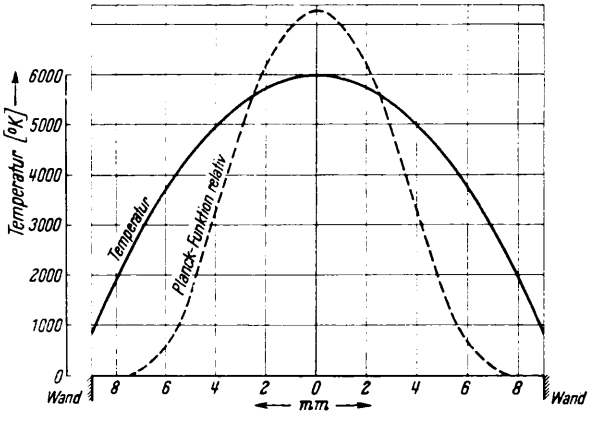


Abb. 6. Temperaturverteilung des UV-Standards in °K und zugehörige Planck-Funktion für 6000 Å.

Rein formal lassen sich aus der Definitionsgleichung: $E_{\lambda_0 S} = A_{\lambda_0 T} E_{\lambda_0 T}$ unter Zuhilfenahme des Absorptionsvermögens die schwarzen Temperaturen S berechnen. Mit $T = 6000\,^\circ$K ergeben sich 5700° K für 4358 Å und 4100° K für 5770/90 Å.

Experimentell ist die Strahlstärke der gelben Linie zu 51 $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ in 1 m Abstand bekannt[3]. Sie bezieht sich auf 8 cm Bogenlänge. Die maximale Strahldichte in Bogenachse errechnet[17] sich daraus unter Zuhilfenahme der über den Bogenquerschnitt gemessenen Strahldichteverteilung[6] zu $\frac{51}{8 \cdot 0{,}34} = 19 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ in 1 m Abstand und auf 1 cm² Lichtquelle bezogen. Die Um-

[15] W. Elenbaas, Physica **1**, 211 [1934].

[16] F. Rößler, Z. techn. Physik **21**, 18 [1940].

[17] Die Berechnung beruht im wesentlichen auf einer Planimetrierung der Strahldichteverteilung und wird in Arbeit[8] genauer durchgeführt. Für die gelben Linien kann die Strahldichteverteilung durch eine Rechtecksverteilung der Breite 0,34 cm angenähert werden.

rechnung auf Einheitswinkel bedingt schließlich noch den Faktor 10^4, so daß sich ergibt:

$$L_{\text{gem.}} = 0{,}19 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Raumwinkel}} . \quad (8)$$

Berechneter (7) und gemessener (8) Wert passen also größenordnungsmäßig zueinander. Eine genauere Übereinstimmung ist auf Grund der nur überschlägigen Abschätzung nicht zu erwarten. Jedenfalls ist damit gezeigt, daß die Linienstrahlung den Gesetzen für die Emission eines thermischen Strahlers genügt.

Anders ist es dagegen mit der kontinuierlichen Strahlung um 6300 Å. Für diesen Fall hat man $\Delta\lambda = 1$ Å (auf diese Breite sind die experimentellen Werte bezogen) und $A_\lambda = 0{,}1$ zu setzen.

$$L_{\text{ber.}} = 0{,}09 \frac{\text{Watt}}{\text{Å} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Raumwinkel}} . \quad (9)$$

Der experimentelle Wert errechnet sich ganz entsprechend wie für die Linie zu:

$$L_{\text{gem.}} = \frac{0{,}004 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 0{,}36} 10^4 = 0{,}000014 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} . \quad (10)$$

Zwischen dem experimentellen Wert und dem gerechneten ist also eine Diskrepanz um den Faktor 10^4 vorhanden, so daß man feststellen muß, daß die kontinuierliche Strahlung nicht den Gesetzen für einen thermischen Strahler gehorcht. Das Kirchhoffsche Gesetz ist also in diesem Falle nicht erfüllt[18]. Damit steht in Übereinstimmung, daß für die Anregung und Emission des Kontinuums ein besonderer Stoßprozeß von mir angenommen wird, wie an anderer Stelle[7] ausführlich dargelegt worden ist.

Zur Ergänzung wurde noch mittels eines Pyrometers die schwarze Temperatur für das rote Kontinuum in der Achse einer Hg-Q-500-Lampe bestimmt. Sie ergab sich zu nur 1930° K. Gegenüber 6000° K errechnet sich damit ein Absorptionsvermögen von 0,0002, also ein Wert, der viel geringer als der durch die Winkelverteilung bestimmte ist. Der gegenüber der Linienstrahlung trotz gemessenem Absorptionsvermögen von gleicher Größenordnung so viel tiefere Wert der schwarzen Temperatur ist nur ein anderer Ausdruck für die Nichtgültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes.

[18] Lediglich ein aus den früher angegebenen Gründen erheblich verfälschtes Absorptionsvermögen für die kontinuierliche Strahlung könnte die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes retten. Aus diesem Grunde wäre eine Präzisionsbestimmung des Absorptionsvermögens für kontinuierliche Strahlung wünschenswert.

Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Naphthalindampf

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 270—275 [1951]; eingegangen am 29. März 1951)

Mit Hilfe einer Methode, die eine systematische Variation der Anregungsbedingungen organischer Substanzen in der positiven Säule gestattet[1], wurde Naphthalin untersucht, und auch hier, wie früher beim Benzol[2], eine größere Mannigfaltigkeit der energetischen Vorgänge im Molekül festgestellt, als man es nach den Versuchen der Absorption erwarten sollte.

Neben der aus Absorption und Fluoreszenz bekannten Anregung des Naphthalins im Gebiet von 3100 Å werden 4 bisher unbekannte Spektren isoliert, die nicht Übergängen zwischen höher angeregten Termzuständen des Moleküls zugeschrieben werden können. Die Träger dieser Spektren lassen sich bisher nicht bestimmen. Man kann nur vermuten, daß es sich um das Leuchten größerer Molekülbruchstücke handelt.

Dasjenige der Spektren, das bei den höchsten Elektronengeschwindigkeiten auftritt („T-Spektrum"), erweist sich als identisch mit dem beim Benzol diskutierten „T-Spektrum". Sein Träger hat wahrscheinlich die Konfiguration C_2H_x (mit x = 1, 2 oder 3), weil es unter ähnlichen Bedingungen auch beim Äthylen beobachtet wird.

Die anderen Spektren müssen noch größeren Molekülbruchstücken zugeordnet werden.

Die Intensität der Spektren macht es wahrscheinlich, daß das angeregte Molekül zerfällt und dabei ein angeregtes Bruchstück entsteht.

Außerdem tritt beim Hineinverdampfen von Naphthalin in eine H_2-Entladung eine chemische Reaktion ein, die zu einem Bruchstück führt, das auch beim Tetrahydronaphthalin erscheint. Da dieses „A-Spektrum" (das 5. neue Spektrum) nicht dem Tetrahydronaphthalinmolekül selbst angehört, muß es sich bei beiden Substanzen um das Leuchten des gleichen Bruchstückes handeln.

rechnung auf Einheitswinkel bedingt schließlich noch den Faktor 10^4, so daß sich ergibt:

$$L_{\text{gem.}} = 0{,}19 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Raumwinkel}} . \quad (8)$$

Berechneter (7) und gemessener (8) Wert passen also größenordnungsmäßig zueinander. Eine genauere Übereinstimmung ist auf Grund der nur überschlägigen Abschätzung nicht zu erwarten. Jedenfalls ist damit gezeigt, daß die Linienstrahlung den Gesetzen für die Emission eines thermischen Strahlers genügt.

Anders ist es dagegen mit der kontinuierlichen Strahlung um 6300 Å. Für diesen Fall hat man $\Delta\lambda = 1$ Å (auf diese Breite sind die experimentellen Werte bezogen) und $A_\lambda = 0{,}1$ zu setzen.

$$L_{\text{ber.}} = 0{,}09 \frac{\text{Watt}}{\text{Å} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Raumwinkel}} . \quad (9)$$

Der experimentelle Wert errechnet sich ganz entsprechend wie für die Linie zu:

$$L_{\text{gem.}} = \frac{0{,}004 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 0{,}36} 10^4 = 0{,}000014 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} . \quad (10)$$

Zwischen dem experimentellen Wert und dem gerechneten ist also eine Diskrepanz um den Faktor 10^4 vorhanden, so daß man feststellen muß, daß die kontinuierliche Strahlung nicht den Gesetzen für einen thermischen Strahler gehorcht. Das Kirchhoffsche Gesetz ist also in diesem Falle nicht erfüllt[18]. Damit steht in Übereinstimmung, daß für die Anregung und Emission des Kontinuums ein besonderer Stoßprozeß von mir angenommen wird, wie an anderer Stelle[7] ausführlich dargelegt worden ist.

Zur Ergänzung wurde noch mittels eines Pyrometers die schwarze Temperatur für das rote Kontinuum in der Achse einer Hg-Q-500-Lampe bestimmt. Sie ergab sich zu nur 1930° K. Gegenüber 6000° K errechnet sich damit ein Absorptionsvermögen von 0,0002, also ein Wert, der viel geringer als der durch die Winkelverteilung bestimmte ist. Der gegenüber der Linienstrahlung trotz gemessenem Absorptionsvermögen von gleicher Größenordnung so viel tiefere Wert der schwarzen Temperatur ist nur ein anderer Ausdruck für die Nichtgültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes.

[18] Lediglich ein aus den früher angegebenen Gründen erheblich verfälschtes Absorptionsvermögen für die kontinuierliche Strahlung könnte die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes retten. Aus diesem Grunde wäre eine Präzisionsbestimmung des Absorptionsvermögens für kontinuierliche Strahlung wünschenswert.

Über neue Spektren in der Glimmentladung mit Naphthalindampf

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 270—275 [1951]; eingegangen am 29. März 1951)

Mit Hilfe einer Methode, die eine systematische Variation der Anregungsbedingungen organischer Substanzen in der positiven Säule gestattet[1], wurde Naphthalin untersucht, und auch hier, wie früher beim Benzol[2], eine größere Mannigfaltigkeit der energetischen Vorgänge im Molekül festgestellt, als man es nach den Versuchen der Absorption erwarten sollte.

Neben der aus Absorption und Fluoreszenz bekannten Anregung des Naphthalins im Gebiet von 3100 Å werden 4 bisher unbekannte Spektren isoliert, die nicht Übergängen zwischen höher angeregten Termzuständen des Moleküls zugeschrieben werden können. Die Träger dieser Spektren lassen sich bisher nicht bestimmen. Man kann nur vermuten, daß es sich um das Leuchten größerer Molekülbruchstücke handelt.

Dasjenige der Spektren, das bei den höchsten Elektronengeschwindigkeiten auftritt („T-Spektrum"), erweist sich als identisch mit dem beim Benzol diskutierten „T-Spektrum". Sein Träger hat wahrscheinlich die Konfiguration C_2H_x (mit x = 1, 2 oder 3), weil es unter ähnlichen Bedingungen auch beim Äthylen beobachtet wird.

Die anderen Spektren müssen noch größeren Molekülbruchstücken zugeordnet werden.

Die Intensität der Spektren macht es wahrscheinlich, daß das angeregte Molekül zerfällt und dabei ein angeregtes Bruchstück entsteht.

Außerdem tritt beim Hineinverdampfen von Naphthalin in eine H_2-Entladung eine chemische Reaktion ein, die zu einem Bruchstück führt, das auch beim Tetrahydronaphthalin erscheint. Da dieses „A-Spektrum" (das 5. neue Spektrum) nicht dem Tetrahydronaphthalinmolekül selbst angehört, muß es sich bei beiden Substanzen um das Leuchten des gleichen Bruchstückes handeln.

Nachdem die Verfasser gezeigt hatten[1], daß es möglich ist, die Anregungsbedingungen für eine organische Substanz in der positiven Säule einer Glimmentladung in gewissen Grenzen zu variieren, wurde nach dieser Methode zunächst Benzol[2] untersucht. Dabei konnten vier bisher unbekannte Spektren isoliert werden. Im folgenden wird über eine in der gleichen Weise mit Naphthalindampf durchgeführte Versuchsreihe berichtet.*

Man geht aus von einer reinen Heliumentladung, bei der die Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der positiven Säule durch die eV-Werte 19,81 eV und 24,58 eV (1. Anregung bzw. Ionisierungsgrenze) charakterisiert ist[1]. Die entsprechenden eV-Werte liegen für Naphthalin wesentlich tiefer. Der tiefste Singulett-Singulett-Übergang (1. Anregung) benötigt eine Energie von nur 4,0 eV; die erste Ionisierung ist den Verfassern nicht bekannt. Da die erste Anregung von Benzol bei 4,72 eV und seine erste Ionisation bei 9,19 eV liegt, wird die erste Ionisierung von Naphthalin nach diesem Vergleich bei ~ 9 eV zu erwarten sein.

Fügt man also einer Heliumentladung organische Moleküle mit wesentlich tieferen eV-Werten in steigendem Maße hinzu, so wird sich die Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der positiven Säule allmählich erniedrigen, um sich bei hohem Substanzdruck entsprechend den tiefen eV-Werten der organischen Substanz einzustellen. So ist es möglich, die organischen Moleküle unter verschiedenen Anregungsbedingungen zu beobachten je nach ihrem Mischungsverhältnis mit Helium. Auf diese Weise erhält man bei Naphthalin das gleiche Phänomen wie bei Benzol: Bei bestimmtem Substanzdruck treten Spektren auf, die bei weiterer Druckerhöhung verschwinden und anderen Spektren Platz machen, deren Erscheinen auch wieder nur an einen bestimmten Dampfdruckbereich gebunden ist.

Experimentell gehen die Versuche so vor sich, daß man bei konstantem Heliumdruck von einigen Zehntel mm den Dampfdruck des Naphthalins durch Erwärmen einstellt.

Die angegebenen Temperaturen sind am Verdampfungsort der Substanz gemessen. Da in der benutzten Anordnung das Naphthalin vom Verdampfungsort durch die positive Säule (Beobachtungsraum) nach den in flüssige Luft eingetauchten Kühlfallen hinströmt, wird der Substanzdruck in der positiven Säule etwas unter dem Sättigungsdampfdruck liegen.

λ [Å]	ν [cm^{-1}]	
5069	19 722	
5143	19 438	
5303	18 852	
5331	18 753	
~ 5590	17 884	Maxima
~ 5625	17 773	schwer
~ 5695	17 554	festlegbar

Tab. 1. Maxima der Bandengruppen.

1. Setzt man der reinen Heliumentladung Naphthalin zu, das einem Sättigungsdampfdruck von etwa 0,001—0,01 mm am Verdampfungsort entspricht, so finden die Moleküle in der positiven Säule eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung vor, die durch die hohen eV-Werte des Heliums bedingt ist. In diesem Stadium dominiert das He-Spektrum, und die Anwesenheit von Naphthalin macht sich durch die Banden von H_2, C_2 und CH bemerkbar. Es ist also das gleiche Bild wie bei den Versuchen mit Benzol: man erhält in diesem Stadium vollständige Zerstörung des Moleküls, charakterisiert durch das Leuchten seiner 2-atomigen Bruchstücke. (Dieses Stadium ist nicht im Bild wiedergegeben.)

2. Erhöht man den Naphthalindampfdruck auf 0,03—0,035 mm, dann tritt neben den He-Linien und den Banden von C_2 und CH (die jetzt nur noch schwach erscheinen) ein neues Spektrum auf, das in Abb. 1* wiedergegeben und bezeichnet worden ist. (H_2 ist verschwunden. Die C_2-Swan-Banden sind in Abb. 1 zu erkennen und eingezeichnet.) Dieses Spektrum ist *identisch* mit dem „T-Spektrum" des Benzols, das dort unter ähnlichen Bedingungen auftritt[2]. Da beim Naphthalin, wie erwähnt, kein H_2 erscheint, tritt dieses „T-Spektrum" noch klarer hervor als bei Benzol. Die Bandengruppen liegen bei 5060—5080 Å, 5300—5350 Å und 5580—5700 Å; außerdem erscheint eine weitere schwache Bande bei 5143 Å, die bei der Aufnahme mit Benzol verdeckt war. Tab. 1 gibt die Maxima der Bandengruppen wieder.

Die Schwingung $\Delta\nu \sim 970$ cm^{-1} tritt mehrfach auf.

In der Gruppe bei 5300—5350 Å erscheinen beim

[1] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].

[2] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1951].

* Bei der Untersuchungssubstanz handelt es sich um Naphthalin, das von Frl. Dipl.-Chem. R. Köberle durch Umkristallisation aus Alkohol und anschließende Sublimation für diese Versuche speziell gereinigt wurde.

* Abb. 1—5 s. Tafel S. 268a und b.

Naphthalin noch 2 Neonlinien (λ 5331 und 5343 Å), die auf eine Spurenverunreinigung des benutzten Heliums zurückzuführen sind. (Weitere Neonlinien erscheinen im Roten.) Beim Benzol dagegen sind diese Neonlinien nicht zu beobachten, obwohl das Helium dem gleichen Behälter entnommen wurde. Die Elektronengeschwindigkeitsverteilung, die im Falle des Benzols zum Auftreten des „T-Spektrums" führt, muß also etwas anders sein als die im Falle des Naphthalins.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, welche Energien dem Naphthalin zugeführt werden müssen, um dieses „T-Spektrum" zu erzeugen, wurde jetzt statt Helium Neon benutzt, d. h. in eine Neon-Glimmentladung wurde Naphthalin hineinverdampft. Die charakteristischen eV-Werte von Neon sind 16,6 eV (1. Anregung) und 21,55 eV (Ionisation); sie liegen also nur wenig tiefer als die des Heliums. Da nun bei den Versuchen mit Neon und Naphthalin *kein* „T-Spektrum" festzustellen war (auch bei Variation des Naphthalindampfdruckes), bedeutet das, daß bereits die Elektronengeschwindigkeiten beim Neon nicht mehr ausreichen, um das „T-Spektrum" zu erzeugen. Damit ist gezeigt, daß die Energie für das Auftreten des „T-Spektrums" beim Naphthalin mehr als 16,6 eV betragen muß.

So wird auch verständlich, warum bei Versuchen mit Argon und Naphthalin ebenfalls kein „T-Spektrum" beobachtet wird, denn die charakteristischen eV-Werte vom Argon liegen noch tiefer als beim Neon: 11,54 eV (1. Anregung), 15,75 eV (Ionisation).

Einen Hinweis dafür, wer der Träger dieses Spektrums sein könnte, gibt die Beobachtung am Äthylen ($H_2C=CH_2$), wo auch das „T-Spektrum" auftritt, und zwar unter ähnlichen Bedingungen wie beim Naphthalin und Benzol: Der Äthylendampfdruck muß gering sein, so daß die Heliumlinien im Spektrum dominieren. Danach ist der Träger wohl als ein Molekülbruchstück der Konfiguration C_2H_x anzusehen, wo x = 1, 2 oder 3 sein könnte.

Versuche unter entsprechenden Bedingungen mit *n*-Hexan C_6H_{14} und Cyclohexan C_6H_{12}, in denen nur C-C-Einfachbindungen vorhanden sind, zeigen *kein* „T-Spektrum".

Für das Auftreten des „T-Spektrums" ist ein ziemlich eng begrenztes Mischungsverhältnis von Helium und Naphthalin notwendig, d. h. eine ganz bestimmte Elektronengeschwindigkeitsverteilung. Während man im allgemeinen in einer 40 cm langen positiven Säule ein homogenes Leuchten beobachtet, erscheint das „T-Spektrum" immer nur in einer bestimmten Zone. Also schon der Druckabfall des Naphthalindampfes in der positiven Säule ändert das Gasgemisch Helium-Naphthalin so stark, daß das „T-Spektrum" nicht einheitlich auftritt. Aufnahmen mit einer Röhre, in der die positive Säule nur 10 cm lang ist, lassen das „T-Spektrum" besonders klar erscheinen (s. Abb. 1). Sie zeigen auch, daß in der Zone, in der das „T-Spektrum" leuchtet, noch nicht die bekannte UV-Emission des unzerstörten Naphthalins in der Gegend von 3100 Å auftritt.

3. Erhöht man den Dampfdruck des Naphthalins bei gleichbleibendem Heliumdruck (einige Zehntel mm) auf ~ 0,1 mm (Sättigungsdampfdruck am Verdampfungsort), dann verschwinden das starke Heliumspektrum, die Banden von C_2 und CH und auch das „T-Spektrum". Obwohl im Entladungsraum mindestens noch ebensoviel Heliumatome wie Naphthalinmoleküle enthalten sein müssen, sind die Elektronengeschwindigkeiten schon so stark herabgesetzt, daß keine Anregung des Heliums mehr erfolgt. Man erhält stark die UV-Emission des unzerstörten Naphthalins, die in Abb. 2 wiedergegeben ist. Es handelt sich um den tiefsten Singulett-Singulett-Übergang, der aus der Absorption und Fluoreszenz bekannt ist. Nach Sponer und Nordheim[3] ist dieser Übergang ein verbotener $^1A_{1g} - {}^1A_{1g}$, und die Banden 3081 Å und 3173 Å stellen (0—1)- und (1—0)-Übergänge dar.

In Abb. 2, Spektrum a, ist, um die Gesamterscheinung des Spektrums erkennen zu lassen, eine Aufnahme mit dem mittleren Hilger-Quarzspektrographen wiedergegeben. Die Reproduktion stellt eine Kontaktkopie dar.) In Abb. 2, Spektrum b, ist eine Vergrößerung der gleichen Emission mit Fe-Vergleich gezeigt, um die Struktur an der kurzwelligen Seite des Spektrums erkennen zu lassen. Visuell beobachtet man ein blaues Leuchten, das der Auslauf dieses Spektrums nach dem Sichtbaren zu ist.

4. Neben dieser UV-Emission des tiefsten angeregten Singulettzustandes kann man im Handspektroskop ein weiteres Spektrum im Grünen feststellen, das unter diesen Bedingungen nur schwach zu erkennen ist. Dieses Spektrum verstärkt seine Intensität, wenn man zu Naphthalindrucken bis zu 1,3 mm (Sättigungsdampfdruck am Verdampfungsort) übergeht, und gleichzeitig verstärkt sich auch die UV-Emission. Dieses Spektrum ist in Abb. 3, Spektrum a, wiedergegeben. Es tritt nicht in Absorption auf und ist bisher unbekannt. Zur Unterscheidung von anderen, weiter unten diskutierten, neuen Spektren beim

[3] H. Sponer u. G. P. Nordheim, Trans. Faraday Soc. **1950**, 1133.

λ [Å]	ν [cm^{-1}]
5180	19 300
5252	19 035
5285	18 916
~ 5360	18 651
~ 5530	18 078
5640	17 725
5765	17 341
5900—6000	16 944—16 662

Tab. 2.

Naphthalin sei es mit dem Buchstaben „X" bezeichnet. Wie bereits erwähnt, ist das Leuchten des He, CH, C_2 und des „T-Spektrums" in diesem Stadium verschwunden. Die im „X-Spektrum" auftretenden He-Linien λ 5875 Å und 5015 Å sind Restlinien, die nicht aus der positiven Säule, sondern aus dem Raum zwischen der positiven Säule und den abschließenden Quarzfenstern stammen[4]. Am kurzwelligen Ende des Spektrums a der Abb. 3 sieht man den Auslauf des UV-Spektrums. Das „X-Spektrum" besteht aus einer Reihe von diffusen Banden, deren Maxima bei etwa folgenden Werten liegen (Tab. 2), wobei zwischen den intensivsten Banden eine Differenz $\Delta\nu = 1575$ cm^{-1} auftritt. Die Intensität der Bande 5900—6000 Å kann vorgetäuscht sein, weil dort die Hauptempfindlichkeit der verwendeten Perutz-Peromnia-Platte liegt.

Auch hier muß auf die Analogie zu den Befunden am Benzol hingewiesen werden. Dort ließ sich zeigen, daß die Spektren, die nur in bestimmten Dampfdruckbereichen auftreten und bei Dampfdruckerhöhung wieder verschwinden, nicht auf Übergänge zwischen höher angeregten Zuständen zurückzuführen sind. Es muß also auch beim Naphthalin mit dem Auftreten von größeren Molekülbruchstücken oder freien Radikalen gerechnet werden. Versuche mit einfachen Monoderivaten des Naphthalins zeigen sehr ähnliche Spektren in diesem Gebiet; ein mit dem „X-Spektrum" identisches konnte bisher aber nicht gefunden werden.

5. Man verschiebt nun das Helium-Naphthalin-Gasgemisch noch weiter zugunsten des Naphthalins, indem man den Naphthalindruck auf ~ 1,9 mm (Sättigungsdampfdruck am Verdampfungsort) erhöht und den Heliumdruck verkleinert, was ja für die Änderung des Gasgemisches den gleichen Effekt hat.

Bei dieser Änderung verschwindet das „X-Spektrum", und die positive Säule sendet ein anderes sichtbares Spektrum aus, das im Roten liegt und in Abb. 3, Spektrum b, wiedergegeben ist. Dieses Spektrum ist ebenfalls neu und sei mit „Y" bezeichnet. Man sieht in Abb. 3, Spektrum b, zunächst nur eine diffuse Bande zwischen 5900 und 6000 Å. Für die weitere Untersuchung dieses Spektrums gebraucht man Platten, die weiter im Rot empfindlich sind. Diese standen den Verfassern bisher nicht zur Verfügung. Ein Vergleich des Intensitätsverlaufes mit dem des „X-Spektrums" (Abb. 3, Spektr. a) in dieser Gegend läßt erkennen, daß es sich in beiden Fällen nicht um die gleiche Bande handelt. An der kurzwelligen Seite der Abb. 3, Spektrum b, sieht man den starken Auslauf der UV-Emission, die sich in diesem Stadium noch weiter verstärkt hat. Das schwache Kontinuum in der Gegend 5000—5300 Å kann von der inhomogenen Plattenempfindlichkeit für dieses Gebiet herrühren und damit zum Auslauf des UV-Spektrums gehören.

6. Das Erscheinungsbild wird noch mannigfaltiger, wenn man unter den gleichen Druckbedingungen, unter denen das „Y-Spektrum" auftritt (Naphthalindruck ~ 2 mm am Verdampfungsort, He-Druck ~ 0,1 mm), jetzt die positive Säule (den Beobachtungsraum) zusätzlich auf eine Temperatur von ~ 200° C heizt. Bei gleichbleibendem Naphthalindampfdruck (Substanz am Verdampfungsort auf 60° bis 65° C gehalten) wird also nur die Temperatur in der positiven Säule erhöht.

Unter diesen Bedingungen beobachtet man außer dem „Y-Spektrum" im Sichtbaren nun drei diffuse Banden im nahen Ultraviolett, die in Abb. 4 wiedergegeben sind. Die Maxima liegen etwa bei:

λ [Å]	ν [cm^{-1}]
3980	25119
4240	23578
4480	22315

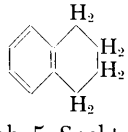
mit den Abständen $\Delta\nu = 1541$ cm^{-1} und 1263 cm^{-1}. Diese Banden seien zunächst mit „Z-Spektrum" bezeichnet. Wie Abb. 4 zeigt, liegt die Hauptintensität in diesem Stadium noch bei der erwähnten UV-Emission (Singulett-Singulett-Übergang, siehe Abschn. 3), was man an dem starken Auslauf in der Abbildung erkennen kann.

Das Intensitätsverhältnis des „Z-Spektrums" zur UV-Emission ändert sich aber, wenn man zu größeren Stromstärken übergeht: Bei ~ 30—40 mA ist das „Z-Spektrum" intensiver als die UV-Emission. Da dann aber die Struktur schlechter zu erkennen ist, wurde die Aufnahme mit kleinerer Stromstärke wie-

[4] Die abschließenden Fenster sind etwas von dem eigentlichen Entladungsraum entfernt gehalten, damit sie sich nicht mit Substanz beschlagen.

dergegeben. Ob die drei Banden dem gleichen Träger zugeordnet werden dürfen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, weil Andeutungen vorhanden sind, daß sich ihre Intensitäten gegeneinander ändern können.

7. Wenn man statt des Heliums Wasserstoff benutzt, also Naphthalin in steigendem Maße in eine H_2-Entladung hineinverdampft, dann erhält man bei einem bestimmten Mischungsverhältnis von Naphthalin und H_2 eine charakteristische Abweichung von den Befunden der Versuchsreihe mit Helium. Bei einem Naphthalindampfdruck von ~ 0,5 mm und einem H_2-Druck von 1—4 mm erhält man ein Leuchten im Sichtbaren, das in Abb. 5, Spektrum b, wiedergegeben ist. Dieses Spektrum hat eine markante Bande bei 4678 Å und erstreckt sich durch das ganze sichtbare Gebiet bis mindestens 6000 Å. Von 5180 Å nach Rot erkennt man die Banden des „X-Spektrums" (das zum Vergleich in Abb. 5, Spektrum a, aus dem Versuch Helium-Naphthalin dargestellt ist). Das Spektrum b der Abb. 5 ist offensichtlich eine Überlagerung von mindestens 2 Spektren. Da das von 4678 Å bis 5180Å gelagerte schwache Spektrum in den Versuchen mit Helium und Naphthalin nicht auftritt, ist anzunehmen, daß hier eine chemische Reaktion in der positiven Säule wirksam ist. Einen Hinweis dafür gibt ein Spektrum, das bei Versuchen mit Helium und Tetrahydronaphthalin (Tetralin, s. Formel) gefunden



wurde, und das in Abb. 5, Spektrum c, dargestellt ist[5]. Es tritt unter ähnlichen Bedingungen auf wie das „X-Spektrum" des Naphthalins (kein He-Spektrum, kein CH, C_2, H_2 und kein „T-Spektrum") und ist sehr intensiv. Es ist nicht dem Tetrahydronaphthalinmolekül selbst zuzuschreiben, weil es nicht in Absorption auftritt.

Dieses Spektrum hat eine scharfe Kante bei 4678 Å, weist Struktur auf von 4678—4950 Å und ein 2. Intensitätsmaximum mit schwach angedeuteter Kante bei 5045 Å. Die Differenz der beiden Kanten beträgt etwa $\Delta\nu = 1554\,\mathrm{cm}^{-1}$. Bei stärkerer Belichtung erscheinen noch schwache Banden von 4678 Å aus nach Violett gelagert.

Die Kante 4678 Å dieses Spektrums stimmt auch in ihrer feineren Struktur mit der Kante 4678 Å bei Naphthalin mit H_2 überein, so daß in beiden Fällen auf den gleichen Träger geschlossen werden muß. Dieses Spektrum sei mit „A" bezeichnet. Bei der Umsetzung von Naphthalin mit H_2 in der Entladung bildet sich offensichtlich das gleiche Molekülbruchstück, das in der Entladung von Tetrahydronaphthalin und Helium entsteht.

Zunächst bleibt noch offen, ob noch ein Spektrum eines weiteren Bruchstückes sich zusätzlich überlagert. (Ungleicher Intensitätsverlauf von der Kante 4678 Å bis 4800 Å bei Naphthalin und Tetrahydronaphthalin.)

Zusammenfassung der Befunde

Die hier beschriebenen Versuche mit Naphthalindampf lassen zunächst erkennen, daß bei großen Elektronengeschwindigkeiten das Naphthalinmolekül vollständig zerstört und in 2-atomige Bruchstücke zerlegt wird (Stadium 1). Bei Verringerung der Elektronengeschwindigkeiten tritt das Spektrum eines etwas größeren Bruchstückes, vermutlich C_2H_x (x = 1, 2 oder 3) auf („T-Spektrum"). Bei weiterer Herabsetzung der Anregungsenergien erscheinen neben dem Leuchten des unzerstörten Moleküls Spektren, die noch größeren Molekülbruchstücken zugeschrieben werden müssen („X-Spektrum" und „A-Spektrum"). Als größtes Bruchstück könnte man ein Naphthalinmolekül annehmen, von dem ein H abgetrennt ist.

Eine Deutung des „Y-Spektrums" kann noch nicht gegeben werden, weil es auch bei höchstem Substanzdruck noch vorhanden ist, bei dem man die kleinsten Elektronengeschwindigkeiten hat, also nur das reine Molekülleuchten erwarten sollte. Als Übergang zwischen höher angeregten Molekültermen läßt es sich auf Grund der bisher bekannten Terme nicht darstellen.

Beim „Z-Spektrum" liegen die Verhältnisse ähnlich. Dieses Spektrum paßt sich aber insofern einem größeren Beobachtungskomplex an, als sich gezeigt hat, daß sowohl beim Benzol („W-Spektrum") als auch beim Toluol und Tetrahydronaphthalin[6] bei einer auf 100—200° C erhitzten positiven Säule und großen Stromstärken (~ 40 mA) neue Spektren auftreten. Diese Spektren liegen gegen die aus der Absorption bekannte Anregung des tiefsten angeregten Singulettzustandes etwas nach kleineren Energien zu verschoben und werden unter extremen Strom- und

[5] Dieses Spektrum wurde bereits von W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart bei Tetrahydronaphthalin als Tesla-Lumineszenz beobachtet, aber nicht näher diskutiert. J. Chem. Soc. [London] **125**, 1743 [1924].

[6] Versuche dieser Art mit weiteren Substanzen liegen noch nicht vor.

Temperaturbedingungen sogar noch intensiver als diese. (In all diesen Fällen wird daneben *kein* Zerfall in 2-atomige Bruchstücke festgestellt.) In der Absorption werden diese Spektren nicht beobachtet, obwohl die Versuchsbedingungen dafür sprechen, daß es sich um niedrige Anregungsenergien handeln muß.

Das letzte neue Spektrum, das „A-Spektrum", unterscheidet sich insofern von den anderen, als sein Auftreten nicht allein durch die Elektronengeschwindigkeitsverteilung, sondern durch eine chemische Reaktion im Entladungsraum bedingt ist. Sein Träger muß sowohl bei dieser Reaktion als auch bei Anregung von Tetrahydronaphthalin + Helium gebildet und angeregt werden.

Die Untersuchungen an Benzol und Naphthalin in der Glimmentladung mit der Methode der variablen Anregungsbedingungen zeigen eine Reihe neuer Spektren, von denen mindestens ein Teil auf das Leuchten von Molekülbruchstücken zurückzuführen sein wird. Da diese Bruchstücke mehr als 3 Atome besitzen, bilden ihre Spektren eine Erweiterung unserer bisherigen Kenntnisse von vielatomigen Radikalen. Darüber hinaus zeigen sie die Existenz von verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten von einem Molekül an, die vielleicht durch abstoßende Potentialkurven dargestellt werden können, bei denen leuchtende Bruchstücke entstehen. Die Intensität der beobachteten neuen Spektren läßt vermuten, daß Zerfall und Anregung meist in *einem* Prozeß vor sich gehen.

Höher angeregte Zustände, die aus der Absorption bekannt sind, und die im allgemeinen sehr große Übergangswahrscheinlichkeiten haben, sind bisher nicht mit Sicherheit in der Emission nachgewiesen worden. Wenn überhaupt Anzeichen davon vorhanden sind, dann steht ihre Intensität in gar keinem Verhältnis zu den Intensitätsbeobachtungen in der Absorption. Nur der tiefste angeregte Singulettzustand tritt in der Emission stark in Erscheinung. Dieses ist zunächst schwer zu verstehen. Die Energien, die für die verschiedenen Zerfallsprozesse notwendig sind und für die das Auftreten der verschiedenen Bruchstückspektren bei bestimmten Elektronengeschwindigkeiten spricht, weisen ja auf die Besetzung von Termen hin, die höher als der tiefste angeregte Singulettzustand liegen müssen.

Abschließend muß man feststellen, daß sich durch diese Befunde eine größere Mannigfaltigkeit der energetischen Vorgänge in den Molekülen ergibt, als man es aus den Beobachtungen der Absorption und Fluoreszenz erwarten konnte.

NOTIZEN

Der Öffnungsfehler bei der ionenoptischen Abbildung eines Punktes mit Hilfe eines beliebig begrenzten homogenen Magnetfeldes

Von Heinrich Hintenberger

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz *

(Z. Naturforschg. **6a**, 275—276 [1951]; eingeg. am 30. März 1951)

In einer früheren Arbeit [1] ist ein neues Verfahren zur Behandlung der ionenoptischen Eigenschaften beliebig begrenzter, homogener magnetischer Felder skizziert worden, mit dessen Hilfe die allgemeine Bedingung für Richtungsfokussierung zweiter Ordnung abgeleitet werden konnte [2]. Es läßt sich damit auch der Öffnungsfehler, d. h. die endliche Ausdehnung ΔB des Bildes P_2 eines Punktes P_1 infolge der unvollkommenen Abbildung durch ein Strahlenbündel der endlichen Winkelweite 2α, berechnen. Man erhält dafür den Ausdruck:

$$\Delta B = -\varkappa r \left\{ c_1 + c_2 - \frac{\gamma_1}{R_1} r - \frac{\gamma_2}{R_2} r \right\} \alpha^2$$

mit den Abkürzungen:

$$\varkappa = \frac{1}{2} \frac{l_1^2 l_2}{r^3} \left[1 + \left(\frac{r}{l_1} + \operatorname{tg} \varepsilon_1 \right)^2 \right] \sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_2} + \operatorname{tg} \varepsilon_2 \right)^2 \right]},$$

$$c_{1,2} = \frac{r^2}{l_{1,2}^2} \frac{\frac{r}{l_{1,2}} + 3 \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2}}{\sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2} \right)^2 \right]^3}},$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{\cos^3 \varepsilon_{1,2} \sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2} \right)^2 \right]^3}}.$$

Es bedeutet dabei:

r = Bahnradius der Teilchen im Magnetfeld,

l_1 = Abstand des Gegenstandspunktes P_1 vom Eintrittspunkt A_1 des Mittelstrahls ins Magnetfeld,

l_2 = Abstand des Bildpunktes P_2 vom Austrittspunkt A_2 des Mittelstrahls aus dem Magnetfeld,

ε_1 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{A_1 P_1}$ und der Normalen n_1 auf die Feldbegrenzung im Eintrittspunkt.

ε_2 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{A_2 P_2}$ und der Normalen n_2 auf die Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls. Die Normalen zeigen vom Magnetfeld

* Z. Zt. als Gast am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern.

[1] H. Hintenberger, Z. Naturforschg. **3a**, 125 [1948].

[2] H. Hintenberger, Z. Naturforschg. **3a**, 669 [1948]; Rev. Sci. Instr. **20**, 748 [1949].

Temperaturbedingungen sogar noch intensiver als diese. (In all diesen Fällen wird daneben *kein* Zerfall in 2-atomige Bruchstücke festgestellt.) In der Absorption werden diese Spektren nicht beobachtet, obwohl die Versuchsbedingungen dafür sprechen, daß es sich um niedrige Anregungsenergien handeln muß.

Das letzte neue Spektrum, das „A-Spektrum", unterscheidet sich insofern von den anderen, als sein Auftreten nicht allein durch die Elektronengeschwindigkeitsverteilung, sondern durch eine chemische Reaktion im Entladungsraum bedingt ist. Sein Träger muß sowohl bei dieser Reaktion als auch bei Anregung von Tetrahydronaphthalin + Helium gebildet und angeregt werden.

Die Untersuchungen an Benzol und Naphthalin in der Glimmentladung mit der Methode der variablen Anregungsbedingungen zeigen eine Reihe neuer Spektren, von denen mindestens ein Teil auf das Leuchten von Molekülbruchstücken zurückzuführen sein wird. Da diese Bruchstücke mehr als 3 Atome besitzen, bilden ihre Spektren eine Erweiterung unserer bisherigen Kenntnisse von vielatomigen Radikalen. Darüber hinaus zeigen sie die Existenz von verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten von einem Molekül an, die vielleicht durch abstoßende Potentialkurven dargestellt werden können, bei denen leuchtende Bruchstücke entstehen. Die Intensität der beobachteten neuen Spektren läßt vermuten, daß Zerfall und Anregung meist in *einem* Prozeß vor sich gehen.

Höher angeregte Zustände, die aus der Absorption bekannt sind, und die im allgemeinen sehr große Übergangswahrscheinlichkeiten haben, sind bisher nicht mit Sicherheit in der Emission nachgewiesen worden. Wenn überhaupt Anzeichen davon vorhanden sind, dann steht ihre Intensität in gar keinem Verhältnis zu den Intensitätsbeobachtungen in der Absorption. Nur der tiefste angeregte Singulettzustand tritt in der Emission stark in Erscheinung. Dieses ist zunächst schwer zu verstehen. Die Energien, die für die verschiedenen Zerfallsprozesse notwendig sind und für die das Auftreten der verschiedenen Bruchstückspektren bei bestimmten Elektronengeschwindigkeiten spricht, weisen ja auf die Besetzung von Termen hin, die höher als der tiefste angeregte Singulettzustand liegen müssen.

Abschließend muß man feststellen, daß sich durch diese Befunde eine größere Mannigfaltigkeit der energetischen Vorgänge in den Molekülen ergibt, als man es aus den Beobachtungen der Absorption und Fluoreszenz erwarten konnte.

NOTIZEN

Der Öffnungsfehler bei der ionenoptischen Abbildung eines Punktes mit Hilfe eines beliebig begrenzten homogenen Magnetfeldes

Von Heinrich Hintenberger

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz *

(Z. Naturforschg. **6a**, 275—276 [1951]; eingeg. am 30. März 1951)

In einer früheren Arbeit [1] ist ein neues Verfahren zur Behandlung der ionenoptischen Eigenschaften beliebig begrenzter, homogener magnetischer Felder skizziert worden, mit dessen Hilfe die allgemeine Bedingung für Richtungsfokussierung zweiter Ordnung abgeleitet werden konnte [2]. Es läßt sich damit auch der Öffnungsfehler, d. h. die endliche Ausdehnung ΔB des Bildes P_2 eines Punktes P_1 infolge der unvollkommenen Abbildung durch ein Strahlenbündel der endlichen Winkelweite 2α, berechnen. Man erhält dafür den Ausdruck:

$$\Delta B = -\varkappa r \left\{ c_1 + c_2 - \frac{\gamma_1}{R_1} r - \frac{\gamma_2}{R_2} r \right\} \alpha^2$$

mit den Abkürzungen:

$$\varkappa = \frac{1}{2} \frac{l_1^2 l_2}{r^3} \left[1 + \left(\frac{r}{l_1} + \operatorname{tg} \varepsilon_1 \right)^2 \right] \sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_2} + \operatorname{tg} \varepsilon_2 \right)^2 \right]},$$

$$c_{1,2} = \frac{r^2}{l_{1,2}^2} \frac{\frac{r}{l_{1,2}} + 3 \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2}}{\sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2} \right)^2 \right]^3}},$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{\cos^3 \varepsilon_{1,2} \sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2} \right)^2 \right]^3}}.$$

Es bedeutet dabei:

r = Bahnradius der Teilchen im Magnetfeld,

l_1 = Abstand des Gegenstandspunktes P_1 vom Eintrittspunkt A_1 des Mittelstrahls ins Magnetfeld,

l_2 = Abstand des Bildpunktes P_2 vom Austrittspunkt A_2 des Mittelstrahls aus dem Magnetfeld,

ε_1 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{A_1 P_1}$ und der Normalen n_1 auf die Feldbegrenzung im Eintrittspunkt.

ε_2 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{A_2 P_2}$ und der Normalen n_2 auf die Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls. Die Normalen zeigen vom Magnetfeld

* Z. Zt. als Gast am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern.

[1] H. Hintenberger, Z. Naturforschg. **3a**, 125 [1948].

[2] H. Hintenberger, Z. Naturforschg. **3a**, 669 [1948]; Rev. Sci. Instr. **20**, 748 [1949].

weg. ε ist positiv, wenn mit wachsendem ε sich die Spitze der Normalen vom Mittelpunkt O der mittleren Kreisbahn entfernt.

R_1 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Eintrittspunkt des Mittelstrahls,

R_2 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls,

R_1 bzw. R_2 zählt positiv, wenn das Feld an der Ein- bzw. Austrittsstelle konvex, negativ, wenn es konkav nach außen ist. ΔB zählt positiv, wenn P_2^* vom Mittelpunkt O der mittleren Kreisbahn weiter entfernt ist als P_2, sonst negativ. Setzt man $1/R_1 = 1/R_2 = 0$, so erhält man den Öffnungsfehler für gerade Feldgrenzen. Setzt man $\Delta B = 0$, so ergibt sich die bereits früher angegebene[2] allgemeine Bedingung für Richtungsfokussierung zweiter Ordnung.

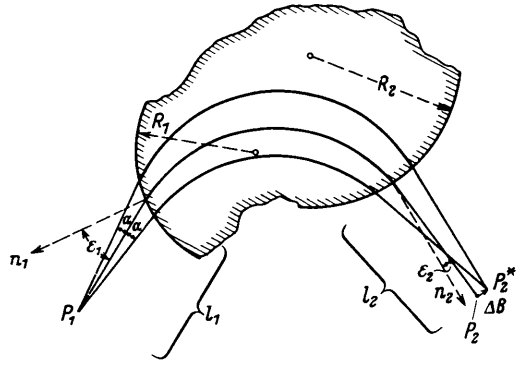


Abb. 1. Strahlengang zur Berechnung des Öffnungsfehlers.

Kerwin[3] hat unabhängig vom Verfasser, allerdings etwas später, im wesentlichen das gleiche Verfahren zur Behandlung der ionenoptischen Eigenschaften magnetischer Felder vorgeschlagen und für den Spezialfall $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ und $l_1 \approx l_2$ einen Ausdruck für den Öffnungsfehler angegeben, der sich auch aus der hier angegebenen allgemeinen Formel ableiten läßt.

Eine ausführliche Behandlung der Fokussierungseigenschaften beliebig begrenzter homogener Magnetfelder erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

[3] L. Kerwin, Rev. Sci. Instr. **20**, 36 [1949]; **21**, 97 [1950]. L. Kerwin u. Cl. Geoffrion, Rev. Sci. Instr. **20**, 381 [1949].

Über den amorphen Zustand

Von J. A. Prins

Laboratorium voor Technische Physica
der Technischen Hochschule Delft (Holland)

(Z. Naturforschg. **6a**, 276—277 [1951]; eingeg. am 7. April 1951)

Substanzen, welche nicht offensichtlich kristallin sind, konnte man früher vielleicht alle amorph nennen, heute ist man vorsichtiger. Man kann und soll Unterschiede machen, die sich vor allem auf eine *kritische* Betrachtung des Interferenzbildes (Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen) begründen.

Eine wirklich chaotische Lage der Atome (oder Moleküle) ergibt ein „Gasbild", wobei die Intensität vom Primärstrahl ab monoton abfällt; statistische Ordnung auf kurzer Distanz um jedes Atom herum gibt ein „Flüssigkeitsbild" mit breiten Maximis, die genau reproduzierbar sind und vom *un*verbreiterten Primärstrahl durch ein Gebiet sehr geringer Intensität getrennt sind. Andererseits führt eine lückenlose Kristallbilderreihe vom Idealkristall über Mosaikkristall und Kristallpulver zum Aggregat von kolloidal-kristallinen Kristalliten. Liegen im letzten Fall die Kristallite weit auseinander, so ist der Primärstrahl eben so viel verbreitert wie die Interferenzmaxima.

Wenn jedoch die kolloidalen Kristallite dichtgepackt liegen oder sogar fließend ineinander übergehen, wird der Primärstrahl sehr viel weniger verbreitert sein als die Interferenzlinien, wie man sich leicht an einem eindimensionalen Beispiel klar machen kann. Wir denken hierbei z. B. an innerlich vollkommen geordnete Kristallite von etwa 10 Atomen Kantenlänge, welche durch einige wenige Fremdatome, Lücken oder Fehlerstellen von einander getrennt sind — diese Trennung verhindert auch ein Anwachsen der Kristallitgröße durch „Zusammenkristallisieren" —. Die Trennstellen sollen im Mittel dieselbe Dichte (gleiches Streuvermögen) haben wie die fehlerlosen Gitterstücke; sie introduzieren jedoch zwischen den Gitterstücken einen Gangunterschied in der Streuung; für die erste Gitterinterferenz erreiche dieser etwa jeden Wert zwischen Null und einer Wellenlänge, je nach der Trennstelle, die man betrachtet. Dann sind die Interferenzlinien ziemlich breit (1 auf 10 im Winkelmaß); der Primärstrahl jedoch ist gar nicht verbreitert.

Wie soll nun dieses letzte Diffraktionsbild, das ziemlich viel vorkommen dürfte und wohl schon viele Forscher irregeführt hat, vom Flüssigkeitsbild unterschieden werden?

Da gibt es jedenfalls drei Merkmale: Erstens ist ein wirkliches Flüssigkeitsbild immer in jeder Hinsicht reproduzierbar, während das Bild des kolloidalen Kristallaggregats mehr oder weniger scharf sein kann, je nach den Umständen der thermischen Nachbehandlung oder der Herstellungsweise. Zweitens liegen die Interferenzen des kolloidal-kristallinen Aggregats an genau derselben Stelle wie beim entsprechenden Kristallpulver, wobei natürlich die Verbreiterung und die Intensitätsverhältnisse in Rechnung zu setzen sind. Drittens kann das Flüssigkeitsbild nur sprungweise, das Aggregatbild jedoch auch kontinuierlich in ein gewöhnliches Kristallbild übergehen.

Ich glaube, daß Schichten, die man durch Kathodenzerstäubung, und sogar solche, die man durch Aufdampfen in vermeintlichem Hochvakuum hergestellt hat, oft in obiger Weise durch Einschluß von Fremdatomen oder Fehlerstellen kolloidal-kristallin sind, obgleich sie in Folge der verwaschenen Interferenzen von vielen Autoren fälschlich als amorph charakterisiert worden sind.

Weil diese Schwierigkeit ebenso wie eine noch zu erwähnende zweite und dritte auch Arbeiten berühren könnte, die in dieser Zeitschrift erschienen sind[1], erwähne

[1] W. Kranert u. H. Raether, Z. Naturforschg. **1**, 512 [1946]; H. Hendus, **2a**, 505 [1947]; G. Porod, **4a**, 401 [1949]; H. Richter u. O. Fürst, **6a**, 38 [1951].

weg. ε ist positiv, wenn mit wachsendem ε sich die Spitze der Normalen vom Mittelpunkt O der mittleren Kreisbahn entfernt.

R_1 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Eintrittspunkt des Mittelstrahls,

R_2 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls,

R_1 bzw. R_2 zählt positiv, wenn das Feld an der Ein- bzw. Austrittsstelle konvex, negativ, wenn es konkav nach außen ist. ΔB zählt positiv, wenn P_2^* vom Mittelpunkt O der mittleren Kreisbahn weiter entfernt ist als P_2, sonst negativ. Setzt man $1/R_1 = 1/R_2 = 0$, so erhält man den Öffnungsfehler für gerade Feldgrenzen. Setzt man $\Delta B = 0$, so ergibt sich die bereits früher angegebene[2] allgemeine Bedingung für Richtungsfokussierung zweiter Ordnung.

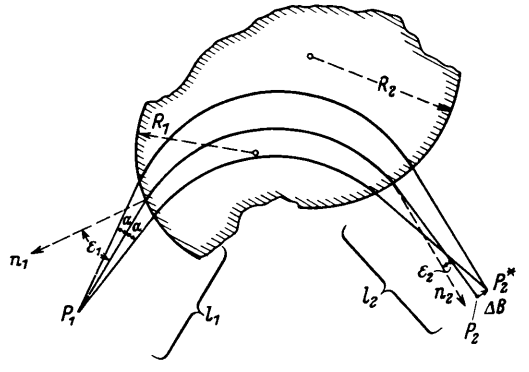


Abb. 1. Strahlengang zur Berechnung des Öffnungsfehlers.

Kerwin[3] hat unabhängig vom Verfasser, allerdings etwas später, im wesentlichen das gleiche Verfahren zur Behandlung der ionenoptischen Eigenschaften magnetischer Felder vorgeschlagen und für den Spezialfall $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ und $l_1 \approx l_2$ einen Ausdruck für den Öffnungsfehler angegeben, der sich auch aus der hier angegebenen allgemeinen Formel ableiten läßt.

Eine ausführliche Behandlung der Fokussierungseigenschaften beliebig begrenzter homogener Magnetfelder erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

[3] L. Kerwin, Rev. Sci. Instr. **20**, 36 [1949]; **21**, 97 [1950]. L. Kerwin u. Cl. Geoffrion, Rev. Sci. Instr. **20**, 381 [1949].

Über den amorphen Zustand

Von J. A. Prins

Laboratorium voor Technische Physica
der Technischen Hochschule Delft (Holland)

(Z. Naturforschg. **6a**, 276—277 [1951]; eingeg. am 7. April 1951)

Substanzen, welche nicht offensichtlich kristallin sind, konnte man früher vielleicht alle amorph nennen, heute ist man vorsichtiger. Man kann und soll Unterschiede machen, die sich vor allem auf eine *kritische* Betrachtung des Interferenzbildes (Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen) begründen.

Eine wirklich chaotische Lage der Atome (oder Moleküle) ergibt ein „Gasbild", wobei die Intensität vom Primärstrahl ab monoton abfällt; statistische Ordnung auf kurzer Distanz um jedes Atom herum gibt ein „Flüssigkeitsbild" mit breiten Maximis, die genau reproduzierbar sind und vom *un*verbreiterten Primärstrahl durch ein Gebiet sehr geringer Intensität getrennt sind. Andererseits führt eine lückenlose Kristallbilderreihe vom Idealkristall über Mosaikkristall und Kristallpulver zum Aggregat von kolloidal-kristallinen Kristalliten. Liegen im letzten Fall die Kristallite weit auseinander, so ist der Primärstrahl eben so viel verbreitert wie die Interferenzmaxima.

Wenn jedoch die kolloidalen Kristallite dichtgepackt liegen oder sogar fließend ineinander übergehen, wird der Primärstrahl sehr viel weniger verbreitert sein als die Interferenzlinien, wie man sich leicht an einem eindimensionalen Beispiel klar machen kann. Wir denken hierbei z. B. an innerlich vollkommen geordnete Kristallite von etwa 10 Atomen Kantenlänge, welche durch einige wenige Fremdatome, Lücken oder Fehlerstellen von einander getrennt sind — diese Trennung verhindert auch ein Anwachsen der Kristallitgröße durch „Zusammenkristallisieren" —. Die Trennstellen sollen im Mittel dieselbe Dichte (gleiches Streuvermögen) haben wie die fehlerlosen Gitterstücke; sie introduzieren jedoch zwischen den Gitterstücken einen Gangunterschied in der Streuung; für die erste Gitterinterferenz erreiche dieser etwa jeden Wert zwischen Null und einer Wellenlänge, je nach der Trennstelle, die man betrachtet. Dann sind die Interferenzlinien ziemlich breit (1 auf 10 im Winkelmaß); der Primärstrahl jedoch ist gar nicht verbreitert.

Wie soll nun dieses letzte Diffraktionsbild, das ziemlich viel vorkommen dürfte und wohl schon viele Forscher irregeführt hat, vom Flüssigkeitsbild unterschieden werden?

Da gibt es jedenfalls drei Merkmale: Erstens ist ein wirkliches Flüssigkeitsbild immer in jeder Hinsicht reproduzierbar, während das Bild des kolloidalen Kristallaggregats mehr oder weniger scharf sein kann, je nach den Umständen der thermischen Nachbehandlung oder der Herstellungsweise. Zweitens liegen die Interferenzen des kolloidal-kristallinen Aggregats an genau derselben Stelle wie beim entsprechenden Kristallpulver, wobei natürlich die Verbreiterung und die Intensitätsverhältnisse in Rechnung zu setzen sind. Drittens kann das Flüssigkeitsbild nur sprungweise, das Aggregatbild jedoch auch kontinuierlich in ein gewöhnliches Kristallbild übergehen.

Ich glaube, daß Schichten, die man durch Kathodenzerstäubung, und sogar solche, die man durch Aufdampfen in vermeintlichem Hochvakuum hergestellt hat, oft in obiger Weise durch Einschluß von Fremdatomen oder Fehlerstellen kolloidal-kristallin sind, obgleich sie in Folge der verwaschenen Interferenzen von vielen Autoren fälschlich als amorph charakterisiert worden sind.

Weil diese Schwierigkeit ebenso wie eine noch zu erwähnende zweite und dritte auch Arbeiten berühren könnte, die in dieser Zeitschrift erschienen sind[1], erwähne

[1] W. Kranert u. H. Raether, Z. Naturforschg. **1**, 512 [1946]; H. Hendus, **2a**, 505 [1947]; G. Porod, **4a**, 401 [1949]; H. Richter u. O. Fürst, **6a**, 38 [1951].

ich sie an dieser Stelle, obwohl ich an anderer Stelle[2] schon darauf hingewiesen habe.

Die zweite Schwierigkeit betrifft den Rückschluß auf die Verteilungsfunktion der intermolekularen Abstände aus einem Flüssigkeitsbilde. Obwohl die hierbei verfolgte Methode mir von vornherein sympathisch ist (habe ich sie ja nicht nur zum erstenmal angegeben, zusammen mit Zernike, sondern auch zum erstenmal auf experimentelle Daten angewandt[3]), so glaube ich doch, daß sie bei den Anwendungen oft überschätzt worden ist. Weder die Genauigkeit noch die Vollständigkeit der experimentellen Daten rechtfertigen meines Erachtens den Optimismus, mit dem man sich meistens auf die Realität der daraus abgeleiteten Verteilungskurve stützt, um weitgehende Folgerungen zu ziehen. Durch eine experimentell sehr wohl erlaubte geringe Abänderung der Ausgangskurven für die Intensität kann man die Verteilungskurve und sogar die Zahl der ersten Nachbarn sehr verschieden heraus bekommen[2].

Die dritte Bemerkung bezieht sich auf die „äußere" Kleinwinkelstreuung bei schweren Präparaten. Porod[1] hat z. B. bemerkt, daß am Rande eines zylindrischen Quecksilberstrahles infolge der Absorption nur eine sehr dünne Schicht zur Kleinwinkelstreuung beiträgt. Weil obendrein diese Schicht an der Registrierstelle auf der schmalen Seite betrachtet wird, ist eine erhebliche Verbreiterung durch Beugung zu erwarten. Ich möchte dazu bemerken, daß die Totalreflexion an der Oberfläche einen starken Beitrag im selben Winkelgebiet beisteuert. Tatsächlich sind Totalreflexion und Brechung (beide beeinflußt von der Absorption) mit der Beugung unzertrennlich verbunden und man soll sie nach einem einheitlichen Verfahren (komplexe Brechungszahl für die Wellenfront) in Rechnung setzen, um die Kurve der Kleinwinkelstreuung quantitativ zu bestimmen. Elementare Beugungstheorie genügt nicht.

Schließlich möchte ich noch auf den Unterschied zwischen Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten aufmerksam machen. Unterkühlte Flüssigkeiten sind in innerem thermodynamischen Gleichgewicht und gehorchen also dem dritten Wärmesatz. Zwar ist es experimentell schwierig, sie um mehr als 20% in der absoluten Temperaturskala zu unterkühlen, weil die dabei zunehmende Ordnung auf kurzer Distanz einen Umschlag in die kristalline Ordnung auf langer Distanz immer wahrscheinlicher macht. Jedoch kann man die Flüssigkeit am eindimensionalen Modell[4] rechnerisch leicht bis zum absoluten Nullpunkt verfolgen (auch bei Bose-Einstein-Quantisierung). Es ergibt sich die Entropie Null beim absoluten Nullpunkt, wie für He II auch experimentell dargetan ist. — Räumlich bleibt allerdings dabei eine Unbestimmtheit, weshalb He II ein ebenso verwaschenes Diagramm geben soll wie He I oder andere Flüssigkeiten.

Ein Glas jedoch ist nicht in innerem thermodynamischen Gleichgewicht; wie Simon schon betont hat, wird die am Erweichungspunkt (Erstarrungspunkt) vorhandene Unordnung (Entropie) eingefroren und mitgenommen bis zum absoluten Nullpunkte. Das bedeutet einen Verstoß gegen den dritten Wärmesatz — wie es übrigens viele gibt (nämlich jede Abweichung vom idealen Einkristall).

[2] Bouman, Selected Topics in X-ray crystallography, Amsterdam 1951.

[3] F. Zernike u. J. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927].

[4] J. A. Prins, Naturwiss. **10**, 435 [1931].

BESPRECHUNGEN

Einführung in das Studium der Physik. Von Wolfgang Finkelnburg (in „Winters Studienführer"). Universitätsverlag Carl Winter, Heidelberg 1950. 119 S., Preis geb. DM 6.95.

Das Büchlein bringt in überaus klarer Form zunächst einen Überblick über Entwicklung, Wesen und Bedeutung der Physik, über ihre Methodik und ihre Gliederung. Nach einem Hinweis auf die geistigen und charakterlichen Anforderungen, die an den Physiker gestellt werden, gibt der Verf. in großen Zügen eine Anleitung zum Physikstudium vom ersten Semester bis zur Doktor-Promotion und darüber hinaus zur wissenschaftlichen Weiterbildung.

Den letzten Teil der Schrift bildet eine vielseitige Darstellung der verschiedenen Berufsmöglichkeiten des Physikers, an Hochschule oder Forschungsinstitut, als Lehrer an einer höheren Schule, und insbesondere in der verschiedensten Verwendung bei der Industrie. Auch der Frau als Physikerin ist ein besonderer Abschnitt gewidmet.

Das Büchlein kann unseren jungen Physik-Interessenten, die sich berufen fühlen, selbst einmal tätig in die Entwicklung dieser interessanten Wissenschaft einzugreifen, warm empfohlen werden.

W. Braunbek, Tübingen.

Kosmos und Gott. Von Heinrich Vogt. F. H. Kerle Verlag, Heidelberg 1951. 125 S. mit 24 Abb., Preis geb. DM 6.50.

Das allgemeinverständliche Büchlein gibt im wesentlichen eine klar und übersichtlich geschriebene Einführung in einige Hauptprobleme der modernen Astronomie. Ein umfangreicher erster Abschnitt behandelt auf rund 100 Seiten die räumliche Struktur des Kosmos, vom Planetensystem über das Milchstraßensystem bis zum Reich der Spiralnebel. Dabei werden auch astrophysikalische Fragen berührt, vor allem der innere Aufbau der Sterne. Der zweite Abschnitt „Zeitliche Struktur des Kosmos" geht auf knapp 20 Seiten auf die Theorien über Entstehung und Entwicklung der Himmelskörper und des Weltganzen ein. Eine Auseinandersetzung mit religiösen oder weltanschaulichen Problemen, wie sie der Titel erwarten läßt, ist — abgesehen vom Vorwort und einer kurzen Schlußbemerkung — in dem Werk nicht enthalten.

H. Siedentopf, Tübingen.

Zur Frage der Kausalität in der Quantentheorie der Elementarteilchen

Von W. HEISENBERG

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 281—284 [1951]; eingegangen am 12. Mai 1951)

Im Anschluß an zwei frühere Arbeiten[2] wird untersucht, inwieweit man die Abweichungen vom kausalen Verhalten, die nach F i e r z[3] im Rahmen der dort geschilderten S-Matrix-Theorie auftreten, auf kleinere Raum-Zeit-Gebiete beschränken kann. Ferner werden Argumente für solches Abweichen vom kausalen Verhalten innerhalb einer allgemeinen Theorie der Elementarteilchen besprochen.

In Anbetracht der bekannten Singularitäten in den üblichen Feld-Quantentheorien war früher vorgeschlagen worden[1], man solle in der Theorie der Elementarteilchen von der S-Matrix und nicht von einer Hamilton-Funktion ausgehen, d. h. man solle die Einzelheiten im Verlauf eines Elementarakts als unbeobachtbar ansehen und nur das asymptotische Verhalten der Wellen zum Gegenstand der Theorie machen.

Damit eine solche Theorie den Erfahrungen gerecht werden kann, muß sie im Grenzfall kleiner Energien und größerer Raum-Zeit-Gebiete in die übliche Quantentheorie übergehen. Durch diese Forderung wird der Bereich der zulässigen S-Matrizen weitgehend eingeschränkt.

Ein spezieller Formalismus, der die oben genannte Korrespondenzforderung wenigstens teilweise befriedigt, war in folgender Weise konstruiert worden[2]: Man geht in der Wechselwirkungsdarstellung von einer Wellengleichung höherer Ordnung für die „nackten" Teilchen aus, so daß man zur Wellenfunktion $\psi(x)$ eine zugeordnete Funktion $\overline{\psi}(x)$ bilden kann, die mit $\psi(x)$ durch eine reguläre Vertauschungsrelation verknüpft, aber, als Folge davon, nicht einfach zu $\psi(x)$ hermitisch konjugiert ist. Die „nackten" Teilchen zerfallen dann in zwei Gruppen, je nach der Transformationseigenschaft des zugehörigen Anteils der Wellenfunktion bei einem Vorzeichenwechsel der neu eingeführten imaginären Einheit „i". (Im folgenden werden der Einfachheit halber die beiden Teilchensorten als „α"- und „β"-Teilchen unterschieden; für die Einzelheiten vgl. [2].) Die Wechselwirkungsenergie H wird dann ein nichthermitischer Operator. Aus ihm bildet man zunächst in der üblichen Weise einen nicht unitären Operator T:

$$T = \sum \frac{(-i)^n}{n!} \int dx_1 \dots \int dx_n \, P\{H(x_1) \cdots H(x_n)\}, \quad (1)$$

und aus diesem durch die Formel

$$S = T\,(T^* T)^{-1/2} \quad (2)$$

die unitäre S-Matrix.

Die so konstruierte S-Matrix befriedigt die Korrespondenzforderung für kleine Energien. Solange nämlich die Gesamtenergie des betrachteten Zustandsvektors Ψ so klein ist, daß sie zur Erzeugung eines „β"-Teilchens (das Teilchen kleinster Ruhmasse sei ein „α"-Teilchen) nicht ausreicht — die noch fehlende Energie sei ΔE —, so gilt für Zeitintervalle, die groß sind gegen $\hbar/\Delta E$

$$T_i \Psi \approx T_{-i} \Psi, \quad (3)$$

$$\text{woraus wegen} \quad T_i^* = T_{-i}^{-1} \quad \text{folgt:} \quad (4)$$

$$T_i^* T_i \Psi \approx T_i^* T_{-i} \Psi = \Psi \quad \text{und} \quad (5)$$

$$S \Psi \approx T_i \Psi \approx T_{-i} \Psi. \quad (6)$$

Für große Energien jedoch genügt die nach (2) konstruierte S-Matrix, wie F i e r z[2] bemerkt hat, der Korrespondenzforderung im allgemeinen nicht. Wenn nämlich die Energie zur Erzeugung der „β"-Teilchen ausreicht, so kann wegen des Operators T^* in (2) das „β"-Teilchen zuerst absorbiert und erst später erzeugt werden, d. h. die Reihenfolge der Ereignisse kann sich gegenüber der normalen umkehren, und die falsche Zeitrechnung erstreckt sich dann, wenn das „β"-Teilchen lange Zeit existiert, auch über große Zeitintervalle. Selbst bei hohen Energien erscheint es sehr

[1] W. H e i s e n b e r g, Z. Naturforschg. **5a**, 251, 367 [1950].

[2] W. H e i s e n b e r g, Z. Physik **120**, 513, 673 [1943].

[3] M. F i e r z, Über die Bedeutung der Funktion S_c in der Quantentheorie der Wellenfelder, Helv. physica Acta, im Erscheinen; vgl. auch E. S t u e c k e l b e r g u. D. R i v i e r, Helv. physica Acta **23**, 215 [1950].

zweifelhaft, ob solche Abweichungen von der normalen Zeitrechnung in großen Bereichen tatsächlich vorkommen.

Ganz allgemein machen es die Untersuchungen von Stückelberg und Rivier und Fierz[3] sehr wahrscheinlich, daß jedes Abgehen vom Hamilton-Formalismus in Richtung auf eine Erweiterung zum S-Matrixformalismus Umkehrungen der zeitlichen Reihenfolge, zum mindesten in kleinen Raum-Zeit-Gebieten, zur Folge hat. Andererseits dürften die wesentlichen Singularitäten im Hamilton-Formalismus ja gerade aus der Forderung entstehen, daß die normale zeitliche Reihenfolge selbst in beliebig kleinen Raum-Zeit-Gebieten aufrechterhalten werden solle. Diese Überlegung zeigt aber auch, daß es für die Vermeidung der Singularitäten genügen sollte, in kleinen, aber endlichen Raum-Zeit-Bereichen Abweichungen von der normalen „kausalen" Zeitfolge zuzulassen.

Die folgenden Rechnungen sollen nachweisen, daß man tatsächlich Beispiele konstruieren kann, in denen ein Formalismus mit den Gln. (1) und (2) zu Abweichungen von der richtigen Zeitordnung nur in „kleinen" Bereichen (mit gewissen, später noch zu besprechenden Einschränkungen) führt. Zu diesem Zweck sollen die Ansätze von Teil I unverändert übernommen, aber noch die zusätzliche Annahme eingeführt werden, daß schon das leichteste „β"-Teilchen eine Ruhmasse besitzt, die größer ist als die dreifache Ruhmasse der leichtesten „α"-Teilchen, daß also nach dem dortigen Wechselwirkungsansatz die „β"-Teilchen spontan in drei „α"-Teilchen zerfallen können. Dann ist die Zeit, in der die „β"-Teilchen existieren können, und damit auch die Zeit, in der Vorgänge in der falschen Reihenfolge geschehen können, auf die Lebensdauer der „β"-Teilchen beschränkt. Dies wird wiederum zur Folge haben, daß für Zeiten, die lang sind, verglichen mit dieser Lebensdauer, $T_j \Psi \approx T_{-j} \Psi \approx S \Psi$ gilt, daß also in größeren Zeiträumen der Formalismus in den der üblichen Quantentheorie übergeht.

Um dies zu zeigen, soll eine Rechnung skizziert werden, die sich eng an die bekannte Arbeit von Weißkopf und Wigner[4] über die Strahlungsbreite der Spektrallinien anschließt. Es soll angenommen werden, das zur Zeit $t = 0$ ein Stoß zweier „α"-Teilchen stattfindet, der im Endeffekt zur Erzeugung zweier weiterer „α"-Teilchen führt, wobei im Zwischenzustand zwei „α"-Teilchen, oder auch ein „α"- und ein „β"-Teilchen vorhanden sein können; im Endzustand gibt es vier „α"-Teilchen. Die Amplitude des Zwischenzustandes sei [in Anlehnung an Weißkopf und Wigner, Gl. (14), a und b] mit a_k, die des Endzustandes mit b_ϱ bezeichnet, die Wechselwirkungsenergie heiße, wieder in Anlehnung an jene Arbeit, w. Die zugehörigen Energien seien E_k und E_ϱ. Dann gilt für Zeiten außerhalb des eigentlichen Stoßmoments, d. h. für $t \neq 0$ (unter kleinen Abänderungen gegenüber Weißkopf und Wigner[4]):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a_k}{\partial t} &= E_k a_k + \sum_\varrho w_{k,\varrho} b_\varrho , \\ i\hbar \frac{\partial b_\varrho}{\partial t} &= E_\varrho b_\varrho + \sum_\varrho w_{\varrho,k} a_k . \end{aligned} \tag{7}$$

Wenn die Matrix $w_{k,\varrho}$ hermitisch ist, so können die Gln. (7) nach jener Arbeit für $t > 0$ durch den Ansatz

$$\begin{aligned} a_k &= c_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t - \Gamma_k t} , \\ b_\varrho &= \sum_k w_{\varrho k} c_k \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t - \Gamma_k t} - e^{-\frac{i}{\hbar} E_\varrho t}}{E_k - E_\varrho - i\hbar \Gamma_k} \end{aligned} \tag{8}$$

($a_k = b_\varrho = 0$ für $t < 0$) gelöst werden, wobei die c_k durch den Stoßprozeß bestimmte Konstanten sind und sich für Γ_k (bis auf einen konstanten positiven Faktor) $w_{k\varrho}\, w_{\varrho k}$, summiert über die in Betracht kommenden Endzustände, ergibt. Wegen der Umkehrbarkeit der Zeit in der üblichen Quantentheorie gibt es übrigens für die Gl. (7) auch eine (von Weißkopf und Wigner nicht erwähnte) Lösung, bei der für $t < 0$:

$$\begin{aligned} a_k &= c_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t + \Gamma_k t} , \\ b_\varrho &= \sum_k w_{\varrho k} c_k \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t + \Gamma_k t} - e^{-\frac{i}{\hbar} E_\varrho t}}{E_k - E_\varrho + i\hbar \Gamma_k} \end{aligned} \tag{9}$$

($a_k = b_\varrho = 0$ für $t > 0$). Für Γ_k folgt dabei der gleiche Wert wie vorher. Der durch (9) beschriebene Vorgang ist die genaue zeitliche Umkehrung des durch (8) beschriebenen Vorganges.

Wenn nun $w_{k,\varrho}$ keine hermitische Matrix mehr ist, so werden die Lösungen (8) und (9) unbrauchbar, denn dann erhält man für die Zwischenzustände, bei denen ein „α"- und ein „β"-Teilchen vorhanden ist, $w_{k\varrho}\, w_{\varrho k} = -|w_{k\varrho}|^2$ einen negativen Wert, aus dem exponentiellen Abklingen würde ein exponentielles Anwachsen. Außerdem charakterisieren die Ampli-

[4] V. Weißkopf u. E. Wigner, Z. Physik **63**, 54 [1930].

tuden a_k und b_ϱ dann einen Zustand, der nicht durch $\psi(t) = S_0 t\,\psi(0)$, sondern durch $\psi(t) = T_0 t\,\psi(0)$ charakterisiert und daher nicht richtig normiert ist.

Wenn wir von der Normierungsfrage zunächst absehen, so gibt es aber jetzt für die Zwischenzustände k, in denen ein „α"- und ein „β"-Teilchen vorhanden ist, die folgende Lösung:

$$\left.\begin{aligned} a_k &= c_k\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t + \Gamma_k t}, \\ b_\varrho &= \sum_k w_{\varrho k} c_k \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t + \Gamma_k t}}{E_k - E_\varrho + i\hbar\Gamma_k} \end{aligned}\right\} \text{für } t < 0,$$

und

$$\left.\begin{aligned} a_k &= 0, \\ b_\varrho &= \sum_k w_{\varrho k} c_k \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_\varrho t}}{E_k - E_\varrho + i\hbar\Gamma_k} \end{aligned}\right\} \text{für } t > 0. \qquad (10)$$

Γ_k erhält (vgl. Weißkopf und Wigner[4], S. 64), bis auf den gleichen Faktor wie oben, den Wert $-w_{k\varrho}\, w_{\varrho k} = |w_{k\varrho}|^2$, ist also jetzt wieder positiv. Die Lösung (10) bedeutet anschaulich, sofern man von der Normierungsfrage absieht, daß das „β"-Teilchen zuerst radioaktiv in drei „α"-Teilchen zerfällt und erst dann durch den Stoß zur Zeit $t = 0$ erzeugt wird. Die imaginäre Einheit j ist sowohl in c_k wie in $w_{\varrho k}$ als Faktor enthalten. Die Lösung (10) wird also für $t > 0$ wieder vom Vorzeichen von j unabhängig, d. h. für $t > 0$ gilt, wie oben schon behauptet, $T_j \Psi = T_{-j} \Psi = S \Psi$. Nur in einem Zeitintervall $t < 0$ von der Breite $1/\Gamma_k$ sind $T_j \Psi$ und $T_{-j} \Psi$ verschieden, nur dort ist also die Definition $S = T(T^* T)^{-1/2}$ notwendig, wenn man überhaupt den „Zustand" in dieser Zeit definieren will.

Die eben skizzierte Rechnung gilt übrigens zunächst nur unter den Voraussetzungen: die Wechselwirkung w soll eine kleine Störung sein, sie soll also die Ruhmassen der Teilchen nur sehr wenig verändern. Von anderen Übergangsmöglichkeiten als denen, die durch $w_{k\varrho}$ ausgedrückt sind, soll abgesehen werden. Unter diesen Voraussetzungen ist allerdings die Lebensdauer $1/\Gamma_k$ des „β"-Teilchens lang, verglichen mit der durch die Ruhmassen selbst definierten Zeit, die man gerne als die „kleinste Zeit" definieren würde.

Sobald man aber die Wechselwirkung nicht als klein, sondern als groß voraussetzt, so verlieren zwar die Rechnungen ihre Gültigkeit, die Ergebnisse lassen sich aber qualitativ leicht abschätzen. Die Lebensdauer der „β"-Teilchen erhält dann die gleiche Größenordnung wie die „kleinste Zeit", die Abweichungen von der normalen Zeitordnung sind also im Ruhsystem der „β"-Teilchen auf solch kleine Zeiten beschränkt. Ferner werden sie begrenzt auf solche Prozesse, bei denen in der Regel mehrere Elementarteilchen mit einem Schlage erzeugt werden. Sie bleiben damit auch beschränkt auf Zeiträume der gleichen Größenordnung wie die, in denen die Nichtlinearitäten in der Wellengleichung eine entscheidende Rolle spielen. Man kann wohl nach den vorliegenden Erfahrungen kaum ausschließen, daß in solchen Zeiträumen tatsächlich Umkehrungen in der Zeitordnung vorkommen.

Allerdings bedarf die Behauptung, daß in der hier skizzierten Theorie die Abweichungen von der Kausalität nur in „kleinen" Bereichen vorkommen, der Einschränkung und Präzisierung. Die betreffende Zeit ist zwar im Ruhsystem des „β"-Teilchens klein. Wenn aber das „β"-Teilchen mit hoher Energie erzeugt wird, so kann es vor dem Zerfall eine Strecke durchlaufen, die erheblich größer ist als die „kleinste Länge", auch seine Lebensdauer ist entsprechend länger. Dies hat zur Folge, daß der Wirkungsbereich der Elementarteilchen nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich in einer merkwürdigen Weise ausgedehnt ist. Wenn z. B. zwei „α"-Teilchen sehr hoher Energie zusammenstoßen, so kann schon vor ihrem Zusammenstoß das „β"-Teilchen (in drei „α"-Teilchen) zerfallen, das später beim Zusammenstoß erzeugt werden wird. Das Zeitintervall zwischen der Erzeugung der drei „α"-Teilchen und dem Zusammenstoß ist dabei im Ruhsystem des „β"-Teilchens von der Größenordnung der „kleinsten" Zeit. Trotzdem würde man grundsätzlich die Abweichung von der üblichen Zeitordnung wohl direkt oder indirekt experimentell nachweisen können, selbst wenn die genannten Abweichungen auch ihre Einflüsse auf die Meßmöglichkeiten ausüben. Diese Abweichungen haben übrigens viel Ähnlichkeit mit jenen, die nach Pais und Uhlenbeck[5] durch einen konvergenzerzeugenden Exponentialfaktor der Form $e^{\lambda \Box^2}$ hervorgerufen werden. Dort beschränken sich die „akausalen" Prozesse auf ein Gebiet, das etwa durch zwei Hyperboloide zu beiden Seiten des Lichtkegels begrenzt wird; hier liegt das Gebiet zwischen dem Lichtkegel selbst und einem Hyperboloid im Vergangenheits- und Zukunftskegel. In beiden Fällen können die Abweichungen auf um so größeren Raum- bzw. Zeitstrecken erfolgen, je größer

[5] A. Pais u. G. E. Uhlenbeck, On field theories with non localised action, Physic. Rev., im Erscheinen.

die verfügbare Gesamtenergie ist. Dieses Ergebnis dürfte also bereits aus der Lorentz-Invarianz der Theorie folgen, wenn man überhaupt Abweichungen von der kausalen Reihenfolge zuläßt.

Es soll nun noch ein Argument für die Existenz dieser Abweichungen von der normalen Zeitreihenfolge erwähnt werden, das von der Frage der Konvergenz des mathematischen Formalismus völlig unabhängig ist. Wenn man alle Elementarteilchen aus einem einheitlichen Feld erklären will, so muß dieses primäre Feld ein Spinorfeld sein; und auch das Lichtquant muß, wie schon früher von de Broglie[6] und Jordan und Kronig[7] vorgeschlagen, aus Paaren von Spinorteilchen gebildet sein. In einer „kausalen" Theorie vom üblichen Hamiltonschen Typus ist dies aber unmöglich, wenn man den Lichtquanten nicht eine von Null verschiedene Ruhmasse geben will. Denn wenn das Lichtquant, das sich exakt mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, z. B. aus zwei Teilchen a und b bestehen soll, so kann, wenn Teilchen a auf das Teilchen b eine Kraft ausübt, nicht auch b auf a wirken. Wenn die Weltlinie von b im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von a liegt, so liegt die Weltlinie von a sicher nicht im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von b. Eine echte Wechselwirkung, die zur Bindung führt, dürfte unter solchen Umständen nicht möglich sein. Ganz anders werden die Verhältnisse aber, wenn die genannten Abweichungen von der üblichen Zeitordnung vorkommen. Dann kann auch in einem System, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, in symmetrischer Weise a auf b und b auf a wirken. Der Ansatz $S = T(T^* T)^{-1/2}$ (und jeder andere Ansatz, der die genannten Abweichungen enthält) dürfte also die Bildung des Lichtquants aus zwei Spinorteilchen wenigstens im Prinzip möglich machen. Dabei ist dieser Ansatz sicher nicht der einzige, der die Abweichungen in der geschilderten Weise auf bestimmte Gebiete beschränkt, aber er gibt ein verhältnismäßig einfaches Beispiel dafür, wie die Forderung nach der Konvergenz des Verfahrens mit der Korrespondenzforderung in Einklang gebracht werden kann.

[6] L. de Broglie, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 33 [1936]; **229**, 157, 269, 401 [1949].

[7] P. Jordan u. R. de L. Kronig, Z. Physik **100**, 569 [1936] und P. Jordan, Z. Physik **102**, 243 [1936]; **105**, 114 [1937].

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung

Von H. Koppe

Department of Physics, The University of British Columbia, Vancouver (Canada)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 284—287 [1951]; eingegangen am 6. April 1951)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Abhängigkeit der Londonschen Konstante λ von der Temperatur zu sehr unplausiblen Aussagen über die Entropie eines Supraleiters im Magnetfeld führt. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wird eine Abänderung der Londonschen Theorie vorgeschlagen, bei der λ eine Veränderliche ist, die sich auf einen thermodynamischen Gleichgewichtswert einstellt. Es zeigt sich, daß man so zu einer nichtlinearen Verallgemeinerung der Londonschen Theorie geführt wird.

1.

In der freien Energie eines Supraleiters tritt ein Glied $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{J}^2$ auf, welches allgemein als kinetische Theorie der Supraleitungselektronen gedeutet wird. Die empirisch bekannte Temperaturabhängigkeit von λ kann dann verstanden werden, indem man eine Änderung der Zahl der Supraelektronen mit der Temperatur annimmt. Diese Vorstellung führt aber zu gewissen Schwierigkeiten, die hier näher diskutiert werden sollen. Sie entspringen aus der Tatsache, daß es sich bei in Rede stehendem Term nicht um eine Energie, sondern um eine freie Energie handelt. Das führt dazu, daß bei einer thermodynamischen Interpretation der bisher üblichen phänomenologischen Theorie eine sehr eigenartige und theoretisch kaum verständliche Abhängigkeit der Entropie von einem auf den Supraleiter wirkenden Magnetfeld auftritt.

Löst man die Londonschen Gleichungen für einen endlich ausgedehnten Supraleiter in einem Magnetfeld, welches in großer Entfernung die Feldstärke H_0 hat, und berechnet die gesamte freie Energie, so ergibt sich ein Ausdruck von der Form

$$F(T, H_0^2) = q(\lambda) H_0^2 + f(T) . \qquad (1)$$

Dabei ist das erste Glied die elektrische Feldenergie (einschließlich des Beitrages der „kinetischen

die verfügbare Gesamtenergie ist. Dieses Ergebnis dürfte also bereits aus der Lorentz-Invarianz der Theorie folgen, wenn man überhaupt Abweichungen von der kausalen Reihenfolge zuläßt.

Es soll nun noch ein Argument für die Existenz dieser Abweichungen von der normalen Zeitreihenfolge erwähnt werden, das von der Frage der Konvergenz des mathematischen Formalismus völlig unabhängig ist. Wenn man alle Elementarteilchen aus einem einheitlichen Feld erklären will, so muß dieses primäre Feld ein Spinorfeld sein; und auch das Lichtquant muß, wie schon früher von de Broglie[6] und Jordan und Kronig[7] vorgeschlagen, aus Paaren von Spinorteilchen gebildet sein. In einer „kausalen" Theorie vom üblichen Hamiltonschen Typus ist dies aber unmöglich, wenn man den Lichtquanten nicht eine von Null verschiedene Ruhmasse geben will. Denn wenn das Lichtquant, das sich exakt mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, z. B. aus zwei Teilchen a und b bestehen soll, so kann, wenn Teilchen a auf das Teilchen b eine Kraft ausübt, nicht auch b auf a wirken. Wenn die Weltlinie von b im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von a liegt, so liegt die Weltlinie von a sicher nicht im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von b. Eine echte Wechselwirkung, die zur Bindung führt, dürfte unter solchen Umständen nicht möglich sein. Ganz anders werden die Verhältnisse aber, wenn die genannten Abweichungen von der üblichen Zeitordnung vorkommen. Dann kann auch in einem System, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, in symmetrischer Weise a auf b und b auf a wirken. Der Ansatz $S = T(T^* T)^{-1/2}$ (und jeder andere Ansatz, der die genannten Abweichungen enthält) dürfte also die Bildung des Lichtquants aus zwei Spinorteilchen wenigstens im Prinzip möglich machen. Dabei ist dieser Ansatz sicher nicht der einzige, der die Abweichungen in der geschilderten Weise auf bestimmte Gebiete beschränkt, aber er gibt ein verhältnismäßig einfaches Beispiel dafür, wie die Forderung nach der Konvergenz des Verfahrens mit der Korrespondenzforderung in Einklang gebracht werden kann.

[6] L. de Broglie, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 33 [1936]; **229**, 157, 269, 401 [1949].

[7] P. Jordan u. R. de L. Kronig, Z. Physik **100**, 569 [1936] und P. Jordan, Z. Physik **102**, 243 [1936]; **105**, 114 [1937].

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung

Von H. Koppe

Department of Physics, The University of British Columbia, Vancouver (Canada)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 284—287 [1951]; eingegangen am 6. April 1951)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Abhängigkeit der Londonschen Konstante λ von der Temperatur zu sehr unplausiblen Aussagen über die Entropie eines Supraleiters im Magnetfeld führt. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wird eine Abänderung der Londonschen Theorie vorgeschlagen, bei der λ eine Veränderliche ist, die sich auf einen thermodynamischen Gleichgewichtswert einstellt. Es zeigt sich, daß man so zu einer nichtlinearen Verallgemeinerung der Londonschen Theorie geführt wird.

1.

In der freien Energie eines Supraleiters tritt ein Glied $\frac{1}{2}\lambda \mathfrak{J}^2$ auf, welches allgemein als kinetische Theorie der Supraleitungselektronen gedeutet wird. Die empirisch bekannte Temperaturabhängigkeit von λ kann dann verstanden werden, indem man eine Änderung der Zahl der Supraelektronen mit der Temperatur annimmt. Diese Vorstellung führt aber zu gewissen Schwierigkeiten, die hier näher diskutiert werden sollen. Sie entspringen aus der Tatsache, daß es sich bei in Rede stehendem Term nicht um eine Energie, sondern um eine freie Energie handelt. Das führt dazu, daß bei einer thermodynamischen Interpretation der bisher üblichen phänomenologischen Theorie eine sehr eigenartige und theoretisch kaum verständliche Abhängigkeit der Entropie von einem auf den Supraleiter wirkenden Magnetfeld auftritt.

Löst man die Londonschen Gleichungen für einen endlich ausgedehnten Supraleiter in einem Magnetfeld, welches in großer Entfernung die Feldstärke H_0 hat, und berechnet die gesamte freie Energie, so ergibt sich ein Ausdruck von der Form

$$F(T, H_0^2) = q(\lambda) H_0^2 + f(T) . \qquad (1)$$

Dabei ist das erste Glied die elektrische Feldenergie (einschließlich des Beitrages der „kinetischen

Energie" der Supraleitungselektronen), das zweite die freie Energie der Umwandlung vom nicht-supraleitenden in den supraleitenden Zustand. Man sollte erwarten, daß bei der Zerlegung $F = U - TS$ das erste Glied in (1) nur zur inneren Energie U beiträgt, denn es ist nicht recht einzusehen, wie durch das Auftreten von Suprasträmen eine Entropieänderung herbeigeführt werden soll. Das ist auch der Fall, solange λ nicht von der Temperatur abhängt. Trifft das nicht mehr zu, so bekommt man hingegen

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -H_0^2 \frac{\partial q}{\partial \lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T} - \frac{\partial f}{\partial T} . \tag{2}$$

Dabei ist der zweite Term die Umwandlungsentropie, während das erste Glied die Abhängigkeit der Entropie von der äußeren Feldstärke gibt.

Um diese etwas näher zu untersuchen, betrachten wir einen dicken Supraleiter. Hier hat $q(\lambda)$ aus Dimensionsgründen die Form

$$c(\lambda) = V - A/c\,\lambda , \tag{3}$$

wobei V die Dimension eines Volumens, und A die einer Oberfläche hat. Die Feldstärkeabhängigkeit der Entropie ist nach (2) und (3) gegeben durch

$$S_H = \frac{A H_0^2}{c}\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T}\right)^{1/2} . \tag{4}$$

Benutzt man für λ den Ausdruck

$$\lambda = \text{const.}\,(1 - (T/T_S)^4)^{-1} ,$$

so ergibt sich

$$S_H = \text{const.}\,\frac{(T/T_S)^3}{(1-(T/T_S)^4)^{1/2}} . \tag{5}$$

Es ist nicht anzunehmen, daß eine Modellvorstellung gefunden werden kann, die die Gl. (5) erklären würde. Es liegt demnach ein Paradoxon vor, um dessen Aufklärung wir uns bemühen müssen.

Einen Hinweis auf eine mögliche Lösung gibt die bereits eingangs erwähnte Deutung der Temperaturabhängigkeit von λ durch eine entsprechende Veränderung der Zahl der Supraleitungselektronen. Um diese Vorstellung konsequent durchzuführen, muß man aber dann die Zahl n_S der Supraleitungselektronen als (hemmbare) thermodynamische Variable betrachten. Ohne sich auf eine bestimmte Abhängigkeit von n_S festzulegen, kann man ebensogut λ selbst benutzen. Es ist also zu untersuchen, wie sich die phänomenologische Theorie der Supraleitung gestaltet, wenn man λ nicht als gegebene Temperaturfunktion, sondern als Feldgröße behandelt.

Zunächst muß jetzt die freie Energie der Phasenumwandlung neben T auch noch von λ abhängen; sie hat demnach die Form $f(T, \lambda)$. Der Wert λ_q, der sich im feldfreien Zustand einstellt, berechnet sich aus der Gleichung

$$\frac{\partial f(T, \lambda_q)}{\partial \lambda} = 0 .$$

In Gegenwart eines Feldes hat man hingegen $\lambda(T, H_0^2)$ zu eliminieren aus

$$\frac{\partial q(\lambda)}{\partial \lambda} H_0^2 + \frac{\partial f(T, \lambda)}{\partial \lambda} = 0 , \tag{6}$$

und es hängt dann außer von T noch von H_0^2 ab. Mit dem Gleichgewichtswert von λ erhält man dann für die freie Energie

$$F(T, H_0^2) = q[\lambda(T, H_0^2)]\, H_0^2 + f[T, \lambda(T, H_0^2)]$$

und daraus

$$-S = H_0^2 \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T}\right)_{H_0} + \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial \lambda}\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T}\right)_{H_0} .$$

Hier hebt sich wegen (6) der erste gegen den dritten Term weg, und wir erhalten

$$S = -\frac{\partial f}{\partial T} . \tag{7}$$

Die Feldenergie trägt also, wie das eigentlich sein sollte, nichts zur Entropie bei. Es ist allerdings zu beachten, daß die Entropie ihrerseits etwas von H^2 abhängt:

$$\frac{\partial S}{\partial H_0^2} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda\, \partial T}\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}H_0^2}\right)_T . \tag{8}$$

Diese Abhängigkeit, die sich experimentell etwa an der spezifischen Wärme bemerkbar machen sollte, ist leicht zu verstehen: Sie entsteht aus der durch das Feld bedingten Verschiebung des „Dissoziationsgleichgewichtes" zwischen Normal- und SL-Elektronen.

Bisher ist stillschweigend angenommen worden, daß sich im ganzen Supraleiter ein konstanter Wert von λ einstellt. Das wird allenfalls für sehr dünne Supraleiter zutreffen. Im dicken Supraleiter wäre durch eine Änderung von λ im Inneren keinerlei Gewinn an Feldenergie zu erzielen. λ wird sich dann nur in der Oberflächenschicht etwas ändern, indem sich die Dichte der SL-Elektronen lokal auf den günstigsten Wert einstellt. Wir werden diese Möglichkeit zunächst nur für den zylindrischen Supraleiter untersuchen.

2.

Zur Vorbereitung leiten wir die Gleichgewichtsbedingungen für den zylindrischen Supraleiter im Inneren einer Spule ab. Es sei C das Innere der Spule (die als Flächenstrom behandelt wird) und γ der Querschnitt des Supraleiters. Der Querschnitt liege in der x-y-Ebene. $\mathfrak{H}$ hat dann nur eine z-Komponente, während die z-Komponente von $\mathfrak{J}$ verschwindet. Im Raum zwischen der Spule und dem Supraleiter ist $\mathfrak{H}$ konstant und gleich $\mathfrak{H}_0$. Zwischen dem Strom I_S, der in der Längeneinheit der Spule fließt, und H_0 besteht (in Lorentzschen Einheiten) die Beziehung:

$$H_0 = \frac{1}{c} I_S \,. \tag{9}$$

Die gesamte freie Energie einer Schicht von der Höhe 1 ist gegeben durch

$$F = \int_C \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 \,\mathrm{d}o + \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{J}^2 + f(T, \lambda) \right\} \mathrm{d}o \,. \tag{10}$$

Dabei gehen die Integrationen, wie angedeutet, über das gesamte Innere der Spule bzw. nur über den Querschnitt des Supraleiters. Die bei irgendwelchen reversiblen und isothermen Änderungen zu leistende Arbeit δA ist gleich δF. Wir betrachten aber Änderungen, bei denen H_0 und damit auch I_S konstant gehalten werden. Dann haben wir als Gleichgewichtsbedingung nicht $\delta A = 0$, sondern $\delta A - \delta A_c = 0$, wobei δA_c die Arbeit ist, die zu leisten ist, um den Strom in der Spule konstant zu halten. δA_c hängt nach den Induktionsgesetzen von der Änderung des magnetischen Flusses in der Spule ab, und ergibt sich zu

$$\delta A_c = \mathfrak{H}_0 \, \delta \int_C \mathfrak{H} \,\mathrm{d}o = \delta \int_C \mathfrak{H} \, \mathfrak{H}_0 \,\mathrm{d}o \,. \tag{11}$$

Kombiniert man das mit (10), so erhält man als Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta A - \delta A_c \\ &= \delta \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 - \mathfrak{H} \, \mathfrak{H}_0 + \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{J}^2 + f(T, \lambda) \right\} \mathrm{d}o = 0 \,, \end{aligned} \tag{12}$$

wobei die Integration nur noch über den Querschnitt des Supraleiters zu erstrecken ist. (Wir benutzen den Buchstaben G, da sich (10) und (12) etwa zueinander verhalten wie freie Energie und freie Enthalpie).

Aus (12) ergibt sich zunächst, daß das absolute Minimum von G gegeben ist durch $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$, $\mathfrak{J} = 0$. Das ist das bekannte Resultat, daß die Feldverdrängung im Supraleiter nicht dem thermodynamisch stabilsten Zustand entspricht. Wir haben deshalb zu (12) die zweite Maxwellsche und die zweite Londonsche Gleichung als Nebenbedingungen hinzuzunehmen

$$c \,\mathrm{rot}\, \mathfrak{H} = \mathfrak{J} \,, \tag{13}$$

$$c \,\mathrm{rot}\, \lambda \mathfrak{J} = - \mathfrak{H} \,. \tag{14}$$

Solange λ als gegebene Temperaturfunktion betrachtet wird, bleibt dann nur noch eine Variation des Querschnittes des Supraleiters übrig, die zu den bekannten Bedingungen für den Zusammenbruch der Supraleitung führt.

Dagegen haben wir nun gemäß dem oben entwickelten Programm eine Variation von λ in Betracht zu ziehen. Um die Bedingungen (13) und (14) einzuhalten, könnte man Lagrangesche Multiplikatoren einführen; es ist indessen bequemer, zunächst $\mathfrak{H}$, λ und $\mathfrak{J}$ unabhängig voneinander zu variieren und dann die Bedingungen (13), (14) unmittelbar heranzuziehen. Man benutzt dabei zweckmäßig die Identität

$$\delta \frac{\lambda}{2} \mathfrak{J}^2 = \frac{1}{2} \mathfrak{J}^2 \, \delta\lambda + \mathfrak{J} \lambda \, \delta\mathfrak{J} = - \frac{1}{2} \mathfrak{J}^2 \, \delta\lambda + \mathfrak{J} \, \delta\lambda \, \mathfrak{J}$$

und erhält:

$$\begin{aligned} \delta G = &\int \left\{ (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \, \delta\mathfrak{H} + \mathfrak{J} \, \delta\lambda \, \mathfrak{J} \right\} \mathrm{d}o \\ &+ \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \mathfrak{J}^2 \right\} \delta\lambda \,\mathrm{d}o \,. \end{aligned} \tag{15}$$

Wir wollen zeigen, daß das erste Integral identisch verschwindet. Unter Benutzung von (14) hat man

$$\begin{aligned} &\int \left\{ \mathfrak{J} \, \delta\lambda \, \mathfrak{J} + (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \, \delta\mathfrak{H} \right\} \mathrm{d}o \\ &= \int \left\{ \mathfrak{J} \, \delta\lambda \, \mathfrak{J} - c \, (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \,\mathrm{rot}\, \delta\lambda \, \mathfrak{J} \right\} \mathrm{d}o \\ &= \int (\mathfrak{J} - c \,\mathrm{rot}\, \mathfrak{H}) \, \delta\lambda \, \mathfrak{J} \,\mathrm{d}o + \oint_{\text{Rand}} [(\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \times \delta\lambda \, \mathfrak{J}] \,\mathrm{d}s \,. \end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet wegen (13), das zweite, weil an der Oberfläche des Supraleiters $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$ ist. Aus (15) ergibt sich dann [als Verallgemeinerung von (6)] die Bedingung

$$\frac{1}{2} \mathfrak{J}^2 = \frac{\partial f}{\partial \lambda} \,. \tag{16}$$

3.

Die letzte Gleichung zeigt, daß man für λ nicht, wie man hätte erwarten können, eine neue Feldgleichung erhält, sondern daß λ unmittelbar mit $\mathfrak{J}^2$ verknüpft ist. Löst man (16) nach λ auf, so erhält man eine Funktion $\lambda(T, \mathfrak{J}^2)$, die in die Londonschen Gleichungen einzusetzen ist. Es ergibt sich dann eine nicht-

lineare Londonsche Theorie, die formal mit der bereits früher [1, 2, 3] aus völlig anderem Anlaß diskutierten übereinstimmt. Man kann also die allgemeine Diskussion der experimentellen Auswirkungen [2] im wesentlichen übernehmen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß $\lambda(T, \mathfrak{H}^2)$ nicht notwendig die früher angenommene Gestalt hat. Insbesondere besteht kein Grund mehr, anzunehmen, daß sich die Nichtlinearität nur bei sehr tiefen Temperaturen auswirkt. Man sollte also z. B. erwarten, daß hohe magnetische Feldstärken allgemein zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe führen, was das Experiment zu bestätigen scheint.

Die nichtlineare Verallgemeinerung der Londonschen Theorie war ursprünglich entwickelt worden, um die von der Heisenbergschen Theorie geforderten Maximalstromdichten widerspruchsfrei in die phänomenologische Theorie einzubauen und dabei gleichzeitig Möglichkeiten zu einer experimentellen Prüfung zu finden. Nach den theoretischen Abschätzungen der Maximalstromstärken auf Grund der Heisenbergschen Theorie konnten dabei beobachtbare Effekte nur für sehr niedrige Temperaturen vorausgesagt werden. Es zeigt sich nun, daß die hier verfolgte Hypothese der lokalen Veränderlichkeit der Dichte der SL-Elektronen zu ganz analogen Effekten führt. Es bleibt dann die Aufgabe, eine Theorie zu entwickeln, die diese beiden Gesichtspunkte vereinigt. Man wird aber von vornherein erwarten können, daß die „thermodynamisch bedingte" Nichtlinearität Sättigungseffekten wenig Gelegenheit zur Auswirkung geben wird, da die Stromdichten schon so klein gehalten werden.

[1] H. Koppe, Z. Naturforschg. **4a**, 74 [1949].
[2] H. Koppe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 335 ff. [1950].
[3] M. v. Laue, Ann. Physik (6) **197** [1949]; Theorie der Supraleitung, Göttingen 1949, S. 104 ff.

Über die Terme der Aktivatoren im Bändermodell der Sulfidphosphore

Von Michael Schön

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigstelle Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6a**, 287—289 [1951]; eingegangen am 2. Mai 1951)

Bei Kristallphosphoren mit Rekombinationsleuchten läßt sich im Bändermodell der Aktivator nicht durch einen einzigen Term charakterisieren, da sowohl mit der Anregung wie mit dem Leuchtvorgang eine Ladungsänderung verbunden ist, die Gitterumlagerungen in der Umgebung des Aktivators bewirkt. Es wird gezeigt, daß man für den Aktivator drei Terme angeben muß, von denen der tiefste für den optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Leitfähigkeits- oder Valenzband, der mittlere für die thermische Wechselwirkung zwischen Aktivator und den beiden Bändern, und der obere für den optischen Übergang eines Elektrons aus den Bändern in den Aktivator (z. B. Emission) maßgebend ist. Die Abstände zwischen den Termen betragen einige Zehntel eVolt.

Das Bändermodell der Kristallphosphore ist selbst in dem Fall der Phosphore noch nicht konsequent diskutiert worden, bei denen der eigentliche Leuchtvorgang auf der Rekombination von Elektronen im Leitfähigkeitsband mit ionisierten Aktivatoren beruht. In der einfachsten Form (Abb. 1) enthält es das Leitfähigkeitsband L, das Valenzband V, die im Grundzustand mit Elektronen besetzten Aktivatorterme A und die im Grundzustand unbesetzten Haftstellen H. Die räumlich ausgedehnte Darstellung der Bänder soll lediglich die freie Beweglichkeit der Elektronen in L und der Löcher in V ausdrücken. Sie enthält dagegen keine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Bändern, die periodisch mit der Gitterkonstante veränderlich sein kann und in den Stellen des durch die Aktivatoren und die Haftstellen gestörten Gitters sicher beeinflußt ist. Dagegen enthält die lokalisierte Darstellung der Aktivatoren und der Haftstellen eine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die nur an diesen Stellen des gestörten Gitters endliche Werte hat. Zu beachten ist die Neutralitätsbedingung, die die freie Beweglichkeit in den Bändern zwar nicht aufhebt, sie aber insofern einschränkt, als sie verlangt, daß die Konzentrationen der Leitfähigkeitselektronen und der Löcher sich so einstellen, daß unter Berücksichtigung der in den Aktivatoren und den Haftstellen lokalisierten Ladungen der Kristall an jeder Stelle neutral ist. (Bei der Photoleitung greift das angelegte Feld in diese Verteilung ein, ermöglicht die Entstehung von Raum-

lineare Londonsche Theorie, die formal mit der bereits früher [1, 2, 3] aus völlig anderem Anlaß diskutierten übereinstimmt. Man kann also die allgemeine Diskussion der experimentellen Auswirkungen [2] im wesentlichen übernehmen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß $\lambda(T, \mathfrak{H}^2)$ nicht notwendig die früher angenommene Gestalt hat. Insbesondere besteht kein Grund mehr, anzunehmen, daß sich die Nichtlinearität nur bei sehr tiefen Temperaturen auswirkt. Man sollte also z. B. erwarten, daß hohe magnetische Feldstärken allgemein zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe führen, was das Experiment zu bestätigen scheint.

Die nichtlineare Verallgemeinerung der Londonschen Theorie war ursprünglich entwickelt worden, um die von der Heisenbergschen Theorie geforderten Maximalstromdichten widerspruchsfrei in die phänomenologische Theorie einzubauen und dabei gleichzeitig Möglichkeiten zu einer experimentellen Prüfung zu finden. Nach den theoretischen Abschätzungen der Maximalstromstärken auf Grund der Heisenbergschen Theorie konnten dabei beobachtbare Effekte nur für sehr niedrige Temperaturen vorausgesagt werden. Es zeigt sich nun, daß die hier verfolgte Hypothese der lokalen Veränderlichkeit der Dichte der SL-Elektronen zu ganz analogen Effekten führt. Es bleibt dann die Aufgabe, eine Theorie zu entwickeln, die diese beiden Gesichtspunkte vereinigt. Man wird aber von vornherein erwarten können, daß die „thermodynamisch bedingte" Nichtlinearität Sättigungseffekten wenig Gelegenheit zur Auswirkung geben wird, da die Stromdichten schon so klein gehalten werden.

[1] H. Koppe, Z. Naturforschg. **4a**, 74 [1949].
[2] H. Koppe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 335 ff. [1950].
[3] M. v. Laue, Ann. Physik (6) **197** [1949]; Theorie der Supraleitung, Göttingen 1949, S. 104 ff.

Über die Terme der Aktivatoren im Bändermodell der Sulfidphosphore

Von Michael Schön

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigstelle Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6a**, 287—289 [1951]; eingegangen am 2. Mai 1951)

Bei Kristallphosphoren mit Rekombinationsleuchten läßt sich im Bändermodell der Aktivator nicht durch einen einzigen Term charakterisieren, da sowohl mit der Anregung wie mit dem Leuchtvorgang eine Ladungsänderung verbunden ist, die Gitterumlagerungen in der Umgebung des Aktivators bewirkt. Es wird gezeigt, daß man für den Aktivator drei Terme angeben muß, von denen der tiefste für den optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Leitfähigkeits- oder Valenzband, der mittlere für die thermische Wechselwirkung zwischen Aktivator und den beiden Bändern, und der obere für den optischen Übergang eines Elektrons aus den Bändern in den Aktivator (z. B. Emission) maßgebend ist. Die Abstände zwischen den Termen betragen einige Zehntel eVolt.

Das Bändermodell der Kristallphosphore ist selbst in dem Fall der Phosphore noch nicht konsequent diskutiert worden, bei denen der eigentliche Leuchtvorgang auf der Rekombination von Elektronen im Leitfähigkeitsband mit ionisierten Aktivatoren beruht. In der einfachsten Form (Abb. 1) enthält es das Leitfähigkeitsband L, das Valenzband V, die im Grundzustand mit Elektronen besetzten Aktivatorterme A und die im Grundzustand unbesetzten Haftstellen H. Die räumlich ausgedehnte Darstellung der Bänder soll lediglich die freie Beweglichkeit der Elektronen in L und der Löcher in V ausdrücken. Sie enthält dagegen keine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Bändern, die periodisch mit der Gitterkonstante veränderlich sein kann und in den Stellen des durch die Aktivatoren und die Haftstellen gestörten Gitters sicher beeinflußt ist. Dagegen enthält die lokalisierte Darstellung der Aktivatoren und der Haftstellen eine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die nur an diesen Stellen des gestörten Gitters endliche Werte hat. Zu beachten ist die Neutralitätsbedingung, die die freie Beweglichkeit in den Bändern zwar nicht aufhebt, sie aber insofern einschränkt, als sie verlangt, daß die Konzentrationen der Leitfähigkeitselektronen und der Löcher sich so einstellen, daß unter Berücksichtigung der in den Aktivatoren und den Haftstellen lokalisierten Ladungen der Kristall an jeder Stelle neutral ist. (Bei der Photoleitung greift das angelegte Feld in diese Verteilung ein, ermöglicht die Entstehung von Raum-

ladungen und bewirkt damit auch Änderungen im Leuchtverhalten.)

Die konsequente Diskussion des Bändermodells verlangt, daß sämtliche Prozesse berücksichtigt werden, die in dem Modell möglich sind, also nicht nur die zunächst fast ausschließlich beachteten Übergänge zwischen Aktivatortermen und zwischen Haftstellen und dem Leitfähigkeitsband und die neuerdings[1] besonders zum Verständnis des Verhaltens der Phosphore mit mehreren Aktivatoren herangezogenen Wechselwirkungen zwischen diesen und dem Valenzband, sondern besonders auch die Wechselwirkungen

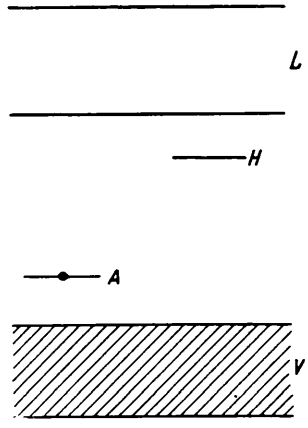


Abb. 1. Bändermodell eines Phosphors mit Rekombinationsleuchten, L Leitfähigkeitsband, V Valenzband, A Aktivator, H Haftstellen.

zwischen den Haftstellen und dem Valenzband, auf denen, wie jetzt gezeigt werden konnte[2], die strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand beruht.

Aber auch dann ist das Modell noch unvollkommen, da es eine Erscheinung nicht berücksichtigt, die notwendig mit der Änderung des Ladungszustands der Aktivatoren und der Haftstellen während des Leuchtvorgangs verbunden ist. Diese Erscheinung ist bei den Haftstellen schon lange bekannt[3]. Es ist die infolge der Ladungsänderung in der Umgebung der Haftstellen und der Aktivatoren eintretende Umlagerung der Gitterbausteine, bei der eine Energie ΔQ frei wird, die ins Gitter übergeht. Da die optischen Übergänge in einer gegen die Dauer der Gitterschwingungen kurzen Zeit ablaufen, treten die Umlagerungsenergien bei diesen nicht in Erscheinung (Franck-Condon-Prinzip). Bei den thermischen Übergängen, für die die Energiedifferenz zwischen Gleichgewichtszuständen maßgebend ist, müssen sie dagegen berücksichtigt werden. Infolgedessen ist bei Haftstellen die Energie für den optischen Übergang eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband um den Betrag ΔQ größer als die für den thermischen Übergang. ΔQ ist dabei von der Größe einiger Zehntel eVolt.

Bei den Aktivatoren ist außerdem noch der optische Übergang der Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband

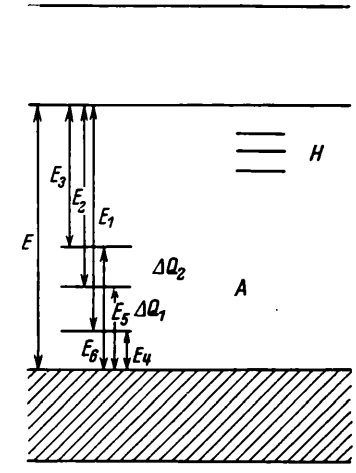


Abb. 2. Bändermodell mit Berücksichtigung der Gitterumlagerung.

in die ionisierten Aktivatoren (Emission) zu berücksichtigen. Während nach dem optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Valenzband durch die Umlagerung die Energie ΔQ_1 ins Gitter übertragen wird, wird nach der Emission durch erneute Umlagerung in die ursprüngliche Lage ein zweiter Energiebetrag ΔQ_2 ins Gitter übergeführt. Für das emittierte Lichtquant $h\nu_{\mathrm{Em}}$ steht daher nur die Energie $h\nu_{\mathrm{Em}} = h\nu_{\mathrm{Abs}} - \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ zur Verfügung. Es ist daher naheliegend (s. Abb. 2), für den Aktivator im Bändermodell nicht einen Term einzuzeichnen, sondern drei Terme, von denen der oberste um $E_3 = h\nu_{\mathrm{Em}}$ unterhalb des Leitfähigkeitsbands liegt und der für die Emission maßgebend ist, während der unterste, für die Absorption aus dem Aktivator ins Leitfähigkeitsband maßgebende, von diesem den Abstand $E_1 = h\nu_{\mathrm{Abs}}$ hat. Zwischen beiden liegt im Abstand $E_2 = h\nu_{\mathrm{Em}} + \Delta Q_2 = h\nu_{\mathrm{Abs}} - \Delta Q_1$ der dritte Term für thermische Wechselwirkungen zwischen Aktivator und Leitfähigkeitsband. Diese Terme geben

[1] M. Schön, Z. Physik **119**, 463 [1942]; H. A. Klasens, Nature [London] **158**, 306 [1946]; M. E. Wise u. H. A. Klasens, J. opt. Soc. America **38**, 226 [1948]; M. Schön, Ann. Physik (6) **3**, 333 [1948].

[2] M. Schön, Z. Naturforschg. **6a**, 251 [1951].

[3] S. z. B. N. F. Mott u. R. W. Guerney, Elektronic processes in ionic crystals, 2. Aufl., Oxford, S. 160 ff.

auch für die Wechselwirkungen des Aktivators mit dem Valenzband die Energiewerte richtig wieder. Bringt man etwa ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitfähigkeitsband (Energieaufwand E = Breite der verbotenen Zone) und füllt das Loch durch optischen Übergang aus einem Aktivator auf (Energiegewinn E_4), dann ist der gleiche Zustand wie nach dem optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Leitfähigkeitsband erreicht. Es muß daher gelten $E - E_4 = E_1$, d. h. der für den optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Valenzband maßgebende Term ist mit dem Term E_1 identisch. Bringt man optisch ein Elektron aus dem Valenzband in den angeregten Aktivator (Energieaufwand E_6) und füllt das Loch durch ein Elektron aus dem Leitfähigkeitsband auf (Energiegewinn E), so ist dieser Prozeß energetisch dem Emissionsprozeß äquivalent und damit $E - E_6 = E_3$. Der mittlere Term entspricht dem Gleichgewicht des ionisierten Aktivators und ist schon deshalb für die thermische Wechselwirkung mit dem Valenzband maßgebend.

Im Bändermodell muß man somit die Terme der Aktivatoren und selbstverständlich auch die der Haftstellen dreifach einzeichnen. Der obere Term ist zu nehmen, wenn ein Elektron optisch in den Aktivator (Haftstelle) übergeht, der untere für die optische Entfernung eines Elektrons und der mittlere für die thermischen Wechselwirkungen. — Optische Übergänge aus dem Leitfähigkeitsband in Haftstellen spielen offenbar keine Rolle. Der obere Haftstellenterm kann daher nur von Bedeutung sein, wenn Haftstellen unmittelbar optisch aus dem Valenzband angeregt werden (eine Anregungsart übrigens, die man bisher vielleicht zu wenig beachtet hat). Der mittlere Haftstellenterm wird thermisch bestimmt, z. B. bei der „glow"-Kurven-Analyse. Der untere Term ergibt sich aus optischen Messungen, insbesondere aus dem Ausleuchtspektrum.

Von den Aktivatortermen erhält man den oberen aus dem Emissionsspektrum. Der mittlere folgt aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Erscheinungen, die durch die thermische Wechselwirkung zwischen Aktivator und Valenzband bestimmt werden, also vor allem aus der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute. Der untere Term ist aus der Eigenabsorption der Aktivatoren zu ermitteln, die mit dem Spektrum der direkten Aktivatorerregung identisch ist. Optische Übergänge von Aktivatorelektronen ins Valenzband scheinen nicht aufzutreten.

	E_1 (E_4)	E_2 (E_5)	E_3 (E_6)	ΔQ_1	ΔQ_2
ZnSZn	3,62 (0,08)	3,15 (0,55)	2,62 (1,08)	0,47	0,53
ZnSAg	?	3,33 (0,37)	2,84 (0,86)	—	0,49
ZnSCu	3,34 (0,36)	2,75 (0,95)	2,37 (1,33)	0,59	0,38
ZnSSn[6]	3,16 (0,54)	?	1,92 (1,78)		

Tab. 1. Aktivatorterme im ZnS in eV (Termbezeichnungen nach Abb. 2).

Abschließend seien für die Aktivatorterme in der Tab. 1 einige Werte angegeben, die aus den Emissionsspektren, aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute von Garlick und Gibson[4] und von Klasens, Ramsden und Chow Quantie[5] entnommen sind. Die Werte für den unteren Term sind mit Vorbehalt wiedergegeben. Sie sind unter der Annahme berechnet, daß das Maximum des Erregungsspektrums mit der Eigenabsorption des Aktivators zusammenfällt, eine Annahme, die durch Absorptionsspektren des ZnSCu gestützt wird. Im ZnCdSCu verschiebt sich der mittlere Cu-Term etwa linear mit dem CdS-Gehalt vom Wert $E_5 = 0{,}95$ eVolt bei 0% CdS bis zum Wert 0,60 eVolt bei einem CdS-Gehalt von 40%.

Bisher wurde als Aktivatorterm der aus dem Emissionsspektrum gewonnene genommen. Das hat bei der quantitativen Behandlung der Phosphore mit mehreren Aktivatoren zu Schwierigkeiten geführt[7]. Mit diesem Wert ergab sich für den Rekombinationskoeffizienten für den Übergang der Aktivatorelektronen ins Valenzband ein physikalisch unmöglicher Wert. Vernünftige Werte des Rekombinationskoeffizienten verlangten einen um wenigstens 0,3 eVolt kleineren Abstand zwischen Aktivatorterm und Valenzband. Es wurde damals als Möglichkeit ein dem Valenzband vorgelagertes Band dieser Breite in Betracht gezogen. Diese Schwierigkeit ist jetzt behoben. Statt 1,08 eV ist der fragliche Aktivatorterm des ZnSZn nur 0,55 eVolt vom Valenzband entfernt.

[4] G. F. J. Garlick u. A. F. Gibson, J. opt. Soc. America **39**, 935 [1949].

[5] H. A. Klasens, W. Ramsden u. Chow Quantie, J. opt. Soc. America **38**, 60 [1948].

[6] Nach G. F. J. Garlick u. D. E. Mason, Proc. physic. Soc. (A) **62**, 817 [1949].

[7] M. Schön, Ann. Physik (6) **3**, 342 [1948].

Versuche mit dem Scintillationszähler

Von W. HANLE und H. SCHNEIDER
Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 290–293 [1951]; eingegangen am 30. März 1951)

Die günstigste Frequenzbreite der Verstärker für Scintillationszähler wird diskutiert. Messungen der Lumineszenz organischer Festkörper und Flüssigkeiten bei Anregung durch Korpuskelstoß werden mitgeteilt.

Seit Kallmann[1] den Scintillationszähler als Meßanordnung für Kernstrahlung eingeführt hat, sind zahlreiche Arbeiten insbesondere in USA, darüber erschienen[2]. Wir teilen im folgenden einige Beobachtungen mit, die wir an Alkalihalogeniden, organischen Festkörpern und Flüssigkeiten bei Anregung durch α-, γ- und Röntgenstrahlen gewonnen haben.

Man kann Scintillationen mit zwei verschiedenen Methoden untersuchen. Bei der einen wird ein Photosekundärelektronen-Verstärker (P.S.E.V.) mit einem Nachverstärker benutzt und die Impulse werden gezählt oder auf dem Schirm einer Braunschen Röhre beobachtet. Bei unseren Messungen erwies es sich als günstig, eine Aufhellschaltung für die Impulse zu benutzen und den Elektronenstrahl nur für die Zeitdauer der Scintillationen freizugeben. Bei der anderen Methode wird direkt hinter dem P.S.E.V. der mittlere Gleichstrom gemessen. Unsere Messungen wurden mit P.S.E.V.'s vom Typ RCA 931 A und 1 P 28 ausgeführt.

Werden die Scintillationen einzeln beobachtet, so muß folgendes beachtet werden. Aus der Theorie der Breitbandverstärker läßt sich für eine Widerstandsstufe mit veränderlicher oberer Frequenzgrenze und unterer Frequenzgrenze gleich Null unter Annahme von Rechteckimpulsen als Annäherung für die Signal- bzw. Dunkelimpulse bei gleicher Amplitude am Eingang jedoch verschiedener Dauer τ Tab. 1 berechnen. Die praktisch erreichbare Verstärkung durchläuft ein Maximum, weil zwei Effekte gegeneinander gehen. Die Verstärkung nimmt zunächst mit wachsender oberer Frequenzgrenze wegen besserer Übertragung des Fourier-Spektrums zu; bei zu niedrigerer oberer Frequenzgrenze werden die Impulse verflacht. Bei höherer Frequenzgrenze des Verstärkers muß der Arbeitswiderstand kleiner gewählt werden; deshalb nimmt die Verstärkung wieder ab. Die Stelle der maximalen Verstärkung eines Impulses liegt bei kleinerer oberer Frequenzgrenze — gemeint ist die Kreisfrequenz —, die dem Kehrwert der Fluoreszenzdauer τ des Leuchtstoffes entspricht. Und zwar ist der Unterschied, wie weitere Berechnungen zeigen, bei kleinem τ geringer als bei großem. Dies muß man beachten, wenn man den Nachverstärker möglichst günstig an den Leuchtstoff anpassen und die größte Impulshöhe erzielen will. Mit abnehmendem τ wird die maximal erreichbare Verstärkung geringer. Das Verhältnis der Verstärkungen langdauernder zu kurzdauernder Impulse $V\tau_1/V\tau_2$ ($\tau_1 > \tau_2$) nimmt mit abnehmender oberer Frequenzgrenze zu. Daraus folgt, daß man das beste Verhältnis von Signal zu Dunkelstrom bei kleiner oberer Frequenzgrenze ω_0 erhält. Dann ist jedoch das Auflösungsvermögen der Apparatur schlecht. Für $\omega_0 \to 0$ strebt das Verhältnis der Verstärkungen $V\tau_1/V\tau_2$ dem Wert τ_1/τ_2 zu. Dieser Wert wird aber schon annähernd für die obere Frequenzgrenze erreicht, bei welcher die Verstärkung des Impulses mit der Abklingzeit τ_1 maximal ist (für $\tau_1 > \tau_2$). Will man quantitativ die Impulshöhen z. B. mit einem Impulshöhenwähler (Diskriminator) am Ausgang eines Verstärkers zweier verschieden schnell abklingender Leuchtsubstanzen vergleichen, so muß die Bandbreite des Verstärkers mindestens noch diejenige (Kreis-) Frequenz miterfassen, welche gleich dem Kehrwert der Leuchtdauer τ der am kürzesten abklingenden Leuchtsubstanz ist oder, anders ausgedrückt, die Formtreue muß annähernd gewahrt bleiben.

Beobachtet man mit der zweiten Methode, mißt also den mittleren Gleichstrom, so wird über alle Impulse integriert. Betrachtungen, wie sie oben für

ω_0	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
V_{τ_1}	100	158,7	124,0	19,91	2	0,2
V_{τ_2}	1	1,6	2,92	1,9	1,26	0,2
$V_{\tau_1} : V_{\tau_2}$	100:1	99:1	43:1	10,5:1	1,53:1	1:1

Tab. 1. Abhängigkeit der Verstärkung V von der oberen Frequenzgrenze ω_0 für 2 Leuchtstoffe mit der Emissionsdauer (Abklingzeit) $\tau_1 = 10^{-6}$ sec und $\tau_2 = 10^{-8}$ sec.

[1] H. Kallmann, Natur und Technik, Juli **1947**.
[2] Zusammenf. Artikel s. W. Hanle, Physik. Blätter **6**, 399 [1950]; Naturwiss. **38**, 176 [1951].

Kristall	Mol-%	Größe cm³	I
KJ Tl	≈ 0,1	0,6	182
NaJ/Tl	≈ 0,1	2,1	130
LiF/TiO_2	0,1	18,9	36
KCl/TlCl	0,1	55,4	23
KCl/$SbCl_3$	0,1	54,8	9
KCl/In_2O_3	0,1	34,0	9
KCl/Bi_2O_3	< 0,1	55,3	6
KCl/$SnCl_2$	0,1	33,4	4
KCl/La_2O_3	0,1	122,0	6
KCl/TiO_2	0,1	58,7	6
LiF/$BiCl_3$	0,1	6,5	4
Zum Vergleich:			
Anthracen (Pulver)	Fläche 4 cm², Schichtdicke		37
ZnS/Ag (Pulver)	119 mg/cm²		18

Tab. 2. Intensitätsmessungen an Alkalihalogeniden mit γ-Strahlen und P.S.E.V. 931-A.

die Verstärkung einzelner Scintillationsblitze gemacht wurden, sind hier nicht erforderlich. Der mittlere Gleichstrom ist nur abhängig von der Größe (Amplitude) der vom Leuchtstoff ausgesandten Lichtblitze bzw. ihrer prozentualen Verteilung und ihrer Häufigkeit, jedoch nicht von ihrer Dauer. Die unten angegebenen Versuchswerte wurden mit der Gleichstrommethode gewonnen.

Für den Nachweis und die Energiemessung von γ-Strahlung eignen sich besonders gut Alkalihalogenide. Tab. 2 zeigt die Intensität, die man bei verschiedenen Alkalihalogeniden in Verbindung mit einem P.S.E.V. des Typs 931-A erhält. Weitaus am besten sind mit Thallium aktiviertes Natrium- und Kaliumjodid.

Für β-Teilchen sind besonders organische Leuchtstoffe geeignet. Wir haben verschiedene Mischpräparate von Naphthacen in Anthracen (Kurve a in Abb. 1), Pentacen in Anthracen (Kurve b in Abb. 1) und Anthracen in Naphthalin bei Anregung durch γ-Strahlen, welche ihrerseits β-Teilchen in der Substanz auslösen, untersucht. Das Leuchten des reinen Anthracens liegt im Blauvioletten. Mit wachsendem Gehalt an Naphthacen bzw. Pentacen verschiebt sich das Spektrum zu längeren Wellen. Der P.S.E.V. ist jedoch für kurzwelliges Licht empfindlicher. Daher muß von vornherein die Lichtausbeute mit wachsendem Gehalt an Naphthacen und Pentacen abnehmen. Das Maximum der Kurve b zeigt darüber hinaus, daß die Lichtausbeute bei reinem Anthracen kleiner wird. Kurve a hat kein Maximum, jedoch weist die bei abnehmender Konzentration des Naphthacens geringer werdende Neigung des gemessenen Intensitätsverlaufes auch hier darauf hin, daß bei reinem Anthracen die Lichtausbeute geringer ist. Auch bei Anthracen in Naphthalin als Grundsubstanz wurde bei einer Konzentration von 10^{-3} Anteilen Anthracen ein Maximum gefunden.

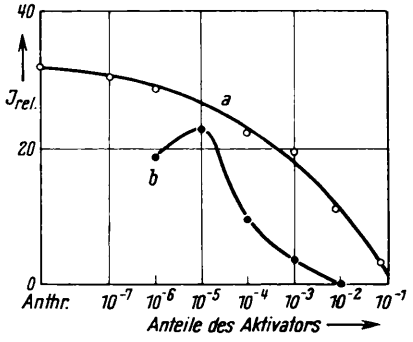


Abb. 1. Abhängigkeit der Lumineszenzintensität bei Mischungen von Anthracen mit Naphthacen und Pentacen von der Konzentration. Kurve a: Naphthacen, Schichtdicke 10 mg/cm², gemessen mit γ-Strahlen (α-Teilchen und UV-Anregung analog). Kurve b: Pentacen, Schichtdicke ≈ 120 mg/cm², gemessen mit UV-Einstrahlung. Versuche mit P.S.E.V. 931-A ausgeführt.

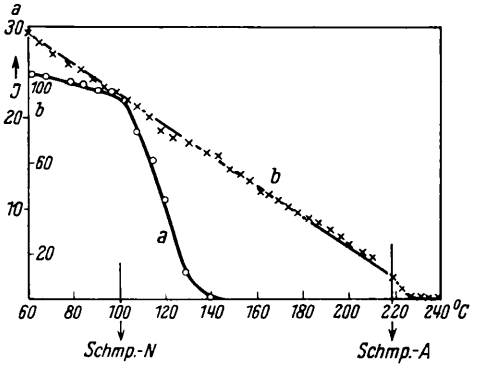


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute bei Naphthalin (a) bei Anregung mit γ-Strahlen und Anthracen (b) mit Röntgenstrahlen (γ-Strahlen analog). Messung mit P.S.E.V. 931-A. Schmp. = Schmelzpunkt.

In der Nähe des Schmelzpunktes nimmt die Lichtausbeute der organischen Festkörper auf einen kleinen Bruchteil ab, wie Abb. 2 zeigt.

Da Pulver in dicken Schichten undurchlässig und es nicht immer leicht ist, große Kristalle organischer Festkörper zu züchten, hat man versucht, die Festkörper durch Flüssigkeiten zu ersetzen[3]. Zur Unter-

[3] Nach Abschluß unserer Versuche wurde uns eine Arbeit von H. Kallmann und M. Furst in der Physic. Rev. **79**, 857 [1950] bekannt, in welcher ähnliche Beobachtungen mitgeteilt wurden. Wir beschränken uns daher in der Wiedergabe auf solche Messungen, die in der Kallmannschen Arbeit nicht aufgeführt sind.

suchung wurden die Flüssigkeiten in einen Behälter mit Quarzfenster gefüllt. In die Flüssigkeit wurde ein γ-Präparat eingetaucht und dessen Entfernung zum P.S.E.V. variiert. Dadurch änderte sich die nutzbare

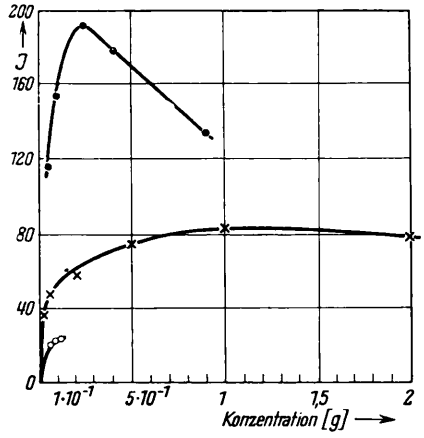


Abb. 3. Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Konzentration bei Anregung durch γ-Strahlen in 100 cm³ Lösungsmenge, gemessen mit P.S.E.V. 1 P 28. • • • • Anthracen in Benzol; x x x x Naphthalin in Benzol; - - - - Anthracen in Hexan.

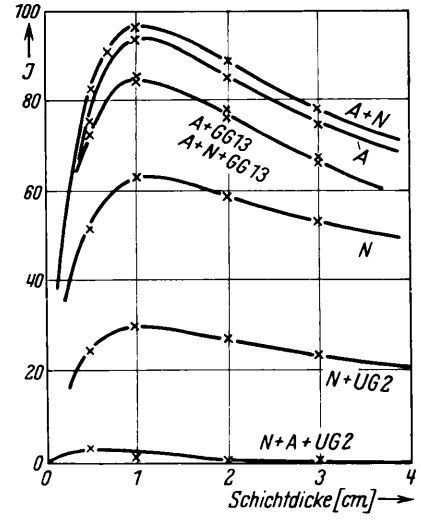


Abb. 4. Löschung des Naphthalinleuchtens durch Anthracen. Lösungen in 100 cm³ Benzol. Anregung durch γ-Strahlung, Messung mit P.S.E.V. 1 P 28. A: Anthracen (0,056 g), N: Naphthalin (0,5 g). Filter GG 13 durchlässig für Anthracenleuchten; Filter UG 2 durchlässig für Naphthalinleuchten.

Schichtdicke der Flüssigkeit kontinuierlich. Abb. 3 zeigt, wie die Lichtausbeute in organischen Lösungen organischer Leuchtstoffe von der Konzentration bei Anregung durch γ-Strahlen abhängt. Aus Versuchen mit Anregung durch Licht ist bekannt, daß bei stärkerer Konzentration die Fluoreszenz ausgelöscht wird. Dasselbe wird auch bei Anregung durch Korpuskeln beobachtet. Mit wachsender Konzentration steigt die Lichtausbeute zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab. Die Energie wird hier — im Gegensatz zur Anregung mit Licht — durch die von den γ-Strahlen ausgelösten Elektronen zunächst den Lösungsmittelmolekülen, etwa Benzol, übertragen und von diesen durch Energieleitung den gelösten Molekülen, etwa Anthracen, zugeführt. Zwischendurch können Auslöschungseffekte stattfinden. Die Ausbeute

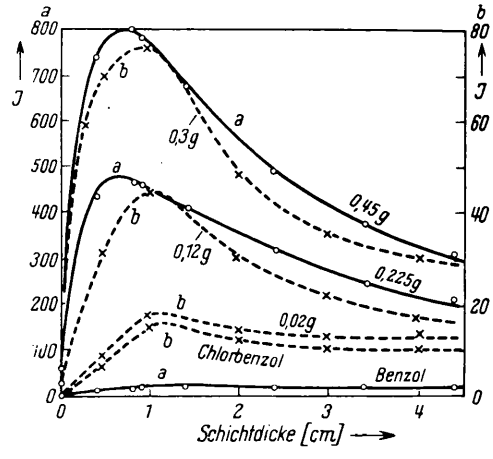


Abb. 5. a: Lumineszenzintensität von Benzol und Terphenyl in Benzol; b: von Chlorbenzol und Dimethyl-diphenyl-dihydro-isocumaron in Chlorbenzol. Konzentration in Gramm in 100 cm³ Lösungsmenge, Anregung durch γ-Strahlen. Messung mit P.S.E.V. 1 P 28.

nimmt mit wachsender Schichtdicke ab, einmal wegen der Geometrie, größerem Abstand des Präparates, und zum anderen wegen der Absorption.

Bei Lösung von zwei Leuchtsubstanzen addieren sich die Lichtausbeuten, die man durch die Substanzen einzeln erhält, nicht. Beim Zusatz der zweiten Substanz tritt höchstens eine schwache Erhöhung der Lichtausbeute ein, wie Abb. 4 zeigt. Wird etwa Anthracen zu Naphthalin hinzugesetzt, dessen Absorptionsspektrum mit dem Emissionsspektrum des Naphthalins zusammenfällt oder langwelliger ist, dann kann die Energie vom Naphthalin auf Anthracen übergehen und von diesem ausgestrahlt werden. Dadurch ist die Gefahr der Auslöschung größer und daher addieren sich die Lichtausbeuten bei Lösung zweier Stoffe nicht. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Konzentration bei einigen anderen Substanzen. (Das zu den Messungen verwandte Terphenyl wurde nur durch Auskristallisieren

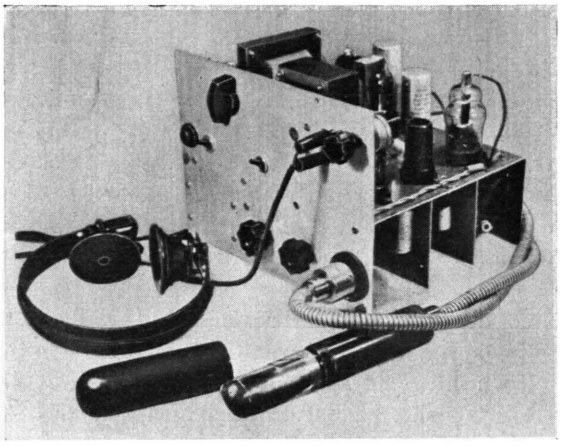


Abb. 6. Suchgerät für radioaktive Strahler.

gereinigt, so daß spektroskopische Reinheit nicht gewährleistet war.)

Eine Erweiterung unserer Versuchsergebnisse auf die Praxis brachte die Entwicklung eines Strahlensuchgeräts, welches in Abb. 6 gezeigt wird. Der eigentliche Sucher besteht aus einem P.S.E.V., vor dessen lichtempfindlicher Kathode sich der Leuchtstoff befindet, z. B. für den Nachweis von α-Strahlen ein Zinksulfidschirm. Der Leuchtstoff ist durch eine dünne Aluminiumfolie bedeckt, um den P.S.E.V. vor der Einwirkung des Tageslichtes zu schützen. Mittels eines langen Kabels kann der P.S.E.V. im Sucher frei in der Umgebung bewegt werden. Die durch die radioaktive Strahlung erzeugten Impulse können mit einem Kopfhörer, Lautsprecher, Zählwerk oder einer Braunschen Röhre nachgewiesen werden.

Die Massen der Substandards ^{1}H, ^{2}D, ^{12}C und anderer leichter Atome

Von Heinz Ewald

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 293—302 [1951]; eingegangen am 24. April 1951)

Es wurden Neumessungen für 18 massenspektrographische Dubletts vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, ihre Übereinstimmung mit früheren Messungen wird diskutiert. Aus den Messungen folgen neue Werte für die Massen von:

^{1}n, ^{1}H, ^{2}D, ^{4}He, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O, ^{18}O, ^{19}F, ^{20}Ne, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{34}S und ^{40}A.

Frühere Messungen haben ergeben, daß bei massenspektrographischen Dublettmessungen durch Eigentümlichkeiten der meist verwendeten Kanalstrahl-Ionenröhre und durch Unvollkommenheiten der Abbildungseigenschaften des Massenspektrographen erhebliche systematische Fehler an den Ergebnissen auftreten können[1,2]. Dadurch können Diskrepanzen, die massenspektrographische Messungen untereinander und auch im Vergleich zu denen von Kernreaktionsenergien[3] zeigen, ihre Erklärung finden.

Es wurden Maßnahmen angegeben, um diese Fehler möglichst klein zu halten bzw. empirisch zu korrigieren. Bei Neuaufnahmen des Dubletts D_2—^{4}He wurde auf diese Weise eine gute Übereinstimmung der Einzelergebnisse erzielt[2]. Das dabei erreichte Auflösungsvermögen betrug bei 0,003 mm Weite des Eintrittsspaltes[4] des Spektrographen etwa 40 000, entsprechend einer Genauigkeit des relativen Massenvergleiches von etwa 1 : 500 000.

Nun wurde unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen mit Messungen solcher Dubletts begonnen, die einen möglichst direkten Anschluß der Isotopenmassen an die Standardmasse ^{16}O ergeben. Zunächst wurden Dubletts gewählt, die verhältnismäßig leicht mit der Kanalstrahlröhre mit annähernder Intensitätsgleichheit der Komponenten aus gas- oder dampfförmigen Substanzen erzeugt werden können. Über die Erprobung einer Elektronenstoß-Ionenquelle, die Ionenerzeugung auch von festen Substanzen ausgehend gestattet, und über die ersten damit ausgeführten Messungen wird an anderer Stelle berichtet[5].

Tab. 1 u. 2 enthalten die Ergebnisse für 18 Dubletts. Es wurden jeweils n Aufnahmen (Spalte 3) zur Ermittlung der Massendifferenzen δM der Dublettlinien und ihrer wahrscheinlichen Fehler δm herangezogen

[1] H. Ewald, Z. Naturforschg. **2a**, 384 [1947]; **3a**, 114 [1948].

[2] H. Ewald, Z. Naturforschg. **5a**, 1 [1950].

[3] A. H. Wapstra, Physica **16**, 611 [1950]; Ergänzung dazu vom 21. 11. 1950, private Mitteilung.

[4] H. Ewald, Z. Naturforschg. **5a**, 229 [1950].

[5] A. Henglein, im Druck.

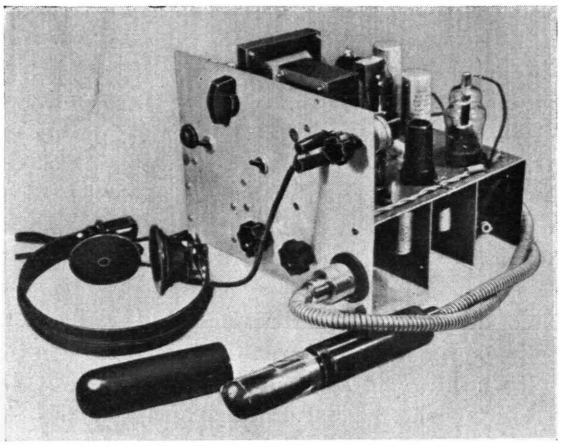


Abb. 6. Suchgerät für radioaktive Strahler.

gereinigt, so daß spektroskopische Reinheit nicht gewährleistet war.)

Eine Erweiterung unserer Versuchsergebnisse auf die Praxis brachte die Entwicklung eines Strahlensuchgeräts, welches in Abb. 6 gezeigt wird. Der eigentliche Sucher besteht aus einem P.S.E.V., vor dessen lichtempfindlicher Kathode sich der Leuchtstoff befindet, z. B. für den Nachweis von α-Strahlen ein Zinksulfidschirm. Der Leuchtstoff ist durch eine dünne Aluminiumfolie bedeckt, um den P.S.E.V. vor der Einwirkung des Tageslichtes zu schützen. Mittels eines langen Kabels kann der P.S.E.V. im Sucher frei in der Umgebung bewegt werden. Die durch die radioaktive Strahlung erzeugten Impulse können mit einem Kopfhörer, Lautsprecher, Zählwerk oder einer Braunschen Röhre nachgewiesen werden.

Die Massen der Substandards ^{1}H, ^{2}D, ^{12}C und anderer leichter Atome

Von Heinz Ewald

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 293—302 [1951]; eingegangen am 24. April 1951)

Es wurden Neumessungen für 18 massenspektrographische Dubletts vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, ihre Übereinstimmung mit früheren Messungen wird diskutiert. Aus den Messungen folgen neue Werte für die Massen von:

^{1}n, ^{1}H, ^{2}D, ^{4}He, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O, ^{18}O, ^{19}F, ^{20}Ne, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{34}S und ^{40}A.

Frühere Messungen haben ergeben, daß bei massenspektrographischen Dublettmessungen durch Eigentümlichkeiten der meist verwendeten Kanalstrahl-Ionenröhre und durch Unvollkommenheiten der Abbildungseigenschaften des Massenspektrographen erhebliche systematische Fehler an den Ergebnissen auftreten können[1,2]. Dadurch können Diskrepanzen, die massenspektrographische Messungen untereinander und auch im Vergleich zu denen von Kernreaktionsenergien[3] zeigen, ihre Erklärung finden.

Es wurden Maßnahmen angegeben, um diese Fehler möglichst klein zu halten bzw. empirisch zu korrigieren. Bei Neuaufnahmen des Dubletts D_2—^{4}He wurde auf diese Weise eine gute Übereinstimmung der Einzelergebnisse erzielt[2]. Das dabei erreichte Auflösungsvermögen betrug bei 0,003 mm Weite des Eintrittsspaltes[4] des Spektrographen etwa 40 000, entsprechend einer Genauigkeit des relativen Massenvergleiches von etwa 1 : 500 000.

Nun wurde unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen mit Messungen solcher Dubletts begonnen, die einen möglichst direkten Anschluß der Isotopenmassen an die Standardmasse ^{16}O ergeben. Zunächst wurden Dubletts gewählt, die verhältnismäßig leicht mit der Kanalstrahlröhre mit annähernder Intensitätsgleichheit der Komponenten aus gas- oder dampfförmigen Substanzen erzeugt werden können. Über die Erprobung einer Elektronenstoß-Ionenquelle, die Ionenerzeugung auch von festen Substanzen ausgehend gestattet, und über die ersten damit ausgeführten Messungen wird an anderer Stelle berichtet[5].

Tab. 1 u. 2 enthalten die Ergebnisse für 18 Dubletts. Es wurden jeweils n Aufnahmen (Spalte 3) zur Ermittlung der Massendifferenzen δM der Dublettlinien und ihrer wahrscheinlichen Fehler δm herangezogen

[1] H. Ewald, Z. Naturforschg. **2a**, 384 [1947]; **3a**, 114 [1948].

[2] H. Ewald, Z. Naturforschg. **5a**, 1 [1950].

[3] A. H. Wapstra, Physica **16**, 611 [1950]; Ergänzung dazu vom 21. 11. 1950, private Mitteilung.

[4] H. Ewald, Z. Naturforschg. **5a**, 229 [1950].

[5] A. Henglein, im Druck.

(Spalte 6). Spalte 5 gibt das in jedem Falle erzielte ungefähre Auflösungsvermögen an. Da photometrische Bestimmungen an den Linien wegen ihrer Schärfe auf Schwierigkeiten stoßen, wurden die Linienbreiten durch annähernde Ausmessung unter dem Meßkomparator ermittelt. Sie betragen je nach der Weite des verwendeten Eintrittsspaltes 0,003 bis maximal 0,01 mm. In die Massenskala übertragen, entsprechen diese Zahlen größenordnungsmäßig 0,1 bis 1 mME. Die doppelten Beträge der aus den Streuungen der Einzelmessungen errechneten wahrscheinlichen Fehler δm der Dublettabstände (Spalte 6) sind oft kleiner als $^1/_{50}$ dieser Linienbreiten. Da man nicht annehmen

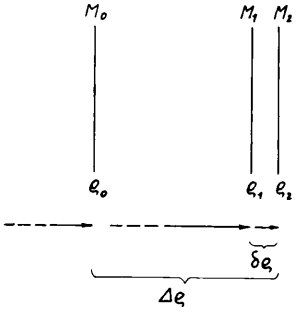


Abb. 1.

darf, daß die systematischen Fehler in diesem hohen Maße beseitigt werden konnten, schien es ratsam, die erhaltenen Fehlerwerte mit Sicherheitsfaktoren der ungefähren Größe 2 bis 4 zu versehen. Spalte 7 gibt die Ergebnisse früherer Messungen, soweit solche schon ausgeführt wurden. In Einzelfällen werden hier auch solche Messungen aufgeführt, die erst nach Kombination mit einem anderen jetzt neu gemessenen Dublett den Vergleich mit dem betreffenden Dublett ermöglichen. Die erhaltenen Vergleichswerte sind dann in Klammern gesetzt.

Die Auswertung der Dublettaufnahmen geschah nach der an anderer Stelle[2] abgeleiteten Formel für die Dublettabstände

$$\delta M = M_2 - M_1 = M_2 \left| 1 - (1 + \varepsilon_1' - \varepsilon_2')^2 \cdot \left(1 - \frac{\delta\varrho}{\Delta\varrho} \frac{\left| M_2 - (1 - \varepsilon_0' + \varepsilon_2') \right| M_0}{\left| M_2} \right)^2 \right| . \quad (1)$$

Hierbei bedeutet (s. Abb. 1) M_1 die unbekannte Masse der einen Dublettlinie, M_2 die als bekannt angenommene Masse der anderen Dublettlinie, die als Dispersionslinie dient, und M_0 die bekannte Masse einer bei einer anderen, möglichst benachbarten Massenzahl liegenden weiteren Dispersionslinie. Für die Massen der Dispersionslinien wurden mit genügender Genauigkeit bisherige Tabellenwerte[37] einiger Isotopenmassen, besonders der Massen von ^{1}H, ^{2}D und ^{12}C zugrundegelegt. $\Delta\varrho$ und $\delta\varrho$ sind die genau zu messenden Abstände der Dispersionslinien bzw. der Dublettlinien auf der Photoplatte. Mit ϱ_i ($i = 0, 1, 2$) sind die Abstände der Linien M_i vom ebenfalls in der Plattenebene liegenden Eintrittspunkt der Strahlen in das Magnetfeld bezeichnet. Sie brauchen nur näherungsweise bekannnt zu sein und ergeben sich rechnerisch aus $\Delta\varrho$, $\delta\varrho$ und den M_i. Die ϱ_2-Werte der erhaltenen Aufnahmen sind aus den Spalten 4 der Tabellen zu ersehen. Die ε'_i sind Korrekturgrößen zur Berücksichtigung kleiner Magnetfeldinhomogenitäten, die aus Eichkurven als Funktion der ϱ_i entnommen werden könnnen und von der Größenordnung 10^{-4} sind. Die Eichkurven werden durch besondere Aufnahmen von Liniengruppen bekannter Massen erhalten. Wegen ihrer Kleinheit sind diese Korrekturen nur erforderlich, wenn die Dispersionslinien verhältnismäßig weit auseinanderliegen, die entsprechenden Ionen also recht verschiedene Gebiete des Magnetfeldes zu durchlaufen haben. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Korrekturen notwendig werden, wenn sich die Dispersionslinien um mehr als etwa 10% in ihren Massen unterscheiden. Das ist der Fall bei den Dubletts bei den Massenzahlen 2, 4 und 6 (Tab. 1), nicht jedoch bei den höheren Dubletts. In Tab. 1 stehen in Spalte 6 nebeneinander die Ergebnisse, wie sie unter Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung dieser Magnetfeldkorrekturen erhalten wurden.

In obige Formel geht das Verhältnis der zu messenden Linienabstände $\delta\varrho$ und $\Delta\varrho$ ein. Da $\delta\varrho$ klein gegen $\Delta\varrho$ ist, kommt es in erster Linie auf möglichst genaue Bestimmung von $\delta\varrho$ an. Die Linienabstände einer einzelnen Dublettaufnahme wurden daher gewöhnlich in drei verschiedenen Höhen der Linien mehrfach sorgfältig gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Dadurch werden Streuungen der Einzelergebnisse, die auf zufällige Korndichte-Schwankungen der Platten zurückgehen, möglichst ausgeglichen.

Es sei darauf hingewiesen, daß der zum Ausmessen verwendete Zeiß-Komparator bis an die Grenze der damit erreichbaren Genauigkeit beansprucht werden muß. Es wurde darauf geachtet, daß die durch Eichfehler des Komparators hervorgerufenen Fehler je nach der Größe der Dublettabstände etwa ± 0,3 bis ± 1,0 ‰ dieser Abstände nicht überstiegen. Die

1	2	3	4	5	6		7	8
A	Dublett	n	ϱ_2 mm	Auflösung	$\delta M - \delta m$ (mME) nicht korr.	korr.	Frühere Messungen (mME)	Literaturangaben
2	$H_2 - D = a$	14	195	40000	1,5476 ± 0,0008	1,5496 ± 0,0008	1,52 ± 0,04	20
		14	235		1,5560 ± 0,0008	1,5517 ± 0,0008	1,53 ± 0,04	41, 22
		11	284		1,5524 ± 0,0005	1,5495 ± 0,0005	1,539 ± 0,0021	6
							1,5519 ± 0,0017	8
					Mittel:	Mittel:		
					1,5520 ± 0,0006	1,5503 ± 0,0005		
					Endergebnis:	1,5503 ± 0,0015		
6	$D_3 - {}^{12}C^{++}$	5	160	25000	42,291 ± 0,003	42,322 ± 0,003	42,36 ± 0,12	20
	$= b$	6	172		42,255 ± 0,005	42,300 ± 0,005	42,19 ± 0,05	15, 22
		2	187		42,274	42,284	42,239 ± 0,021	6
		4	195		42,283 ± 0,004	42,277 ± 0,004		
		7	207		42,341 ± 0,008	42,308 ± 0,008		
		3	231		42,479	42,332		
		6	250		42,407 ± 0,004	42,279 ± 0,004		
		5	268		42,319 ± 0,004	42,234 ± 0,004		
					Mittel:	Mittel:		
					42,331 ± 0,008	42,292 ± 0,004		
					Endergebnis:	42,292 ± 0,012		
16	$^{12}CH_4 - {}^{16}O$	18	127	30000	36,367 ± 0,005		36,01 ± 0,16	20
	$= c$	10	191		36,370 ± 0,005		36,49 ± 0,08	42, 22
		12	222		36,375 ± 0,005		36,381 ± 0,028	6
		14	326		36,373 ± 0,004		36,42 ± 0,09	17
							36,32 ± 0,035	18
					Mittel:		36,478 ± 0,022	9
					36,371 ± 0,003			
					Endergebnis:			
					36,371 ± 0,012			

Tab. 1

wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Messungen können dementsprechend aber auch nicht kleiner angegeben werden.

Im folgenden sollen die Messungen im einzelnen besprochen werden.

$H_2 - D$

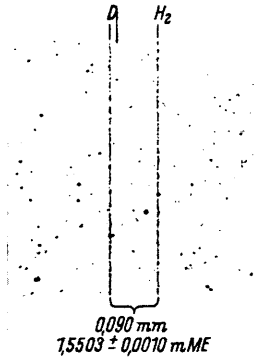
Dieses Dublett (Abb. 2) wurde mit ähnlicher Sorgfalt ausgemessen wie das He-Dublett[2]. Insgesamt 39 Aufnahmen wurden mit bester Auflösung durch verschiedene Einstellung des Magnetstromes an drei verschiedenen Stellen der Platten (ϱ_2-Werte in Spalte 4 der Tab. 1 angegeben) erhalten. Die Linien H^+ und H_2^+ wurden als Dispersionslinien gewählt. Die Übereinstimmung der Teilergebnisse für die drei Magnetfeldeinstellungen, die ohne Magnetfeldkorrektur schlecht ist in Anbetracht der kleinen errechneten wahrscheinlichen Fehler, wird durch die Magnetfeldkorrektur wiederum sehr verbessert. Zu beachten ist auch die Verschiebung, die das Gesamtmittel durch die Korrektur erfährt.

Das Endergebnis 1,5503 ± 0,0015 mME (Sicherheitsfaktor 3 für den wahrscheinlichen Fehler)* liegt höher als die bisherigen Messungen von Aston[20], Bainbridge und Jordan[41] sowie Mattauch und Bönisch[6], von denen die letztere die größte Genauigkeit beanspruchte. Es stimmt dagegen überein

[6] J. Mattauch, Physik. Z. **39**, 892 [1938]; A. Bönisch, Dissert. Wien 1939; S. Flügge u. J. Mattauch, Physik. Z. **44**, 181 [1943].

* In den Abb. 2, 3 und 5 sind zu kleine Fehlerangaben gemacht, maßgeblich sind die Tabellenwerte.

Abb. 2



sierenden Massenspektrometers[9] aber vorerst noch relativ klein war (etwa 2000).

Das jetzige höhere Ergebnis bestätigt Berechnungen derselben Massendifferenz, die aus Messungen von Zerfalls- und Reaktionsenergien bestimmter Reaktionszyklen erhalten werden können. Aus einem Teil dieser Zyklen folgt die Massendifferenz von Neutron und Wasserstoff-Atom n—H (s. [10, 11, 3, 12]), aus anderen die Bindungsenergie des Deuterons $E(D) = n + H - D$ (siehe [10, 13, 3, 12]). Für die erste Größe findet sich etwa der Mittelwert $n - H = 0{,}782 \pm 0{,}002$ MeV $= 0{,}840 \pm 0{,}002$ mME[3, 12]. Für $E(D)$ wurde früher ein Wert von etwa 2,186 MeV angenommen[10, 3, 13], nach neueren Messungen von Bell und Elliot[14] und anderen Autoren findet sich aber der höhere Wert $E(D) = 2{,}228 \pm 0{,}005$ MeV $= 2{,}393 \pm 0{,}005$ mME[3]. Die Kombination beider Größen liefert die Massendifferenz $H_2 - D = E(D) - (n - H) = 1{,}553 \pm 0{,}005$ mME.

Abb. 3

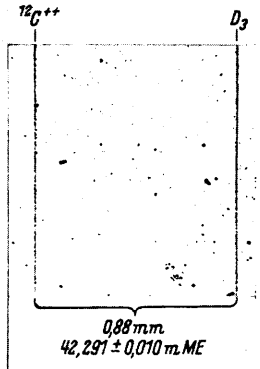
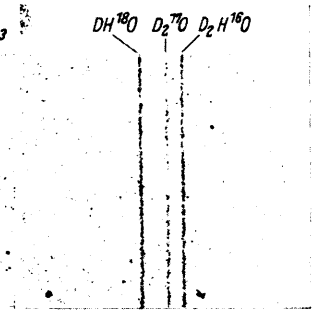


Abb. 7



$D_3 - {}^{12}C^{++}$

Dieses Dublett (Abb. 3) konnte zunächst wegen der erforderlichen längeren Belichtungszeiten (3 min) und wegen Inkonstanzen in den Ablenkfeldern nicht in der Güte aufgenommen werden, wie das bei anderen mit kurzen Belichtungszeiten (1 bis 10 sec) erhältlichen Dubletts der Fall war. Nach Beseitigung dieser Schwierigkeiten wurden jedoch gut intensitätsgleiche Aufnahmen mit hinreichender Auflösung erhalten. Insgesamt 38 Aufnahmen wurden zur Auswertung herangezogen. Als Dispersionslinien dienten die Linien D_2^+ und D_3^+. Die unkorrigierten Ergebnisse (Abb. 4a) zeigen wiederum einen ganz ähnlichen Gang in Abhängigkeit von der Lage des Dubletts auf der Photo-

Abb. 5

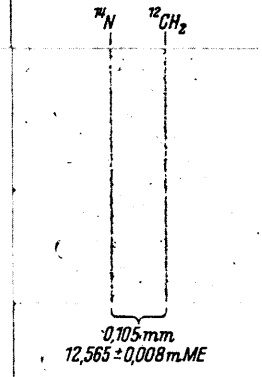


Abb. 8

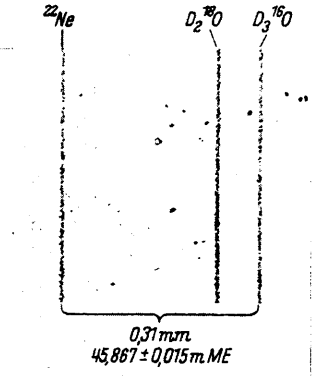


Abb. 6

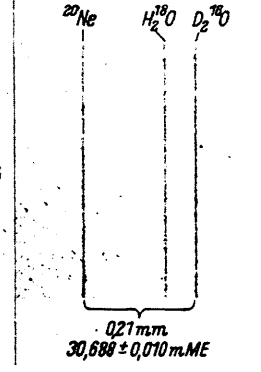
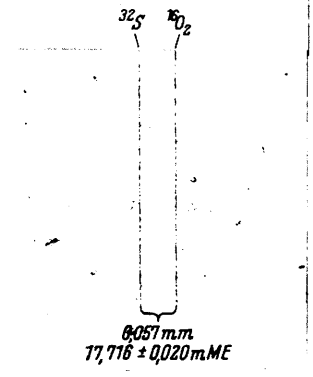


Abb. 9



mit einer neuen Messung von Roberts und Nier[7, 8], die erstmalig massenspektrometrisch ausgeführt wurde, wobei die Auflösung des verwendeten doppelfokus-

[7] T. R. Roberts u. A. O. Nier, Physic. Rev. **77**, 746 A [1950].

[8] T. R. Roberts, Physic. Rev. **81**, 624 [1951].

[9] A. O. Nier u. T. R. Roberts, Physic. Rev. **81**, 507 [1951].

[10] W. E. Stephens, Rev. mod. Physics **19**, 19 [1947].

[11] A. V. Tollestrup, W. A. Fowler, C. C. Lauritsen, Physic. Rev. **78**, 372 [1950].

[12] W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison u. W. A. Fowler, Rev. mod. Physics **22**, 291 [1950].

[13] K. T. Bainbridge, Nat. Res. Council, Nucl. Sci. Series Prelim. Rep. Nr. 1, **1948**.

[14] R. E. Bell u. L. G. Elliot, Physic. Rev. **74**, 1552 [1948].

platte (Spalte 4 in Tab. 1), wie beim He gefunden. Bei der korrigierten Auswertung nach Gl. 1 wird dieser Gang wieder weitgehend beseitigt (Abb. 4b). Spalte 6 enthält als Endergebnis das ungewichtete Mittel der korrigierten Einzelergebnisse, wobei ein Sicherheitsfaktor 3 auf den errechneten wahrscheinlichen Fehler angewandt wurde. Dieses Ergebnis liegt höher als die früheren Messungen von Bainbridge und Jordan[15] und Mattauch und Bönisch[6] (Spalte 7). Bemerkenswert ist, daß aus Kernreaktionsdaten ebenfalls ein höherer Wert für diese Massendifferenz gefolgert werden muß. Wapstra[3] errechnet

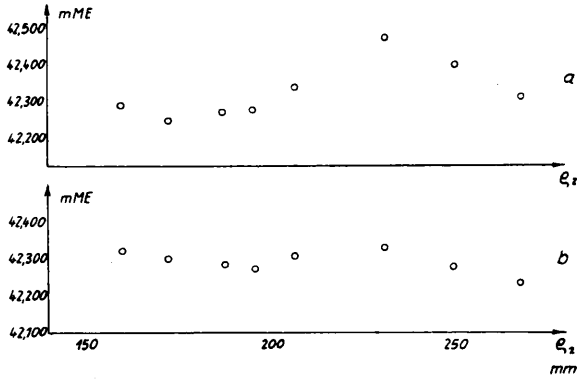


Abb. 4.

auf diesem Wege $D_3 - C^{++} = 42{,}306 \pm 0{,}025$ mME. Hiermit ist die jetzige Messung in bester Übereinstimmung.

$$^{12}CH_4 - {}^{16}O$$

An diesem Dublett sind die zunächst unerklärlichen Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Messungen, die auf die obenerwähnten Fehlermöglichkeiten zurückgehen, zuerst beobachtet und dann auch eingehend untersucht worden[1]. Die jetzige Neumessung bestätigt den von Mattauch und Bönisch[6] erhaltenen Wert (Spalte 7). Als Dispersionslinien wurden die Linien O^+ und OH^+ verwendet. Aus insgesamt 54 Aufnahmen wurden für vier verschiedene Magnetfeldeinstellungen Teilergebnisse erhalten, die miteinander in bester Übereinstimmung stehen. Es zeigte sich, daß die Magnetfeldkorrektur in diesem Falle wegen des kleinen relativen Massenunterschiedes der benutzten Dispersionslinien OH^+ gegenüber den Dublettmassen keine Änderung der Resultate mehr bewirkt. Daraus wird der Schluß gezogen, daß diese Korrektur unterbleiben kann, sobald sich die Dispersionslinien in ihren Massen um weniger als etwa 10% unterscheiden. Der von Nier und Roberts[7,9] für dieses Dublett gefundene Wert liegt beträchtlich höher.

$$^{12}CH_2 - {}^{14}N$$

Insgesamt 56 bei drei verschiedenen Magnetfeldeinstellungen gewonnene Aufnahmen (Abb. 5) zeigen in den drei Teilergebnissen beste Übereinstimmung. Das Endergebnis liegt höher als das vorläufige Resultat des Verfassers[16] aus dem Jahre 1946 und ist in guter Übereinstimmung mit Messungen von Mattauch und Bönisch[6], Asada u. a.[17], Jordan[18,19] sowie Nier und Roberts[9].

$$D_2\,{}^{16}O - {}^{19}FH$$

13 bei einer Magnetfeldeinstellung erhaltene Aufnahmen führen zu einem Ergebnis, mit dem eine frühere Messung des Dubletts $DH^{16}O - {}^{19}F = 18{,}33 \pm 0{,}29$ mME durch Aston[20] unter Berücksichtigung des Dubletts $H_2 - D$ verträglich ist.

$$D_2\,{}^{16}O - {}^{20}Ne$$

Zwei Teilergebnisse von insgesamt 31 Aufnahmen stimmen gut miteinander überein. Mit dem Endergebnis ist eine frühere Messung von Aston[20] verträglich, es stimmt überein mit Messungen von Jordan und Bainbridge[21,22] und Nier und Roberts[9], nicht aber mit der Bestimmung des Dubletts $^{12}CD_4 - {}^{20}Ne = 63{,}816 \pm 0{,}050$ mME durch Mattauch[6] (unter Berücksichtigung von $H_2 - D$ und $CH_4 - O$).

$$D_2\,{}^{16}O - H_2\,{}^{18}O$$

Die aus 13 Aufnahmen (Abb. 6) erhaltenen zwei Teilergebnisse stimmen hinreichend miteinander überein. Zur Herstellung der Aufnahmen wurde die Kanalstrahlentladung mit H_2O-Dampf mit geringer Beimengung eines Neon-D_2O-Dampf-Gemisches betrieben. Frühere Messungen dieses Dubletts liegen

[15] K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. **51**, 384 [1937].
[16] H. Ewald, Z. Naturforschg. **1**, 136 [1946].
[17] T. Asada, T. Okuda, K. Ogata u. S. Yoshimoto, Nature [London] **143**, 797 [1939]; Proc. Physic. Math. Soc. Jap. (3) **22**, 41 [1940].
[18] E. B. Jordan, Physic. Rev. **60**, 710 [1941].
[19] E. B. Jordan, Physic. Rev. **58**, 1009 [1940].
[20] F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **163**, 391 [1937].
[21] E. B. Jordan u. K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **51**, 385 [1937].
[22] M. St. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 245 [1937].

1	2	3	4	5	6	7	8
A	Dublett	n	ϱ_2 mm	Auflösung	$\delta M \pm \delta m$ (mME)	Frühere Messungen (mME)	Literaturangaben
14	$^{12}CH_2 - {}^{14}N$	18	190	30000	12,566 ± 0,004	12,45 ± 0,07	20
		10	235		12,558 ± 0,003	12,74 ± 0,08	42, 22
		28	273		12,565 ± 0,004	12,578 ± 0,021	6
						12,57 ± 0,06	17
					Mittel:	12,560 ± 0,015	19, 18
					(12,564 ± 0,003)	12,522 ± 0,012	16
					12,564 ± 0,010	12,586 ± 0,013	9
20	$D_2{}^{16}O - {}^{19}FH$	13	290	25000	(16,909 ± 0,006)	(16,78 ± 0,29)	20
					16,909 ± 0,015		
20	$D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$	14	232	40000	30,691 ± 0,009	30,83 ± 0,40	20
		17	274		30,685 ± 0,006	30,65 ± 0,10	21, 22
						(30,545 ± 0,052)	6
					Mittel:	30,721 ± 0,039	9
					(30,688 ± 0,005)		
					30,688 ± 0,010		
20	$D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$	7	232	30000	8,305 ± 0,006	(9,47 ± 0,18)	23
		6	295		8,321 ± 0,007	(7,34 ± 0,18)	20
						(8,90)	24
					Mittel:		
					(8,312 ± 0,005)		
					8,312 ± 0,012		
20	$D_2{}^{16}O - {}^{40}A^{++}$	19	300	45000	(41,953 ± 0,004)	41,89 ± 0,20	21, 22
					41,953 ± 0,012	(41,57 ± 0,32)	20
						(41,99 ± 0,22)	21, 22
						(41,830 ± 0,040)	6
						41,967 ± 0,018	+ 9
						(41,968 ± 0,042)	9
20	$H_2{}^{18}O - {}^{20}Ne$	13	231	35000	22,391 ± 0,008		
		9	290		22,391 ± 0,006		
					Mittel:		
					(22,391 ± 0,005)		
					22,391 ± 0,010		

Tab. 2

nicht vor, doch lassen sich Angaben von Mattauch[23, 24] und Aston[20] für das Dublett $H_2{}^{16}O - {}^{18}O$ nach Kombination mit dem Dublett $H_2 - D$ damit vergleichen. Die Messungen beider Autoren weichen stark voneinander ab, der zuletzt von Mattauch angegebene Wert kommt dem jetzigen Resultat noch am nächsten.

$D_2{}^{16}O - {}^{40}A^{++}$

Das aus 19 Aufnahmen bei einer Magnetfeldeinstellung erhaltene Resultat ist mit einer früheren Mes-

[23] J. Mattauch, S.-B. Akad. Wiss. Wien IIa, **145**, 461 [1936]; Physic. Rev. **50**, 617 [1936].
[24] J. Mattauch, Physik. Z. **38**, 951 [1937].

1	2	3	4	5	6	7	8
A	Dublett	n	ϱ_2 mm	Auflösung	$\delta M \pm \delta m$ (mME)	Frühere Messungen (mME)	Literaturangaben
21	$D_2H^{16}O$ — $D_2{}^{17}O$	16	290	25000	(3,634 ± 0,008) 3,634 ± 0,015		
21	$D_2H^{16}O$ — ^{21}Ne	6	290	25000	(37,212 ± 0,009) 37,212 ± 0,020	(37,95 ± 0,20)	21, 22
22	$D_2{}^{16}O$ — ^{22}Ne	14	300	30000	(45,867 ± 0,008) 45,867 ± 0,015		
28	$^{12}C^{16}O$ — ^{28}Si	8	300	15000	(18,015 ± 0,017) 18,015 ± 0,030	17,2 ± 0,6 18,06 ± 0,08	20 30
32	$^{16}O_2$ — ^{32}S	7 7	206 254	35000	17,691 ± 0,009 17,740 ± 0,010 Mittel: (17,716 ± 0,010) 17,716 ± 0,020	17,7 ± 0,3 19,15 ± 0,11 17,63 ± 0,10 17,782 ± 0,025	20 32 31 35
32	$^{16}O_2$ — ^{31}PH	9	330	20000	(8,249 ± 0,018) 8,249 ± 0,030	(8,0 ± 0,5)	20
32 34	^{31}PH — ^{32}S $^{31}PH_3$ — $^{32}SH_2$	9 14	305 320	25000	9,495 ± 0,010 9,510 ± 0,011 Mittel: (9,504 ± 0,008) 9,504 ± 0,020		
34	$^{31}PH_3$ — ^{34}S	14	310	20000	(29,275 ± 0,010) 29,275 + 0,020	(29,54 ± 0,32)	32
36	$H_2{}^{34}S$ — $H^{35}Cl$	8	265	45000	(6,740 ± 0,015) 6,740 ± 0,025		

Tab. 2 (Forts.)

sung von Jordan und Bainbridge[21, 22] verträglich, desgleichen mit zwei Messungen des Dubletts ^{20}Ne — $^{40}A^{++}$ bei Kombination mit dem Dublett D_2O — ^{20}Ne [20, 21, 22]. Eine weitere Messung dieses Dubletts[6] führt jedoch zu einer außerhalb der angegebenen Fehler liegenden Abweichung. Neumessungen beider Dubletts durch Nier und Roberts[9] stehen in Übereinstimmung mit dem jetzigen Ergebnis.

$H_2{}^{18}O$ — ^{20}Ne

Hierzu wurde die Kanalstrahlentladung mit H_2O-Dampf und wenig Neon betrieben (Abb. 6). Das erhaltene Endergebnis stimmt überein mit der Differenz

der Resultate für die Dubletts $D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$ und $D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$.

$D_2H^{16}O - D_2{}^{17}O$, $D_2H^{16}O - {}^{21}Ne$

Der glückliche Zufall will es, daß beim Betrieb der Entladung mit D_2O-Dampf bei der Massenzahl 21 und Belichtungszeiten von etwa 30″ die Linien $D_2H^{16}O$, $D_2{}^{17}O$ und $DH^{18}O$ in etwa gleichen und von Aufnahme zu Aufnahme etwas wechselnden Intensitäten beobachtet werden (Abb. 7). Die sehr verschiedenen Häufigkeiten der Sauerstoffisotope werden also gerade etwa durch entsprechend verschiedene Bildungswahrscheinlichkeiten der drei Ionenarten kompensiert. Bemerkenswert ist das Auftreten des D_2HO-Ions. Solche Ionen mit drei Wasserstoff-Atomen sind auch früher schon beobachtet worden [25–29]. Bei den genannten Belichtungszeiten sind die Linien der Atom-Ionen der schweren Sauerstoff-Isotope selber noch nicht vorhanden. Das Triplett bei der Massenzahl 21 bietet daher ebenso wie ein entsprechendes Dublett bei der Massenzahl 22 willkommene Gelegenheit zum Anschluß dieser Isotope des Sauerstoffs und zugleich der Neon-Isotope 21 und 22. Ausgewertet wurden 16 Aufnahmen des Dubletts $D_2H^{16}O - D_2{}^{17}O$ und 6 Aufnahmen des Dubletts $D_2H^{16}O - {}^{21}Ne$. Messungen, die ^{17}O betreffen, liegen bisher nicht vor, dagegen wurde von Jordan und Bainbridge [21,22] $^{20}NeH - {}^{21}Ne = 7{,}26 \pm 0{,}20$ mME gefunden. Diese Messung ergibt bei Kombination mit dem für $D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$ gefundenen Resultat einen Wert für das Dublett $D_2H^{16}O - {}^{21}Ne$, der außerhalb der angegebenen Fehler von dem hier gefundenen Ergebnis abweicht. Diese frühere Messung paßte auch schlecht zu Bestimmungen der Energietönung des Prozesses $^{20}Ne(d,p)^{21}Ne$ ($Q = 4{,}51 \pm 0{,}07$ MeV)[12]. Mit den neuen Resultaten für $D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$ und $D_2H^{16}O - {}^{21}Ne$ findet sich $Q = 4{,}631 \pm 0{,}025$ MeV (frühere Messung 5,34 MeV), in hinreichender Übereinstimmung mit obigem Wert.

$D_3{}^{16}O - {}^{22}Ne$

Dieses Dublett (Abb. 8) ist leicht zu erhalten, da mit D_2O-Dampf bei der Massenzahl 22 die Linien $D_3{}^{16}O$ und $D_2{}^{18}O$ ebenfalls leicht annähernd intensitätsgleich zu erhalten sind. Für ^{22}Ne liegen bisher nur Messungen der Dubletts $^{10}BH - {}^{22}Ne^{++}$ und $^{11}B - {}^{22}Ne^{++}$ vor [21,22].

$^{12}C\,{}^{16}O - {}^{28}Si$

Acht Aufnahmen etwas geringerer Auflösung ergeben ein Resultat, mit dem eine frühere Messung von Aston [20] verträglich ist, und das übereinstimmt mit einer Neumessung von Duckworth und Preston [30].

$^{16}O_2 - {}^{32}S$

Insgesamt 14 bei zwei verschiedenen Magnetfeldeinstellungen erhaltene Aufnahmen (Abb. 9) ergeben zwei Teilergebnisse, die in Anbetracht der errechneten Fehler etwas zu sehr voneinander abweichen. Eine Kontrollmessung ist daher beabsichtigt. Das erhaltene Endresultat gestattet jedoch die Aussage, daß Übereinstimmung besteht mit einer früheren Messung von Aston [20] und einer kürzlichen Neumessung durch Duckworth, Stanford, Olson und Kegley [31], daß aber eine Messung von Okuda u. Ogata [32], die um etwa 1,4 mME davon abweicht, fehlerhaft ist. Das stimmt zusammen mit dem von Rosenfeld [33] gegebenen Hinweis, daß bei Massendefektberechnungen für die Kerne im Bereich der Massenzahlen 29 bis 34 eine Diskrepanz besteht zwischen solchen Berechnungen, die auf Kernreaktionsdaten und solchen, die auf massenspektrographischen Messungen beruhen. Penfold [34] berechnete kürzlich aus Kernreaktionsfolgen, ausgehend von der Masse des ^{30}Si, die Masse des ^{32}S, und fand, daß das Dublett etwa um 1,1 mME kleiner sein muß, als von den Japanern angegeben. Kürzlich wurde auch das Dublett $^{12}C\,{}^{16}O_2 - {}^{12}C\,{}^{32}S$ von Nier [35] gemessen und in hinreichender Übereinstimmung mit dem jetzigen Ergebnis gefunden. Hingewiesen sei schließlich auch auf die Bestimmung der Masse von ^{32}S durch L. G. Smith mittels eines neuartigen Massensynchrometers [35a].

[25] F. W. Aston, Isotope, S. Hirzel, Leipzig 1923, S. 68.
[26] H. A. Bartons u. J. H. Bartlett, Physic. Rev. **31**, 822 [1928].
[27] H. D. Smyth u. D. W. Mueller, Physic. Rev. **43**, 116 [1933].
[28] M. M. Mann, A. Hustrulid u. J. T. Tate, Physic. Rev. **58**, 340 [1940].
[29] W. C. Price u. T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. **44**, 108 [1948].
[30] H. E. Duckworth u. R. S. Preston, Physic. Rev. **79**, 402 [1950].
[31] H. E. Duckworth, G. S. Stanford, J. M. Olson u. C. L. Kegley, Physic. Rev. **81**, 286 [1951].
[32] T. Okuda u. K. Ogata, Physic. Rev. **60**, 690 [1941].
[33] L. Rosenfeld, Nuclear Forces, Interscience publishers, Inc. New York 1948, S. 499.
[34] A. S. Penfold, Physic. Rev. **80**, 116 [1950].
[35] A. O. Nier, Physic. Rev. **81**, 624 [1951].
[35a] L. G. Smith, Physic. Rev. **81**, 295 [1951].

$O_2 - {}^{31}PH$

Das Kanalstrahlrohr wurde mit O_2 und PH_3 betrieben. Dabei ergaben sich Schwierigkeiten infolge der Instabilität des Phosphins in Gegenwart von O_2. Wurde die Röhre zunächst mit einem der beiden Gase unter den üblichen Bedingungen (5—8 mA Röhrenstrom bei etwa 30 kV) eingebrannt, dann sank der Röhrenstrom beim Zumischen der erforderlichen Menge des anderen Gases auf einen sehr kleinen Wert. Das geschah auch, wenn die Gase erst in der Röhre selber zur Mischung gelangten, indem sie getrennt von der Anoden- bzw. Kathodenseite her in den Entladungsraum eingeführt wurden. Der durch den Kanal und den Spalt erhaltene Ionenstrom sank aber gleichzeitig nur weniger ab. So konnten trotz des geringen Röhrenstromes nach einigem Probieren doch intensitätsgleiche Dubletts bei Belichtungszeiten von 5 bis 20″ erzielt werden. Das aus 9 Aufnahmen erhaltene Resultat ist zu vergleichen mit einer Messung des Dubletts $^{12}C\,{}^{19}F - {}^{31}P$ durch Aston[20], woraus sich unter Verwendung der Dublettwerte von $D_2\,{}^{16}O - {}^{19}FH$, $^{12}CH_4 - {}^{16}O$ und $H_2 - D$ das obige Dublett berechnen läßt. Es wird Übereinstimmung gefunden.

$^{31}PH - {}^{32}S$, $^{31}PH_3 - {}^{32}SH_2$

Diese beiden identischen Dubletts werden aus 9 bzw. 14 Aufnahmen in Übereinstimmung miteinander gefunden. Die Addition des Endresultates zum Wert des vorhergehenden Dubletts ergibt einen weiteren Wert für das Dublett $^{16}O_2 - {}^{32}S = 17{,}753 \pm 0{,}035$ mME in Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Wert.

$^{31}PH_3 - {}^{34}S$

Das für dieses Dublett aus 14 Aufnahmen erhaltene Resultat steht in Übereinstimmung mit einer Messung des Dubletts $^{32}SH_2 - {}^{34}S = 20{,}04 \pm 0{,}32$ mME durch Okuda und Ogata[32] bei Kombination mit dem hier gefundenen Ergebnis für $^{31}PH_3 - {}^{32}SH_2$.

$H_2\,{}^{34}S - H\,{}^{35}Cl$

Hierfür wurden 8 Aufnahmen bester Auflösung erhalten. Messungen des Dubletts $C_3 - H_2\,{}^{34}S$ sind beabsichtigt, da sich daraus zusammen mit möglichst genauen Resultaten für die Dubletts $O_2 - {}^{32}S$ und $H_2\,{}^{32}S - {}^{34}S$ eine Kontrollmöglichkeit für die Richtigkeit der Substandardmassen ergibt.

[36] F. W. Aston, Nature [London] **135**, 541 [1935].
[37] J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg., Tübingen 1949.

^1H	= 1,008141 ± 0,000002	ME
^2D	= 2,014732 ± 0,000004	ME
^{12}C	= 12,003807 ± 0,000011	ME
^1n	= 1,008981 ± 0,000003	ME
^4He	= 4,003860 ± 0,000012	ME
(^{13}C	= 13,007538 ± 0,000014)	ME
^{14}N	= 14,007525 ± 0,000015	ME
^{15}N	= 15,004928 ± 0,000020	ME
^{17}O	= 17,004507 ± 0,000015	ME
^{18}O	= 18,004875 ± 0,000013	ME
^{19}F	= 19,004414 ± 0,000017	ME
^{20}Ne	= 19,998771 ± 0,000012	ME
^{21}Ne	= 21,000393 ± 0,000022	ME
^{22}Ne	= 21,998329 ± 0,000019	ME
^{28}Si	= 27,985792 ± 0,000032	ME
^{31}P	= 30,983622 ± 0,000023	ME
^{32}S	= 31,982272 ± 0,000019	ME
^{34}S	= 33,978770 ± 0,000031	ME
^{40}A	= 39,975022 ± 0,000029	ME

Tab. 3

Zur Berechnung der in Tab. 3 enthaltenen Isotopengewichte wurden zunächst nach dem auf Aston[36, 20] zurückgehenden Verfahren aus den nach ihm benannten Grunddubletts a, b und c (Tab. 1) die Substandardmassen ^1H, ^2D und ^{12}C ermittelt. Infolge der veränderten Werte für die Dubletts a und b folgen für diese Massen erhebliche Veränderungen gegenüber den bisher als richtig angenommenen Zahlen[37], die neuen Werte stehen aber in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den von Wapstra[3] aus Kernumwandlungsdaten erhaltenen Berechnungen ($^1H = 1{,}008144_8 \pm 0{,}000003_8$, $^2D = 2{,}014736_6 \pm 0{,}000006_4$, $^{12}C = 12{,}003808 \pm 0{,}000018$ ME).

Die Neutronenmasse n ergibt sich durch Verwendung der oben angeführten Berechnungen der Massendifferenz n — H und der neuen ^1H-Masse. Zur Berechnung der ^4He-Masse ist die frühere Messung des Dubletts[2] $D_2 - {}^4He$, die inzwischen durch eine Messung von Nier und Roberts[9] bestätigt worden ist, verwendet. Die Masse von ^{13}C wurde in Klammern gesetzt. Zu ihrer Berechnung wurde eine 1946 mitgeteilte Messung[16, 38] des Dubletts $^{12}CH - {}^{13}C = 4{,}410 \pm 0{,}008$ mME verwendet, die damals aber noch in Unkenntnis der bei solchen Messungen möglicherweise vorhandenen Fehlerursachen erhalten

[38] Kernphysik und kosmische Strahlen, herausgegeb. von W. Bothe u. S. Flügge, und zwar H. Ewald, Kernmassen und -häufigkeiten, S. 113. Bd. 13 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat Review). Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden.

wurde. Kernumwandlungsdaten sprechen jedoch für einen erheblich höheren Wert dieses Dubletts (etwa 4,48 mME) [39, 40, 3]. Eine neue Messung ist daher beabsichtigt. Das ebenfalls 1946 gegebene Resultat für das Dublett $^{12}CH_3 - {}^{15}N = 23{,}302 \pm 0{,}015$ mME steht in Übereinstimmung mit neueren Kernreaktionsdaten [40, 3]. Die Massen von ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{28}Si, ^{40}A sind unter Verwendung der neuen Substandardmassen jeweils aus einem der Dublettwerte der Tab. 2 errechnet.

^{18}O und ^{20}Ne folgen durch eine Ausgleichsrechnung aus den Dublettwerten von $D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$, $D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$ und $H_2{}^{18}O - {}^{20}Ne$ und in gleicher Weise ^{31}P und ^{32}S aus den Dubletts $^{16}O_2 - {}^{32}S$, $^{16}O_2 - {}^{31}PH$ und $^{31}PH - {}^{32}S$. Gleichzeitig ergeben sich die folgenden Ausgleichswerte für diese Dubletts:

$$\begin{aligned}
D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne &= 30{,}693 \pm 0{,}009 \text{ mME}\\
D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O &= 8{,}307 \pm 0{,}010 \text{ mME}\\
H_2{}^{18}O - {}^{20}Ne &= 22{,}386 \pm 0{,}009 \text{ mME}\\
{}^{16}O_2 - {}^{32}S &= 17{,}728 \pm 0{,}019 \text{ mME}\\
{}^{16}O_2 - {}^{31}PH &= 8{,}237 \pm 0{,}023 \text{ mME}\\
{}^{31}PH - {}^{32}S &= 9{,}491 \pm 0{,}019 \text{ mME}.
\end{aligned}$$

Die Masse von ^{34}S schließlich folgt aus dem Dublett $^{31}PH_3 - {}^{34}S$ unter Verwendung der neuen Massen von ^1H und ^{31}P.

Zum Schluß sei auf eine neue Kontrollmöglichkeit der Substandardmassen hingewiesen. Diese lassen sich nämlich auch aus den Dubletts $D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$, $D_3{}^{18}O - {}^{12}C_2$ und zwei beliebigen der Dubletts a, b und c berechnen. Das erste Dublett ist hier genau gemessen, das zweite sollte sich nach den jetzigen Erfahrungen mit angereichertem $D_2{}^{18}O$ unschwer erzeugen lassen.

Herrn Professor Mattauch möchte ich für wertvolle Diskussionen an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

[39] H. A. Wapstra, Physica **15**, 380 [1949].
[40] B. B. Kinsey, G. A. Bartholomew u. W. H. Walker, Physic. Rev. **77**, 723 [1950].
[41] K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. **49**, 883 [1936].
[42] E. B. Jordan u. K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **49**, 883 [1936].

Zum Problem der chemischen Zündung thermischer Kernreaktionen

Von Eugen Sänger *

(Z. Naturforschg. **6a**, 302–334 [1951]; eingegangen am 18. April 1951)

Die Zündtemperaturen thermischer Kernreaktionen liegen um 7 bis 10 Zehnerpotenzen höher als jene üblicher chemischer Verbrennungsreaktionen und um 5 bis 8 Größenordnungen über den höchsten chemischen Reaktionstemperaturen.

Im Mittelpunkt konvergierender Verdichtungsstöße in Gasen steigt die Temperatur theoretisch gegen Unendlich.

Neuere Anschauungen über die Natur der Detonation fester und flüssiger Sprengstoffe erlauben es, deren Detonationswellen ebenfalls als Verdichtungsstöße in dem mittels Lumineszenzstrahlung vergasten Sprengstoff aufzufassen, denen die chemische Reaktion erst nachfolgt.

Mit Hilfe derartiger konvergenter Detonationswellen kann man daher die Temperatur eines endlichen Bruchteiles der chemisch reagierenden Sprengstoffmasse bis in die Gegend der thermischen Kernzündtemperaturen steigern.

Die Grenze dieser dynamischen Temperatursteigerung ist durch die Gesamtionisierungs-Temperatur bedingt, und man nähert sich in Gemischen aus Sprengstoffschwaden höchster Gesamtionisierungs-Temperatur mit solchen niedrigster Kernzünd-Temperatur anscheinend kritischen Verhältnissen.

Wir gehen aus von einigen Anschauungen über die Ionisation und Lumineszenz in Flammen [1], von einer darauf begründeten Hypothese über die Verbrennung von Nitroglyzerinpulvern [2] und von der Theorie starker sphärischer und zylindrischer Verdichtungsstöße in der Nähe des Kugelmittelpunktes bzw. der Zylinderachse [3].

Die Modellvorstellung der Pulververbrennungs-Hypothese übertragen wir auf die Detonation beliebiger fester oder flüssiger, auch nichtklassischer Sprengstoffe in der Weise, daß wir annehmen, beim Durchgang der Detonationsfront durch den Sprengstoff würde dieser durch die intensive Lumineszenz

* Courcelle-sur-Yvette (S. & O.), Frankreich.

[1] E. Sänger, I. Bredt u. P. Goercke; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 949 [1950]; Z. angew. Math. Physik **I/3**, 209 [1950] Zürich; Nat. Advisory Committee Aeronaut., Rep. Technical Memorandum 1305, Washington 1950; E. Sänger, Z. Brennstoffchemie, H. 1–4, Essen 1951.

[2] E. Sänger, Z. Naturforschg. **5a**, 467 [1950] Z. Physik. Chem., im Erscheinen [1951].

[3] G. Guderley, Luftfahrtforschg. **19**, 302 [1942].

wurde. Kernumwandlungsdaten sprechen jedoch für einen erheblich höheren Wert dieses Dubletts (etwa 4,48 mME) [39, 40, 3]. Eine neue Messung ist daher beabsichtigt. Das ebenfalls 1946 gegebene Resultat für das Dublett $^{12}CH_3 - {}^{15}N = 23{,}302 \pm 0{,}015$ mME steht in Übereinstimmung mit neueren Kernreaktionsdaten [40, 3]. Die Massen von ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{28}Si, ^{40}A sind unter Verwendung der neuen Substandardmassen jeweils aus einem der Dublettwerte der Tab. 2 errechnet.

^{18}O und ^{20}Ne folgen durch eine Ausgleichsrechnung aus den Dublettwerten von $D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne$, $D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$ und $H_2{}^{18}O - {}^{20}Ne$ und in gleicher Weise ^{31}P und ^{32}S aus den Dubletts $^{16}O_2 - {}^{32}S$, $^{16}O_2 - {}^{31}PH$ und $^{31}PH - {}^{32}S$. Gleichzeitig ergeben sich die folgenden Ausgleichswerte für diese Dubletts:

$$\begin{aligned}
D_2{}^{16}O - {}^{20}Ne &= 30{,}693 \pm 0{,}009 \text{ mME}\\
D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O &= 8{,}307 \pm 0{,}010 \text{ mME}\\
H_2{}^{18}O - {}^{20}Ne &= 22{,}386 \pm 0{,}009 \text{ mME}\\
{}^{16}O_2 - {}^{32}S &= 17{,}728 \pm 0{,}019 \text{ mME}\\
{}^{16}O_2 - {}^{31}PH &= 8{,}237 \pm 0{,}023 \text{ mME}\\
{}^{31}PH - {}^{32}S &= 9{,}491 \pm 0{,}019 \text{ mME}.
\end{aligned}$$

Die Masse von ^{34}S schließlich folgt aus dem Dublett $^{31}PH_3 - {}^{34}S$ unter Verwendung der neuen Massen von ^1H und ^{31}P.

Zum Schluß sei auf eine neue Kontrollmöglichkeit der Substandardmassen hingewiesen. Diese lassen sich nämlich auch aus den Dubletts $D_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$, $D_3{}^{18}O - {}^{12}C_2$ und zwei beliebigen der Dubletts a, b und c berechnen. Das erste Dublett ist hier genau gemessen, das zweite sollte sich nach den jetzigen Erfahrungen mit angereichertem $D_2{}^{18}O$ unschwer erzeugen lassen.

Herrn Professor Mattauch möchte ich für wertvolle Diskussionen an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

[39] H. A. Wapstra, Physica **15**, 380 [1949].

[40] B. B. Kinsey, G. A. Bartholomew u. W. H. Walker, Physic. Rev. **77**, 723 [1950].

[41] K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. **49**, 883 [1936].

[42] E. B. Jordan u. K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **49**, 883 [1936].

Zum Problem der chemischen Zündung thermischer Kernreaktionen

Von Eugen Sänger *

(Z. Naturforschg. **6a**, 302–334 [1951]; eingegangen am 18. April 1951)

Die Zündtemperaturen thermischer Kernreaktionen liegen um 7 bis 10 Zehnerpotenzen höher als jene üblicher chemischer Verbrennungsreaktionen und um 5 bis 8 Größenordnungen über den höchsten chemischen Reaktionstemperaturen.

Im Mittelpunkt konvergierender Verdichtungsstöße in Gasen steigt die Temperatur theoretisch gegen Unendlich.

Neuere Anschauungen über die Natur der Detonation fester und flüssiger Sprengstoffe erlauben es, deren Detonationswellen ebenfalls als Verdichtungsstöße in dem mittels Lumineszenzstrahlung vergasten Sprengstoff aufzufassen, denen die chemische Reaktion erst nachfolgt.

Mit Hilfe derartiger konvergenter Detonationswellen kann man daher die Temperatur eines endlichen Bruchteiles der chemisch reagierenden Sprengstoffmasse bis in die Gegend der thermischen Kernzündtemperaturen steigern.

Die Grenze dieser dynamischen Temperatursteigerung ist durch die Gesamtionisierungs-Temperatur bedingt, und man nähert sich in Gemischen aus Sprengstoffschwaden höchster Gesamtionisierungs-Temperatur mit solchen niedrigster Kernzünd-Temperatur anscheinend kritischen Verhältnissen.

Wir gehen aus von einigen Anschauungen über die Ionisation und Lumineszenz in Flammen [1], von einer darauf begründeten Hypothese über die Verbrennung von Nitroglyzerinpulvern [2] und von der Theorie starker sphärischer und zylindrischer Verdichtungsstöße in der Nähe des Kugelmittelpunktes bzw. der Zylinderachse [3].

Die Modellvorstellung der Pulververbrennungs-Hypothese übertragen wir auf die Detonation beliebiger fester oder flüssiger, auch nichtklassischer Sprengstoffe in der Weise, daß wir annehmen, beim Durchgang der Detonationsfront durch den Sprengstoff würde dieser durch die intensive Lumineszenz

* Courcelle-sur-Yvette (S. & O.), Frankreich.

[1] E. Sänger, I. Bredt u. P. Goercke; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 949 [1950]; Z. angew. Math. Physik **I/3**, 209 [1950] Zürich; Nat. Advisory Committee Aeronaut., Rep. Technical Memorandum 1305, Washington 1950; E. Sänger, Z. Brennstoffchemie, H. 1—4, Essen 1951.

[2] E. Sänger, Z. Naturforschg. **5a**, 467 [1950] Z. Physik. Chem., im Erscheinen [1951].

[3] G. Guderley, Luftfahrtforschg. **19**, 302 [1942].

der hinter der Stoßfront liegenden Reaktionszone zunächst geschmolzen, verdampft und aufbereitet zu einem reaktionsfähigen Gasgemisch.

Dieses Frischgasgemisch werde weiterhin durch einen starken, zunächst ebenen Verdichtungsstoß, der erfahrungsgemäß mit Geschwindigkeiten von größenordnungsmäßig 10^4 m/sec läuft, in bekannter Weise nichtisentropisch verdichtet und hoch erhitzt, so daß unmittelbar nach dem Stoß das reaktionsfähige Gemisch zündet und wegen der hohen Temperaturen und idealen Mischung sehr rasch ausbrennt.

In zeitlicher Reihenfolge sind also die von einem Sprengstoffteilchen erlebten Phasen der Detonation: Verdampfung und Aufbereitung, Verdichtungsstoß, Verbrennung.

Einige sehr grobe Zahlenabschätzungen mögen dieses Bild verdeutlichen:

Bei einem spezifischen Gewicht des Sprengstoffes von $\gamma_1 = 1600$ kg/m³ und einer Temperatur der aufbereiteten, aber noch nicht gezündeten Verdampfungsprodukte von $T_1 \sim 400° K$ beim Molekulargewicht $M_1 \sim 20$ beträgt der Anfangsdruck des Frischgases zwischen der festen Sprengstoffoberfläche und dem Verdichtungsstoß etwa

$$p_1 \sim \gamma_1 R T_1/M_1 = 2{,}7 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^2 = 2700 \text{ at}.$$

Dieses Frischgas mit den Zustandsgrößen p_1, ϱ_1, T_1, M_1 und der Schallgeschwindigkeit $a_1 \sim 460$ m/sec denken wir uns mit der Geschwindigkeit $w_1 \sim 10\,000$ m/sec, also der Strömungsmachzahl $w_1/a_1 \sim 22$ gegen die Front des Verdichtungsstoßes strömen.

In den bekannten Beziehungen des ebenen Verdichtungsstoßes für die Druck- und Temperatursteigerung

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{2\varkappa}{\varkappa + 1}(w_1^2/a_1^2 - 1)\,,$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{2\varkappa}{\varkappa + 1}(w_1^2/a_1^2 - 1)\,\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1}\left(1 + \frac{1}{\varkappa\, w_1^2/a_1^2}\right)$$

wird man für $\varkappa$ den Wert einatomiger Gase, $\varkappa = 1{,}67$, benützen müssen, einerseits weil die Moleküle weitgehend dissoziiert werden könnten, jedenfalls aber, weil die Trägheiten der inneren Freiheitsgrade während des sehr kurzen eigentlichen Stoßvorganges nur eine Einstellung der Translationen erlauben, also auch die spezifischen Wärmen bis zu beliebig hohen Temperaturen zunächst konstant bleiben.

Man erhält unter dieser Annahme beispielsweise $p_2/p_1 = 605$, d. h. $p_2 \sim 1{,}63 \cdot 10^6$ at und $T_2/T_1 = 153$, d. h. $T_2 \sim 61\,000° K$, als sehr kurzzeitige reine Translationsdrücke und -temperaturen vor der Einstellung des allgemeinen Gleichgewichtes bzw. der chemischen Reaktion.

Die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Gasmoleküle im Verdichtungsstoß beträgt daher etwa $c_{m\,2} = \sqrt{3\,g\,R T_2/M_1} = 8800$ m/sec, d. h. die Ionisation kann sich auf einen merkbaren Anteil der Gesamtmoleküle erstrecken, und an der Lumineszenz könnte schon die Mehrzahl aller anwesenden Atome und Moleküle teilnehmen, wenn die Zeit des Durchgangs des Verdichtungsstoßes ausreichen würde.

Man erkennt auch, daß durch noch höhere Detonationsgeschwindigkeiten und niedrigere Frischgasmachzahlen — was beides durchaus im Bereich technischer Möglichkeiten zu liegen scheint — noch wesentlich höhere Detonationstemperaturen denkbar sind.

Wenn der bisher betrachtete ebene Verdichtungsstoß als Zylinder- oder Kugelstoß gegen eine Achse bzw. einen Kugelmittelpunkt konvergiert, dann steigen die Drücke nach Guderley mit dem reziproken Abstand r vom Konvergenzzentrum wie $r^{-0.396}$ bzw. $r^{-0.792}$ an, solange sich die Materie wie ein normales Gas verhält.

Gleichzeitig strebt die Geschwindigkeit w_1 des Verdichtungsstoßes mit $r \to 0$ nach Unendlich und damit auch die Temperatur T_2, so daß die Dichte des Gases endlich bleibt und jene der dichtestmöglichen Atompackung nicht zu überschreiten braucht.

Diese konvergenten Verdichtungsstöße bilden die physikalische Grundlage der bekannten ballistischen Hohlladungen.

Die Energie der Gesamtionisation eines Atoms beträgt bekanntlich näherungsweise $E \sim 2{,}18 \cdot 10^{-11} Z^2$ erg, wenn Z die Kernladungszahl ist; die Stoßenergie thermisch bewegter Teilchen muß, wegen der Impulserhaltung, im Mittel doppelt so hoch sein, um die Reaktion mit der Energieschwelle E tatsächlich auszulösen. Die Temperatur T_2 der Gesamtionisation beträgt daher $T_2 \sim 4E/3k$, wenn k die Boltzmann-Konstante ist, also $T_2 \sim 2{,}11 \cdot 10^5 Z^2$, liegt daher zwischen $2{,}11 \cdot 10^5$ ° K und $1{,}94 \cdot 10^9$ ° K für alle bekannten Atome.

Die zugehörigen mittleren Stoßgeschwindigkeiten betragen $w_2 = \sqrt{4E/M\,m}$, worin M die Massenzahl des Atoms und $m = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g die Atommasseneinheit sind. Die Stoßgeschwindigkeit $w_2 = 7{,}23 \cdot 10^4 \sqrt{Z^2/M}$ in m/sec hängt daher von der Kernladungs- und Massenzahl des Atoms ab, in den Extremfällen des ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (mit $\sqrt{Z^2/M} = 0{,}578$) und des ${}^{238}_{92}U$ (mit $\sqrt{Z^2/M} = 5{,}97$) sind die Zahlenwerte $w_2 = 4{,}18 \cdot 10^4$

bzw. $4{,}32 \cdot 10^5$ m/sec, sie liegen daher für alle nur denkbaren Bestandteile des Sprengstoffes recht enge beieinander.

Diese Gesamtionisation wird beim konvergenten Detonationsstoß insofern eine kritische Rolle spielen, als beim Überschreiten der genannten Temperaturen und Atomgeschwindigkeiten mit Annäherung der Stoßfront an das Konvergenzzentrum bald nurmehr Atomkerne und Elektronen vorliegen, also die Partikeldurchmesser von 10^{-8} cm auf 10^{-12} cm sinken und die mittleren freien Weglängen der Partikel entsprechend um etwa acht Zehnerpotenzen anwachsen und damit wesentlich größer werden als die bisherige Dicke des Verdichtungsstoßes von wenigen atomaren freien Weglängen.

Der Verdichtungsstoß wird sich auflösen und eine weitere, dynamische Temperatursteigerung wird nicht möglich sein.

Immerhin nähert sich auch der bisher beschriebene Zustand der Materie schon jenem im Innern normaler Sterne, insbesondere geht die genannte Grenztemperatur von $T_2 = 1{,}94 \cdot 10^9\,^\circ$ K für schwere Atome über die geschätzten Temperaturen des Sterninnern von etwa $2 \cdot 10^7\,^\circ$ K sogar wesentlich hinaus.

Es erhebt sich damit die Frage, ob die Atomstoßgeschwindigkeiten von der Größenordnung 10^5 m/sec, die zur Gesamtionisation der Atome genügen und die offenbar auch im Zentrum eines sphärischen Detonationsstoßes nicht wesentlich überschritten werden können, zur Zündung von Kernreaktionen ausreichen.

Gegenüber den Geschwindigkeiten der Uranspaltstücke von $\sim 10^7$ m/sec, die für ähnliche Zwecke in Aussicht genommen sind, erscheint dies zunächst unwahrscheinlich.

Die individuellen Zündtemperaturen thermischer Kernreaktionen findet man ungefähr aus der Arbeit $A = Z_1 Z_2 e^2/(r_1 + r_2)$ die notwendig ist, um die beiden Kerne mit den Kernladungszahlen Z_1 und Z_2 und den Kernradien r_1 und r_2 entgegen der Coulombschen Abstoßung $Z_1 Z_2 e^2/(r_1 + r_2)^2$ ihrer Ladungen $Z_1 e$ und $Z_2 e$ bis zur Berührung, also auf etwa $(r_1 + r_2) \sim 10^{-12}$ cm Mittelpunktsabstand einander anzunähern. Diese Arbeit wird am kleinsten bei der Annäherung von Kernen der Ladung 1 und am größten bei solchen der Ladung 96 und liegt damit zwischen $A_{1,1} \sim 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ erg und $A_{96,96} \sim 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ erg, damit liegen die Zündtemperaturen jeder möglichen Kernstoßkombination zwischen $T = 4A/3k \sim 2{,}24 \cdot 10^9\,^\circ$ K und $2{,}06 \cdot 10^{13}\,^\circ$ K, womit natürlich nicht gesagt ist, daß jede ausreichend energiereiche Stoßkombination auch wirklich zu einer Reaktion führen muß.

Bei Reaktionsstößen zwischen verschieden schweren Partikeln, wo der Wuchtverlust des leichteren Partikels relativ größer wird, kann die Temperatur im Grenzfall bis zur Hälfte niedriger, also $T = 2A/3k$ werden.

Dieser Wuchtverlust ΔE eines mit der Geschwindigkeit w und der Massenzahl M_1 plastisch gegen ein ruhend gedachtes Partikel der Massenzahl M_2 stoßenden Teilchens ist nach den klassischen Gesetzen des plastischen Stoßes

$$\Delta E / \frac{M_1 m w^2}{2} = \frac{1}{1 + M_1/M_2}.$$

Mit $\Delta E = A$ folgt

$$w = e \sqrt{\frac{2(1 + M_1/M_2) Z_1 Z_2}{(r_1 + r_2) M_1 m}}$$

als Abhängigkeit der zur Kernreaktion erforderlichen Partikelgeschwindigkeit von den Kernladungszahlen, Kernmassenzahlen und Kernradien der Stoßpartner.

Die erforderlichen w werden kleiner mit Z/M_1, also am kleinsten beim Stoß zweier Tritiumkerne ${}^3_1\mathrm{H}$, nämlich $w \sim 4{,}3 \cdot 10^6$ m/sec, und steigen beim Stoß eines Protons ${}^1_1\mathrm{H}$ gegen einen schweren Kern der Ladung 96 bis auf das $\sqrt{96 \cdot 3/2} \sim$ 12-fache, also $w \sim 5{,}1 \cdot 10^7$ m/sec. Alle andern Stoßkombinationen verschiedener Partikelarten müssen offenbar innerhalb dieses relativ engen Geschwindigkeitsbereiches liegen.

Die besonders günstige, aber auch besonders seltene Stoßkonstellation zweier gegeneinanderlaufender Tritiumkerne würde zu dem noch etwas kleineren $w = \sqrt{A/2Mm} \sim 1{,}5 \cdot 10^6$ m/sec führen.

Wenn in dem Feuergasgemisch sehr schwere Teilchen neben sehr leichten enthalten sind, dann werden nach den bisherigen Überlegungen Reaktionen zwischen diesen stark ungleichen Teilchen sehr unwahrscheinlich, ihre gegenseitigen Stöße werden daher elastisch bleiben, und nach den klassischen Gesetzen des elastischen Stoßes nehmen die leichten Teilchen praktisch die Energien der schweren an, d. h. die leichten Teilchen werden durch eine katalytische Mitwirkung der schweren untereinander reaktionsfähiger.

Nach diesen sehr überschlägigen Betrachtungen stehen also den höchst vorstellbaren, durch chemische Prozesse erzeugten, thermischen Atomgeschwindigkeiten von $4{,}32 \cdot 10^5$ m/sec kleinstmögliche Kernreaktions-Stoßgeschwindigkeiten von $15 \cdot 10^5$ m/sec gegenüber.

Die Spanne erscheint gegenüber der Unsicherheit vieler Zahlenannahmen so gering, daß die grundsätzliche Möglichkeit chemischer Zündung thermischer Kernreaktionen nicht völlig von der Hand zu weisen ist.

Absorptionsuntersuchungen an der sichtbaren Bande des Bromdampfes[1]

Von GUSTAV KORTÜM und WERNER LUCK

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 6 a, 305—312 [1951]; eingegangen am 23. April 1951)

Die Extinktionskoeffizienten der sichtbaren Bromdampfbande sind druckabhängig. Die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren waren jedoch recht widerspruchsvoll und unterschieden sich selbst im Vorzeichen der beobachteten Druckabhängigkeit. Bei Messungen in einem größeren Druck- und Schichtdickenbereich finden wir sowohl mit dem Druck zunehmende und abnehmende, als auch konstante Werte der scheinbaren Extinktionskoeffizienten. Die bisher bekannten Messungen können so zwanglos geordnet werden. Es liegt hier ein charakteristisches Beispiel vor für das Ungültigwerden der Absorptionsgesetze in einem Bandenspektrum mit Linienstruktur. Die älteren Deutungsversuche dieser druckabhängigen Absorptionserscheinungen, einschließlich der von Kortüm und Müller[2,3] kürzlich vermuteten Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit, sind durch Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien zu ersetzen. Es können so mit einfachen apparativen Hilfsmitteln Kenntnisse über die Feinstruktur des Spektrums und über die Größe der molekularen Wirkungsdurchmesser gewonnen werden.

Die verschiedenen Messungen der Druckabhängigkeit der Lichtabsorption von Halogendämpfen waren kürzlich von Kortüm und Müller[2,3] durch Messungen an reinem Bromdampf und durch eine ausführliche Untersuchung der Beeinflussung der Bromabsorption durch nichtabsorbierende Fremdgase erweitert worden. Die Deutung dieser Ergebnisse machte insofern Schwierigkeiten, als einerseits die in dem untersuchten Druckbereich gefundene Gültigkeit der Lambert-Beerschen Gesetze und andererseits die beobachtete Zunahme der Absorption bei Zusatz nicht absorbierender Fremdgase schwer vereinbar erschienen. Bei der erneuten Diskussion dieser Ergebnisse war uns aufgefallen, daß die Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien für eine Deutung dieser Beobachtungen geeignet schienen. Das von Elsasser[4] angegebene Integral für diese Gesamtabsorption wurde für diesen Zweck auf graphischem und numerischem Wege ausgewertet[5]. Zur genauen Prüfung dieser Hypothese mit Hilfe der in I zusammengestellten theoretischen Überlegungen waren die im folgenden beschriebenen Erweiterungen der Absorptionsuntersuchungen an Bromdampf erforderlich.

Experimentelles

Die Absorption des Bromdampfes wurde im Bereich der grünen Hg-Linien 5461 Å untersucht, wie das auch z. Tl. die bisherigen Autoren durchgeführt haben. Benutzt wurde hierzu eine lichtelektrische Zweizellen-Substitutionsmethode, wie sie in ganz ähnlicher Weise in dem früher beschriebenen Photometer verwendet wurde[6]. Abb. 1 zeigt die Skizze der Anordnung.

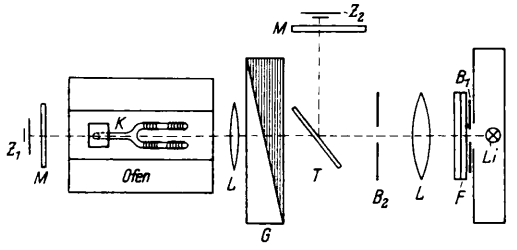


Abb. 1. Meßanordnung. Li: Lichtquelle, B_1, B_2: Blenden, L: Linsen, T: Teilscheibe, G: Graukeil, K: Meßküvette, M: Grauscheiben, Z_1: Meßzelle, Z_2: Vergleichszelle, F: Filter.

Als Lichtquelle (Li) wurde eine Heraeus-Niederdruck-Hg-Lampe verwendet, die mittels einer Batterie betrieben wurde. Die grüne Hg-Linie wurde mit Schott-Filtern (F) der Nr. BG 20, OG 1 und BG 18 isoliert. Wie wiederholt bemerkt wurde[7,8], können schon relativ kleine Mengen falschen Lichtes die Ergebnisse von Absorptionsuntersuchungen stark fälschen. Unter falschem Licht sind

[1] Vgl. kurze Mitt.: G. Kortüm u. W. Luck, Naturwiss. **38**, 100 [1951].

[2] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 439 [1946].

[3] G. Kortüm u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 637 [1946].

[4] W. M. Elsasser, Physic. Rev. **54**, 126 [1938].

[5] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 191 [1951], im folgenden als I zitiert.

[6] G. Kortüm, Die chem. Technik **15**, 167 [1942].

[7] Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde **55**, 336 [1935].

[8] G. Kortüm, Kolorimetrie u. Spektralphotometrie, Springer 1948.

hier die bei der Monochromatisierung infolge experimenteller Unzulänglichkeiten übrig bleibenden Restintensitäten anderer Wellenlängen gemeint. Es wurde deshalb der Einfluß des falschen Lichtes in unserer Anordnung gesondert bestimmt. Mit einer Einzellenmethode und einer spektralen Zerlegung des Lichtes durch einen großen Drei-Prismen-Spektrographen der Firma Steinheil wurde festgestellt, daß bei Messungen einer Extinktion von 0,1 bei Bromdampf auf Grund der Wirkung des falschen Lichtes eine Abweichung vom Lambertschen Gesetz (L.G.) um 3‰ entstehen kann, während bei einer Bromextinktion von 1 der Fehler nur 1,5‰ betragen kann.

Von der Intensität der so ausgesonderten grünen Hg-Linie werden in der Anordnung der Abb. 1 etwa 10% durch die Teilscheibe (T) auf die Vergleichs-Sperrschichtzelle (Z_2) reflektiert. Von der Restintensität werden vom Graukeil (G) auch etwa 10% auf die Meßzelle (Z_1) durchgelassen. Mit der im Strahlengang befindlichen leeren Meßküvette (K) werden vor Beginn der Messung die Ströme der beiden Photozellen nach der Schaltung der

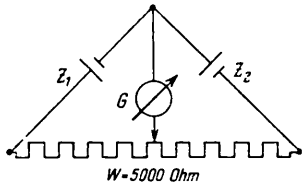


Abb. 2. Schaltskizze. G: Galvanometer, W: Widerstand.

Abb. 2 auf Null kompensiert. Nach Freigabe der zu messenden Brommenge (durch Zertrümmern von Vorratsgläschen oder durch Auftauen einer eingefrorenen Brommenge) wird der Keil (G) so weit nachgestellt, daß diese Nullkompensation wieder erreicht wird. Auf diese Weise werden Intensitätsschwankungen der Lampe weitgehend kompensiert. Bei kurzdauernden Messungen beträgt die Reproduzierbarkeit der Extinktionsmessungen etwa 1‰. Bei sorgfältigem Experimentieren hat sich diese Anordnung gut bewährt, es konnten selbst die mehrere Stunden dauernden Messungen mit Fremdgasmischungen noch gut reproduzierbar durchgeführt werden.

Von dem aus zwei Teilen bestehenden Glasgraukeil ist ein Teil aus homogenem Grauglas hergestellt, das einen weitgehend spektralunabhängigen Extinktionskoeffizienten hat. Für den Keil gilt daher das L.G. (vgl. I); bei einer linearen Verschiebung in Richtung der langen Keilbasis wird die Extinktion linear geändert. Trotzdem wurde der Keil noch sorgfältig geeicht, da ein zuerst benutzter, für das UV hergestellter Quarz-Platin-Graukeil im Sichtbaren Abweichungen von der Linearität zeigte. Die Linearität des Glaskeiles konnte durch Messungen von konstanten Extinktionen bei verschiedenen Keilanfangsstellungen bestätigt werden. Es wurden hierzu Extinktionen eines rotierenden Sektors, eines Trübglases und von Azorubinlösungen herangezogen. Die Absolutextinktion des Keiles wurde in einer Einzellenanordnung bestimmt. Der Logarithmus des Galvanometerausschlages, gegen die Keilverschiebung graphisch aufgetragen, ergab eine Gerade. Da die Linearität des Keiles schon geprüft war, beweist dies die lineare Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtintensität innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit. Aus dem Anstieg der Geraden konnte so die Absolutextinktion des Keiles bei 5461 Å zu 0,075/cm bestimmt werden. Der vom Keil erfaßte Extinktionsbereich von 0,75 kann bei Reihenmessungen (durch Zugabe mehrerer Substanzmengen nacheinander) auf etwa das Doppelte erweitert werden. Hierzu werden nach einer Einzelmessung die Grauscheiben (M) so variiert, daß die Anfangsstellung des Keiles erneut eingestellt werden muß.

Die Quarzküvetten wurden von der Firma Heraeus angefertigt. Nach Mitteilung der Firma sind die Fehler der Planparallelität der Abschlußplatten kleiner als $^1/_{100}$ mm. An diese Küvetten wurde mit einem Übergangsstück noch eine Vorrichtung aus Jenaer Glas zur Zertrümmerung der Vorratsgläschen angeblasen. Die Abb. 3

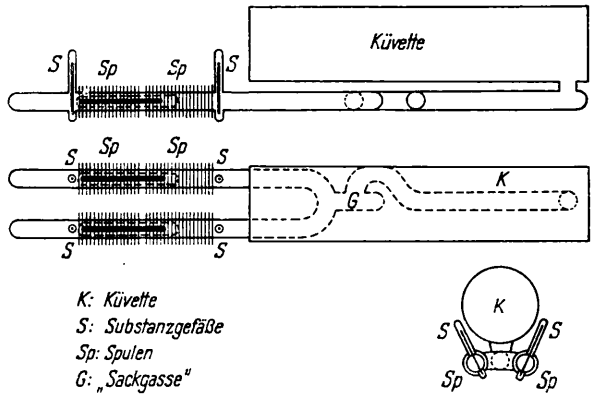


Abb. 3. Anordnung der Vierfach-Küvette. K: Küvette, S: Substanzgefäße, Sp: Spulen, G: „Sackgasse".

zeigt die Anordnung dieser „Vierfach"-Küvette, mit der vier verschiedene Substanzmengen kurz nacheinander gemessen werden können.* Die Brommengen wurden hierzu in Schmelzpunktsröhrchen eingeschmolzen und abgewogen. Die Röhrchen wurden vorher gut gereinigt, über einer Flamme getrocknet und über $CaCl_2$ aufbewahrt. Durch Leerversuche überzeugten wir uns, daß die Abschmelzmethodik einwandfrei war. Kleine Brommengen wurden mit einer Mikrowaage (Empfindlichkeit 10^{-2} mg/Skalent.) eingewogen. Als Nachteil dieser Methodik mußten wir in Kauf nehmen, daß in den abgeschmolzenen Röhrchen über dem flüssigen Brom nicht nur Bromdampf, sondern auch etwas Luft war. Der Gesamtgasraum war bei jedem Gläschen etwa 0,01 cm³, gegenüber einem Küvettenvolumen von 100 bis 200 cm³, so daß nach den bisherigen Kenntnissen des Fremdgaseffektes hierdurch keine Störungen zu erwarten waren. Die mit einer Schichtdicke von ≈ 30 cm durchgeführten Messungen an reinem Bromdampf waren auch in Übereinstimmung mit den nach einer anderen Methodik durchgeführten Messungen von Kortüm und Müller[2]. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sämtliche Küvettenteile auf konstanter Temperatur in einem Rohrofen gehalten werden konnten.

* Herrn Glasbläsermeister A. Höhnl danken wir für die sorgfältige Durchführung der Glasbläserarbeiten.

Die einzelnen Brommengen wurden durch elektromagnetische Zertrümmerung der Vorratsgläschen ohne Berührung der Küvette zugegeben. Eine eingeschmolzene „Sackgasse" verhinderte das Eindringen der Glassplitter in den Lichtweg. Die Küvetten wurden vor jeder Messung mit rauch. Salpetersäure gereinigt, dann mit konz. Ammoniak und dest. Wasser sorgfältig gespült, mit einer dreistufigen Öldiffusionspumpe unter gleichzeitigem Ausheizen mit einer Bunsenflamme evakuiert und abgeschmolzen. Die bei Vorversuchen benutzten, mit bromiertem Paraffin gefetteten Schliffabschlüsse waren nicht zuverlässig genug. Auch ein Fetten mit Siliconefett ist für quantitative Bestimmungen nicht geeignet. Dieses nimmt durch Adsorption etwas Bromdampf auf, außerdem überzogen sich im Laufe der Zeit die ganzen Quarz- und Glasoberflächen mit einer nur schwer zu entfernenden Siliconehaut.

Die Schichtdicken der benutzten Küvetten wurden optisch in der Zweizellenanordnung bestimmt. Es wurde hierzu zunächst eine Küvette, deren Schichtdicke mechanisch leicht bestimmt werden konnte, erst mit reinem H_2O und dann bei 4358 Å mit Lösungen von $K_3Fe(CN)_6$ und zur Kontrolle noch bei 5461 Å mit Azorubin-Lösungen durchgemessen. Ebenso wurden die Extinktionen dieser Lösungen in unseren Meßküvetten bestimmt, woraus die Schichtdicken berechnet werden konnten. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes (B.G.) bei diesen Lösungen war von Kortüm in diesem Wellenlängenbereich schon früher bestätigt worden[9,10]. Die scheinbaren Extinktionskoeffizienten wurden bei Temperaturen von 130° C gemessen. Die Küvetten waren hierbei in einem Rohrofen fest montiert, dessen Enden mit Quarzplatten verschlossen waren. Die Temperatur wurde mit einem Nickel/Chromnickel-Thermoelement bestimmt, nachdem zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes mindestens 8 Stdn. gewartet worden war. Das gelegentlich beobachtete thermische Leuchten des Bromdampfes[11] stört hier nicht. Erst bei 700° C konnten wir in Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben dieses Leuchten schwach mit dem Auge erkennen.

Für die Messungen wurde käufliches Brom mit Garantieschein der Firma Merck benutzt. Zur Kontrolle haben wir unter sorgfältigen Bedingungen selbst reines Brom hergestellt**. Absorptionsbeobachtungen mit diesem waren in guter Übereinstimmung mit dem Merck-Präparat.

Meßergebnisse

Da einige Autoren auch im Bandengebiet des Bromdampfes das L.G. bestätigt fanden, haben wir zunächst mit einer möglichst empfindlichen Methode dieses Gesetz geprüft. Es galt zu entscheiden, ob die Linienstruktur des Spektrums zu druckabhängigen Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$ führt. Eine empfindliche Prüfung ist, wie in I beschrieben, möglich, wenn während der Extinktionsmessungen die Lichtquelle spektral verschieden geändert wird. Hier wurde diese spektrale Änderung im Bereich der grünen Hg-Linie mit dem im folgenden beschriebenen Vorfilterverfahren vorgenommen.

In der fest eingespannten abgeschmolz. Meßküvette ($z = 30$ cm) befand sich reiner Bromdampf, der in einem angesetzten Glasstutzen mit einer CO_2-Aceton-Kältemischung ausgefroren werden konnte. Davor wurde eine zweite ebenfalls mit reinem Bromdampf gefüllte Küvette ($z = 2{,}5$ cm) als Vorfilter in der gleichen Art montiert. Während Bromdampf in der 2,5-cm-Küvette ausgefroren war, wurde die Extinktion E des Bromdampfes in der 30-cm-Küvette durch abwechselndes Ausfrieren und Auftauen zu $E_{30}^{0} = 0{,}3135 \pm 3\,^0/_{00}$ bestimmt. (Der untere Index am E gibt die Schichtdicke an, in der die genannte Extinktion gemessen wurde. Wenn ein oberer Index in diesem Abschnitt vermerkt ist, so soll das andeuten, daß ohne Vorfilter gemessen wurde. Die Fehlergrenze war hier wegen der notwendigen Zeit zur Temperatureinstellung etwas erhöht.) Wurde nun durch Auftauen des Bromdampfes die 2,5-cm-Küvette als Vorfilter eingeschaltet, so ergab sich die Extinktion in der 30-cm-Küvette zu: $E_{30} = 0{,}2871 \pm 3\,^0/_{00}$. Das Vorfilter bewirkte also eine Extinktionserniedrigung um 8,5%. Das kann so gedeutet werden, daß innerhalb des Bereichs der emittierten Hg-Linie das Brom verschiedene Werte des Extinktionskoeffizienten besitzt. Im Gegensatz zu einer früher geäußerten Ansicht macht sich die Linienstruktur des Bromspektrums hier also doch bemerkbar. Das Vorfilter schwächt das Licht in den Mitten der Bromlinien stärker als in den Flügeln, so daß dann in der Meßküvette die kleineren Absorptionen in den Linienflügeln stärker zur Geltung kommen. Dieser Versuch wurde bei verschiedenen Drucken und mit verschiedenen Schichtdicken (bis zu 100 cm) wiederholt.

[9] G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B, **33**, 243 [1936].

[10] G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B, **34**, 255 [1936].

[11] V. Kondratjew u. A. Leipunsky, Z. Physik **50**, 360 [1928].

** Reine Schwefelsäure wurde erhalten durch Vakuumdestillation über Kaliumbichromat (p. a.) und zweimalige Destillation der mittleren Fraktion ohne Zusatz. Nach Verdünnen auf $^1/_{10}$ wurde sie in einer Mischung von KBr (p. a.) und $NaBrO_3$ (p. a.) gegeben. Das entstandene Br_2 wurde in eine mit Eiswasser gekühlte und mit doppelt destilliertem H_2O gefüllte Vorlage übergetrieben. Nach 12 Stdn. wurde das Brom in konz. H_2SO_4 abgelassen, die wie oben gereinigt war. Nach einigem Schütteln wurde es in eine Mischung von reinem BaO und ZnO gegeben, von der es nach $1^1/_2$ Tagen abdestilliert wurde. Nach nochmaliger Destillation wurde die mittlere Fraktion mehrmals ausgefroren und jeweils wieder die mittlere Fraktion weiter benutzt. Das Präparat wurde schließlich noch bei Temperaturen von CO_2-Kältemischungen einer Vakuumsublimation unterworfen.

Folgende Versuche erweitern diese Vorstellung und können die Vermutung, daß dieser Vorfiltereffekt durch falsches Licht vorgetäuscht wird, ausschließen.

1. In der obigen Anordnung wurde in die mit Brom gefüllte 2,5-cm-Vorfilterküvette noch zusätzlich 1 at H_2 eingefüllt und dann wieder abgeschmolzen. Bei 6 Meßreihen bestand die Wirkung dieses Vorfilters nur noch in einer Erniedrigung von E^0_{30} um 0,7%. Da Ribaud[12] bei Untersuchungen mit hoher Auflösung feststellte, daß die Rotationsstruktur des Bromdampfspektrums bei 1,2 at H_2-Zusatz verschwindet, waren in unserem Vorfilter jetzt die Bromlinien so stark verbreitert, daß diese fast kontinuierlich absorbierten. Mit diesem Vorfilterverfahren können also auch kleine Änderungen der Linienstruktur beobachtet werden.

2. Wurde als Vorfilter eine 0,5-cm-Küvette benutzt, in der sich reiner Bromdampf unter 2 at Eigendruck bei 100° C befand, so war die Vorfilterwirkung verschwunden. Auch hoher Bromeigendruck kann demnach die Rotationsstruktur auslöschen.

3. Bromlösungen als Vorfilter hatten ebenfalls keine Vorfilterwirkung. Zunächst wurden mit den beiden mit reinem Brom gefüllten Küvetten mit neuer Füllung bestimmt: $E^0_{30} = 0{,}3643$ und $E_{30} = 0{,}3290$. Wurde nun vor der 2,5-cm-Küvette noch ein weiteres Vorfilter in Form einer 2 cm dicken Schicht von in CCl_4 gelöstem Brom angebracht, so wurde gemessen: $E^0_{30} = 0{,}3635$ und $E_{30} = 0{,}3295$. Diese ganze Versuchsreihe wurde bei 3 verschiedenen Konzentrationen der Bromlösung wiederholt mit dem gleichen Ergebnis, daß die Lösungen keinen Einfluß auf den Wert der gemessenen Extinktionen haben. Eine Bromkonzentration in der Lösung entsprach dabei der Bromdampfkonzentration in der 2,5-cm-Schicht. Das Bromlösungsspektrum ähnelt dem Bromdampfspektrum weitgehend bis auf die Struktur. Das Spektrum der Bromlösung wird in der Literatur als reines Kontinuum angegeben.

4. Wurde an Stelle der Bromlösung in Versuch 3 eine Lösung von J_2 in CCl_4 als Vorfilter verwendet, so blieben auch dann die Extinktionen der Meßreihe 3 erhalten.

Die Versuche 1 bis 4 zeigen deutlich, daß bei der Prüfung des L.G. die Anfangsintensität nicht willkürlich durch „absorbierende Medien" geschwächt werden darf, wie es gelegentlich empfohlen wird (vgl. I).

5. Wenn die Lichtfilter zur Isolierung der grünen Hg-Linien noch einmal um eine Kombination BG 20 und OG 1 verdoppelt wurden, so blieben die obigen Ergebnisse unverändert.

Aus den im § 2 der Arbeit I dargelegten Gründen wird für Bromdampf das L.G. bei 5461 Å also ungültig. Wir haben mit den Bromdampfvorfiltern unser Ziel, die Lichtquelle innerhalb der grünen Hg-Linie wesentlich spektral zu ändern, erreicht.

Prüfung des Beerschen Gesetzes

Das B.G. wurde an Bromdampf mit einer ähnlichen empfindlichen Anordnung wie das L.G. geprüft. Hierzu wurden wie oben zwei Küvetten ($z = 10$ cm und $z = 2{,}5$ cm) hintereinander in der lichtelektrischen Zweizellenapparatur angeordnet. Das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke Nz war in beiden Küvetten gleich. Die Einzelextinktionen beider Schichtdicken wurden (ohne Vorfilter) durch wechselndes Ausfrieren als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Als Lichtquelle wurde hierbei eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet, die mit Eisenwasserstoff-Widerständen stabilisiert war. Das Licht dieser Lampe wurde mit einem Monochromator der Firma Fuess spektral zerlegt. Aus Intensitätsgründen mußte der Spalt so weit geöffnet werden, daß der durchgelassene Spektralbereich etwa 100 Å breit war.

Im Kontinuum bei 5000 Å waren die Extinktionen beider Küvetten gleich. Im längerwelligen Bandenbereich ergaben sich Extinktionsunterschiede zwischen beiden Küvetten. Der spektrale Gang dieser Extinktionsdifferenz entspricht der spektralen Abhängigkeit des Fremdgaseffektes (vgl. [3], Abb. 8).

Bestimmung der scheinbaren Extinktionskoeffizienten des Bromdampfes.

Sowohl das L.G. als auch das B.G. sind nach den mitgeteilten Messungen bei 5461 Å ungültig. Aus den „Vorfiltermessungen" ist zu entnehmen, daß die Absorption hier durch die Linienstruktur des Spektrums beeinflußt wird. (Nach Feinstrukturuntersuchungen sollen von der grünen Hg-Linie 7 Bromabsorptionslinien erfaßt werden.) Zur Klärung der bisher in der Literatur angegebenen widerspruchsvollen Beobachtungen wurden nun die scheinbaren Extinktionskoeffizienten in einem größeren Druck- und Schichtdickenbereich aufgenommen. Die Abb. 4 gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Brommessungen. Es wurden mit vier verschiedenen Schichtdicken $z =$ 30 cm, 10 cm, 1 cm und 0,475 cm jeweils die Extinktionen von etwa 0,13 bis 1,3 gemessen. Die Küvetten

[12] R. Ribaud, Ann. Physique **12**, 134 [1919].

hatten alle einen Ansatz gemäß Abb. 3, so daß ohne sonstige Änderungen kurzzeitig vier verschiedene Bromdrucke gemessen werden konnten; diese sind in Abb. 4 jeweils durch gleiche Zeichen hervorgehoben. Die aus den Messungen berechneten scheinbaren Extinktionskoeffizienten sind in Liter cm/Mol als Funktion der Molekülzahl Nz aufgetragen. Jede Schichtdicke z erzeugt eine eigene Kurve, das B.G. gilt also auch nach diesen Messungen nicht. Die Kurven zeigen deutlich, warum bei den bisherigen Teilmessun-

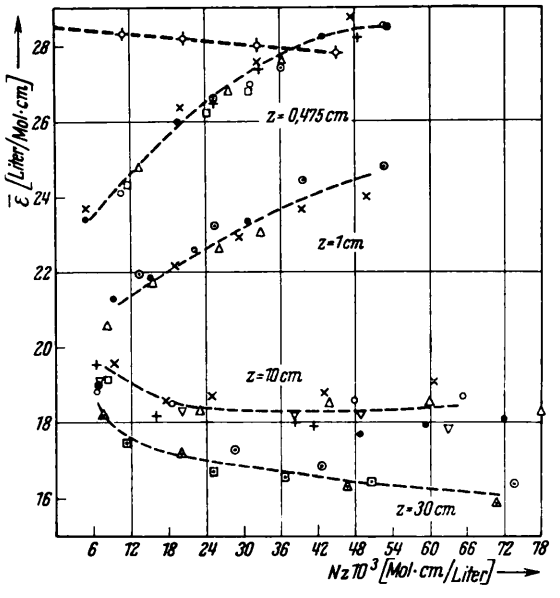


Abb. 4. Scheinbare Extinktionskoeffizienten von Bromdampf bei verschiedenen Schichtdicken und mit Wasserstoffzusatz (○ – Br_2 + 1 at H_2; z = 30 cm).

gen in der Literatur die verschiedensten Ergebnisse gewonnen wurden. Zunächst nimmt bei kleinen Drucken $\bar{\varepsilon}$ mit dem Druck ab (untere Kurven), bei großen Drucken nimmt es dagegen zu. Außerdem gibt es Gebiete, in denen die Kurven beinahe horizontal verlaufen, dort wird also das L.G. innerhalb der Meßfehler gültig gefunden werden. Außerdem gibt es auch Stellen, an denen die Kurven verschiedener Schichtdicken nah zusammenlaufen. Wenn aber zu einem Abszissenwert nur ein Ordinatenwert gehört, gilt das B.G.; es wird daher an den erwähnten Stellen das B.G. scheinbar erfüllt sein.

Die Werte für hohe Bromdrucke bei $z = 0{,}475$ cm nehmen langsamer mit dem Druck zu. Das erinnert an die von Kortüm und Müller[3] beobachtete „Sättigungskurve" des Fremdgaseffektes. Die Erhöhung von $\bar{\varepsilon}$ bei $Nz = 60 \cdot 10^{-3}$, wenn einmal mit $z = 30$ cm und dann mit $z = 0{,}475$ gemessen wurde, entspricht etwa der Größe des Fremdgaseffektes. Auch der Bromeigendruck kann also bei diesen hohen Drucken die gleiche Wirkung wie die Fremdgase erzeugen, was nach den früheren hiesigen Messungen[2,3] bezweifelt worden war. Wir haben nochmals Kontrollbestimmungen des Fremdgaseffektes mit unserem Meßverfahren durchgeführt. Nachdem die vier Bromsubstanzgläschen eingeschmolzen waren, wurde die Küvette evakuiert, dann aber mit 1 at H_2 gefüllt und abgeschmolzen. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts wurde dann eine Bromenge nach der anderen freigegeben. Wegen der langen Diffusionszeit wurde hierbei jedesmal die Extinktion als Funktion der Zeit bestimmt. Die Extinktion nahm nach beendigter Diffusion (nach einigen Stunden) einen Sättigungswert an. Trotz der langen Versuchsdauer waren die Messungen, besser als erwartet, reproduzierbar. Bei diesen Messungen mit Fremdgas nahm $\bar{\varepsilon}$ nur ganz schwach mit wachsendem Bromdruck ab. Die so erhaltene Kurve (Abb. 4) erinnert an die Berechnung der Gesamtabsorption überlappender Linien für hohe Linienbreiten (vgl. I, Abb. 2). Diese Fremdgasmessungen stimmen mit den von Kortüm und Müller bei konstantem Bromdruck und wachsendem Wasserstoffdruck ([3], Abb. 4) ermittelten Meßwerten überein.

Diskussion

Tab. 1 (S. 310) zeigt, wie sich die schon bekannten, nur in Teilbereichen durchgeführten Messungen an Bromdampf nun zwanglos durch unsere Beobachtungen ordnen lassen. (Für Bromdruck wird die Abkürzung p_{Br_2} eingeführt.)

Bis auf die Angaben Kondratjews und Polaks[14] für $\lambda > 5430$ Å sind damit die Widersprüche der bisherigen Messungen geklärt. Entgegen den Angaben Kondratjews und Polaks geht die Ungültigkeit des B.G. aus unseren Messungen bei 5461 Å eindeutig hervor. Bei unseren Messungen mit kontinuierlicher Lichtquelle und Monochromator nahmen die Abweichungen vom B.G. zwar mit wachsender Wellenlänge ab, ohne daß wir aber ein Aufhören dieser Ungültigkeit im grünen Spektralbereich beobachten konnten. Bei unserer lichtelektrischen Methode sinkt ab 5400 Å der Extinktionsunterschied zwischen den beiden Küvetten unseres Meßbeispiels unter einen Wert von 0,1, so daß das Ergebnis dieser beiden Autoren vielleicht durch ihre photographische Methodik zu verstehen ist. Die Plattenschwärzung wurde dort durch Vergleich mit Netzen bestimmt, von denen das klein-

Autor	$\varepsilon = f(p_{Br_2})$	z	Erklärung auf Grund der Abb. 4
Webster[13]	$\bar{\varepsilon}$ nimmt mit p_{Br_2} um 40 % zu.	Nz = const. z = 200 cm	Entspricht Parallelen zur Ordinatenachse in Abb. 4. Dort ist in diesem Bereich $13 < \bar{\varepsilon} < 19$.
Kondratjew und Polak[14]	$\bar{\varepsilon}$ nimmt mit p_{Br_2} zu für $\lambda < 5430$ Å. $\bar{\varepsilon}$ = const. für $\lambda > 5430$ Å.	Nz = const.	Entspricht der Beobachtung Websters. Ist wahrscheinlich durch die benutzte Methodik zu deuten, vgl. die Erläuterung am Ende der Tab. 1.
Jost[15]	$\bar{\varepsilon}$ nimmt bei 5910 Å für 14 mm $< p_{Br_2} <$ 40 mm um 10 % ab.	z = 40 cm	Nach Abb. 4 nimmt $\bar{\varepsilon}$ für z = 30 cm bei 5461 Å hier um 9,5 % ab.
Kantzer[16]	Wenn p_{Br_2} auf $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l steigt, nimmt $\bar{\varepsilon}$ um 60 % ab.	Angabe fehlt	Derartige Abnahmen von $\bar{\varepsilon}$ kommen nach unseren Messungen in dem angegebenen Druckbereich durchaus vor.
Bodenstein und Lütkemeyer[17]	$\bar{\varepsilon}$ = const. für $24 < p_{Br_2} < 150$ mm.	z = 2 cm	Entspricht dem flachen Minimum der Abb. 4, wie es bei z = 10 cm zu sehen ist.
Vogt und Königsberger[18]	$\bar{\varepsilon}$ = const. bei $p_{Br_2} < 100$ mm.	Nz = const.	Entspricht dem Gebiet, in dem Kurven für verschiedene z-Werte eng zusammenlaufen.
Kortüm und Müller[2]	$\bar{\varepsilon}$ = const. für $10 < p_{Br_2} < 60$ mm, $\bar{\varepsilon}$ = const. für Nz = const.	z = 30 cm $\begin{cases} z = 12{,}5 \text{ cm} \\ z = 30 \text{ cm} \end{cases}$	Entspricht dem flachen Minimum in Abb. 4. Messungen wurden in dem Bereich durchgeführt, in dem das Beersche Gesetz annähernd gilt.

Tab. 1. Ordnung der bisher widerspruchsvollen Beobachtungen.

ste eine Extinktion von 0,07 hatte. Die Rotationsstruktur des Bromdampfspektrums lag noch innerhalb des Auflösungsvermögens des benutzten Spektrographen[14], so daß auch hier wie bei der lichtelektrischen Methode die Gesamtabsorption über mehrere Linien gemessen wurde.

Wenn wir in der Abb. 4 die Messungen für 30 cm nicht mit dem gemessenen I_0 auswerten, sondern wie in der früheren Arbeit[2] mit einem aus den Beobachtungen bei höheren Drucken geradlinig extrapolierten Wert von I_0, wird die Kurve für z = 30 cm in Abb. 4 noch flacher. Die früher gefundene strenge Gültigkeit des L.G. kann so mit den neueren Messungen zusammen gedeutet werden. Hier mündet, wie bei dem in der Arbeit I, Abb. 1b, erwähnten Beispiel, die Kurve $E = f(Nz)$ scheinbar nicht in den Nullpunkt.

Eine genaue theoretische Deutung unserer Messungen würde die Berechnung der Gesamtabsorption für die von den grünen Hg-Linien erfaßten Bromabsorptionslinien erforderlich machen. Für diese Berechnung könnten die von Matossi, Mayer und Rauscher[19] angegebenen Formeln herangezogen werden, hierfür reichen jedoch die in der Literatur angegebenen Beobachtungen über die Linienstruktur nicht aus. Es kann daher nur der Versuch unternommen werden, mit den stark idealisierenden Formeln der Elsasserschen Methode (vgl. I) zu zeigen, daß der Verlauf unserer Meßwerte den Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Linien entspricht.

Von den für die Elsasserschen Rechnungen angenommenen Idealisierungen ist die Voraussetzung von unendlich vielen Linien in der Brombande, die aus einigen Zehntausend Linien besteht, annähernd erfüllt. Von den 7 erfaßten Bromlinien sind nach Angaben von Ribaud[12] besonders die Abstände der beiden äußeren Linien von den Abständen der mittleren Linien verschieden, so daß die zweite Voraussetzung des gleichen Abstandes der Linien nicht gut

[13] D. L. Webster, Physic. Rev. (2) **4**, 177 [1914].
[14] V. Kondratjew u. L. Polak, Z. Physik **76**, 386 [1932].
[15] W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. B, **3**, 102 [1929].
[16] N. Kantzer, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 989 [1942].
[17] M. Bodenstein u. H. Lütkemeyer, Z. physik. Chem. **114**, 214 [1925].
[18] K. Vogt u. J. Königsberger, Z. Physik **13**, 292 [1923].
[19] F. Matossi, R. Mayer u. E. Rauscher, Naturwiss. **33**, 219 [1946]; Physic. Rev. **76**, 760 [1949].

erfüllt ist. Aus einer Skizze der Ribaud schen Arbeit ist außerdem zu entnehmen, daß die Intensität der Linien entgegen der rechnerischen Voraussetzung nicht bei allen gleich ist. Für die Berechnung der Gesamtabsorption ist es kritisch, daß nach Mrozowski[20] gerade auf dem Rand der Hauptkomponente der Hg-Linie eine Bromlinie liegt. Von Dufour[21] sowie von Perot und Collinet[22] ist bei Bromdampf auch die Verschiebung der Linien mit wachsendem Druck beobachtet worden. Der Randeffekt einer Bromlinie kann die gedankliche Zerlegung der selektiven Lichtquelle in eine Treppenkurve von einer spektralen Breite eines halben Linienabstandes stark

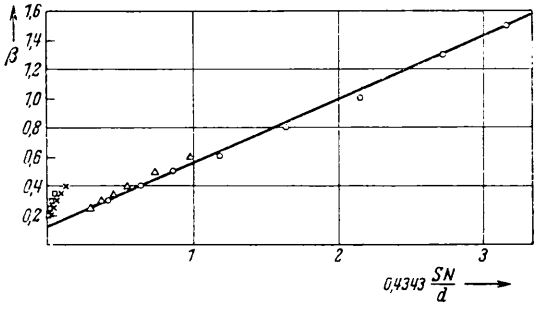


Abb. 5. Linienbreiten als Funktion des Bromdruckes. ○ $z = 0{,}475$ cm; △ $z = 1$ cm; × $z = 10$ cm; □ $z = 30$ cm.

stören. Diese Zerlegung hatte sich in der Arbeit I für die Anwendung der Elsasser schen Rechnung als notwendig erwiesen. Es kann also höchstens untersucht werden, ob für hohe Drucke, bei denen die Linien schon stark verbreitert sind, die Nichteinhaltung der idealisierten Voraussetzungen sich nicht mehr störend auswirkt. Nach den Feinstrukturuntersuchungen Ribauds[12] und Füchtbauers[23] sind die Linien bei 1,2 at H_2-Zusatz völlig verwaschen. Mit dieser experimentellen Stütze können wir also unseren Messungen den Grenzwert des scheinbaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}_H$, der einer völligen Verschmierung der Linien entspricht, zu 28,7 l/Mol cm entnehmen. Mit dem Mittelwert der von Ribaud angegebenen Linienabstände entspricht diesem $\bar{\varepsilon}_H$ eine mittlere Oszillatorenstärke einer Linie von $5{,}2 \cdot 10^{-8}$.

Indem die Ordinatenwerte der Abb. 4 durch den Grenzwert 28,7 dividiert, und die Abszissen mit 28,7 multipliziert werden, kann der in dem Rechenblatt Abb. 2 in der Arbeit I benutzte allgemeine Maßstab erhalten werden. Nach dieser Maßstabsänderung läßt sich die von uns durchgeführte Auswertung des von Elsasser angegebenen Integrals ohne weiteres benutzen. Für jeden Meßpunkt kann durch Vergleich mit dem Rechenblatt das Verhältnis von Linienbreite zu Linienabstand (mit β bezeichnet) angegeben werden. Die Abb. 5 zeigt die so ermittelten β-Werte. Die Abszissen der Abb. 5 sind dem Bromdruck proportional. Die Messungen für hohe Bromdrucke ($z = 0{,}475$ cm und 1 cm) lassen sich durch eine gemeinsame Gerade darstellen, die Linienbreiten sind also linear vom Druck abhängig. Auch Ribaud konnte bei seinen Feinstrukturuntersuchungen diese Proportionalität beobachten, allerdings mit einer Fehlergrenze von 25%. Die kleine systematische Abweichung der Meßpunkte für $z = 0{,}475$ cm von denen für $z = 1$ cm wurde auch bei den späteren Jodmessungen beobachtet, so daß hier vermutlich ein kleiner Fehler in der Schichtdicken- oder Volumenbestimmung der Küvetten vorliegt. Die Meßpunkte für kleine Drucke ($z = 30$ cm und 10 cm) fallen jedoch völlig aus diesem Auswertungsverfahren heraus. Wir schreiben dies der Nichterfüllung der rechnerischen Voraussetzungen zu. Diese Auffassung wird bestätigt durch die Auswertung des von Kortüm und Müller[2] bei $z = 30$ cm gemessenen Fremdgaseffektes. Ab 30 mm Fremdgasdruck lassen sich diese Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit durch das von Elsasser angegebene Integral darstellen mit einer linear mit dem Druck ansteigenden Linienbreite. Es läßt sich also auch bei dieser Schichtdicke die Beobachtung bei hohen Drucken theoretisch erfassen. Bei der großen Linienbreite der dann schon stark überlappenden Linien wird die bei kleinen Drucken noch feststellbare Abweichung von den rechnerischen Voraussetzungen weniger ins Gewicht fallen.

Die Messungen an reinem Brom für $z = 1$ cm und $z = 0{,}475$ cm lassen sich durch die in I angegebene Gl. (18) darstellen, wenn für

$$\beta = 0{,}12 + 14{,}2\, B$$

gesetzt wird. (B = Zahl der Mole Brom pro Liter). Der vom Druck unabhängige Faktor 0,12 kann als Doppler-Breite gedeutet werden. Mit einem mittleren Linienabstand würde sich eine Doppler-Breite von $\beta = 0{,}1$ errechnen (bei einer Doppler-Form der Linien).

Aus dem druckabhängigen Teil der Dämpfungskonstanten kann mit der einfachen Näherung der Lorentzschen Stoßtheorie unter der Annahme eines

[20] S. Mrozowski, Acta physic, polon. **3**, 740 [1934].
[21] A. Dufour, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 173 [1907].
[22] A. Perot u. M. Collinet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 2030 [1925].
[23] Chr. Füchtbauer, Physik. Z. **12**, 722 [1911].

mittleren Linienabstandes von 0,427 cm^{-1} der optische Wirkungsdurchmesser des Bromdampfes zu 7,66 Å abgeschätzt werden.

Nach Landolt-Börnstein[24] berechnen wir für den gaskinetischen Durchmesser des Brommoleküls bei 403° K 5,79 Å. Der optische Durchmesser ist also hier 1,32-mal größer als der gaskinetische. Bei der Auswertung der von Kortüm und Müller gemessenen Fremdgaswirkungen ergeben sich für die Mischungen von Brom mit CO_2, O_2, HCl und Argon um einen Faktor 1,1 bis 1,2 gegenüber den gaskinetischen Werten erhöhte optische Wirkungsdurchmesser. Der optische Durchmesser bei der Wirkung eines Wasserstoffmoleküls auf die Absorption des Bromdampfes ist dagegen kleiner. Formal würde sogar der optische Durchmesser Br_2-H_2 um einen Faktor 0,76 kleiner als der gaskinetische berechnet werden. Ein ähnliches Ergebnis hat schon Grasse[25] bei der Beeinflussung des HCl-Spektrums im UR durch H_2 erhalten. Bei Grasse ist dieser Faktor 0,82, während bei den übrigen Fremdgasen die optischen Durchmesser gegenüber den gaskinetischen erhöht sind. Grasse deutet das so, daß nicht jeder H_2-Stoß zu einer Beeinflussung der HCl-Absorption führt. Auch bei der Beeinflussung der Hg-Absorption durch Fremdgase sind die Korrektionsfaktoren zwischen gaskinetischen und optischen Wirkungsdurchmessern bei den H_2-Mischungen kleiner als bei den übrigen Fremdgasen[26,27]. (Noch kleinere Korrektionsfaktoren werden bei der HCl- und Hg-Absorption mit He-Zusatz gefunden [bei Br_2 nicht gemessenen].)* Bei dem von uns angewandten Verfahren sind die Absolutwerte der Wirkungsdurchmesser durch die Wahl des mittleren Linienabstandes bedingt, unabhängig davon sind die Relativangaben über die Wirksamkeit der verschiedenen Fremdgase. Über die optischen Wirkungsdurchmesser kann jedenfalls gesagt werden, daß sie sich nicht wesentlich von den gaskinetischen Werten unterscheiden.

Von den von Kortüm und Müller durchgeführten Fremdgasmessungen[3] wäre noch die Abb. 1 zu deuten. Dort wird für konstantes Mischungsverhältnis das L.G. bestätigt. Auch dieses Ergebnis kann mit dem Rechenblatt (Abb. 2 in I) gedeutet werden. Diese Messungen entsprechen dort einem Abszissenbereich bis etwa 0,5, die Ordinate beträgt etwa 0,7. Aus der Abb. 2 (I) ist zu entnehmen, daß in diesem Bereich für konstante Ordinaten die β-Werte etwa proportional mit dem Abszissenwert zunehmen, so daß hier die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz nur gering sein können.

Der Deutungsversuch der Brommessungen mit den im Anschluß an die Überlegungen Elsassers durchgeführten Rechnungen reicht zwar für die quantitative Erklärung der beobachteten Erscheinungen bei kleinen Drucken nicht aus, der hier eingeschlagene Weg dürfte jedoch der richtige sein und über die bisherigen Deutungsversuche wesentlich hinausgehen. Dies wird dadurch bestätigt, daß die ganz ähnlichen Erscheinungen der Jodabsorption sich mit diesen Rechnungen in guter Übereinstimmung mit den Experimenten erfassen lassen, worüber in der anschließenden Arbeit berichtet wird. — Schon Wilson und Wells[28] haben vorgeschlagen, bei Absorptionsmessungen in einem Spektrum mit Rotationsstruktur ein nicht absorbierendes Fremdgas unter hohem Druck zuzusetzen, um Fehler durch das Auflösungsvermögen des Spektralapparates zu umgehen. Die in I durchgeführten Rechnungen brachten den Beweis hierfür. Die dort angeführte Regel 1 erlaubt die dazu erforderlichen Drucke anzugeben. Die Brommessungen dieser Arbeit bringen nun die experimentelle Stütze dafür, daß durch die Druckerhöhung die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht beeinflußt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Bereitstellung einer Mikrowaage.

[24] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 6. Aufl., Bd. I, 1, Springer 1950.
[25] W. Grasse, Z. Physik **89**, 261 [1934].
[26] Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. Physik **71**, 204 [1923].
[27] M. W. Zemanski, Physic. Rev. **36**, 219 [1930].
[28] E. B. Wilson u. A. J. Wells, J. chem. Physics **14** [1946].

* Auch bei der Beeinflussung des Mikrowellenspektrums des NH_3 durch H_2 oder He werden um 0,97 bzw. 0,73 kleinere optische Wirkungsdurchmesser beobachtet. Vgl. W. Maier, Erg. exakt. Naturwiss. **24**, 275 [1951].

Absorptionsuntersuchungen an der sichtbaren Bande des Joddampfes

Von Werner Luck

Aus dem Institut für Physikalische Chemie an der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 313—319 [1951]; eingegangen am 23. April 1951)

Es werden die scheinbaren Extinktionskoeffizienten des Joddampfes bei 5461 Å bestimmt. Schon bei konstanter Schichtdicke sind hier bei verschiedenen Drucken positive und negative Abweichungen vom Lambertschen Gesetz zu beobachten. Durch Zusatz von Stickstoff wird erreicht, daß das Lambertsche Gesetz gültig wird, was durch den Übergang der Rotationsstruktur des Spektrums in ein Kontinuum gedeutet werden kann. Unsere Messungen sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze durch die Berechnungen der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien quantitativ zu erklären.

In der vorangehenden Arbeit[1] konnten wir zeigen, daß die kürzlich durchgeführten Auswertungen der von Elsasser formulierten Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien[2] für die Deutung der Bromdampfabsorption herangezogen werden können. Diese Auswertungen erweisen sich als noch besser geeignet zur Deutung unserer Joddampfmessungen.

Experimentelles

Es wurde die Gesamtabsorption des Joddampfes mit der in II beschriebenen lichtelektrischen Substitutionsmethode im Bereich der grünen Hg-Linie bestimmt. Wegen des geringeren Joddampfdruckes mußten die Messungen aber bei 210° C durchgeführt werden, dafür konnte folgende experimentelle Verbesserung eingeführt werden: Die Jodmengen wurden auch hier mit einer Mikrowaage in Schmelzpunktsröhrchen eingewogen. An die Vorratsgläschen wurde jedoch vorher ein Schliff angesetzt, so daß die Gläschen evakuiert und dann abgeschmolzen werden konnten. Wir benutzten reines Jod mit Garantieschein der Firma Merck, das in einem Exsiccator über gereinigter (wie in II beschrieben) H_2SO_4 aufbewahrt wurde. Die Reproduzierbarkeit der Jodmessungen war etwas besser als die der entsprechenden Brommessungen. Die gleiche Erfahrung haben schon Rabinowitsch und Wood[3] bei ihren Rekombinationsversuchen gemacht. Es wird vermutet, daß Spuren von H_2O bei Brom stärker stören[4]. Eine weitere Vergrößerung der Fehlergrenze ist möglicherweise bei Brommessungen in einer Änderung des Reflexionsvermögens an den Küvettenabschlußplatten zu suchen. Bei unserer Methodik zur Bestimmung des Lambertschen Gesetzes (L.G.) $I = I_0 e^{-\varepsilon N z}$ wird I_0 bei leerer Küvette gemessen und I bei gefüllter. Das gemessene I_0' entspricht aber nicht dem Wert von I_0, welcher nach dem Durchlaufen der Schicht z erreicht wird, sondern durch das Reflexionsvermögen (R) der Küvettenabschlußplatte messen wir $I_0' = I_0 - R I_0 = I_0(1-R)$. Bei gefüllter Küvette hat zwar die reflektierte Energie den anderen Betrag: $R I_0 e^{-\varepsilon N z}$, gemessen wird aber

$$I = I_0 e^{-\varepsilon N z} - R I_0 e^{-\varepsilon N z} = I_0' e^{-\varepsilon N z}.$$

Bei konstantem Reflexionsvermögen bleibt also der reflektierte Bruchteil der Lichtintensität gleich, und das L.G. wird dadurch nicht beeinflußt. Die Veränderung der Reflexion durch die Änderung des Brechungsindexes in der Küvette nach dem Einlassen der Halogendämpfe ist innerhalb der Fehlergrenze. Wohl aber wäre es möglich, daß sich an der Quarzwand auf Grund der chemischen Aggresivität des Broms eine Bromadsorptionsschicht bildet, die den Brechungsindex in Wandnähe meßbar verändert. Weniger glauben wir, daß sich bei unseren Untersuchungen die Änderung des Absorptionsvermögens innerhalb der adsorbierten Schichten bemerkbar macht. Die von Golup und Kondratjew[5] nachgewiesene Absorptionserhöhung durch adsorbiertes NO_2 konnte auch in der gleichen Anordnung bei Joddampf von Harding[6] nicht gefunden werden.

Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt die so in einem Druckbereich von 0,8 bis 105 mm (umgerechnet auf 0° C) gemessenen scheinbaren Extinktionskoeffizienten des reinen Joddampfes. Dort ist $\bar{\varepsilon}$ in l/Mol cm (Skala auf der linken Abbildungsseite) als Funktion von Nz in Mol cm/l (untere Skala) aufgetragen. Als Parameter ist die Schichtdicke einzusetzen. Sie steigt von oben nach

[1] G. Kortüm u. W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 305 [1951], im folgenden als II zitiert.

[2] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 191 [1951], im folgenden als I zitiert.

[3] E. Rabinowitch u. W. C. Wood, Trans. Farad. Soc. **32**, 912 [1936].

[4] K. F. Luft (Z. Physik **84**, 767 [1933]) hat bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten des Bromdampfes auch die Schwierigkeit festgestellt, die letzten Spuren von H_2O zu beseitigen.

[5] S. Golup u. V. Kondratjew, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 619 [1931].

[6] J. Harding, Philos. Mag., J. Sci. **21**, 773 [1936].

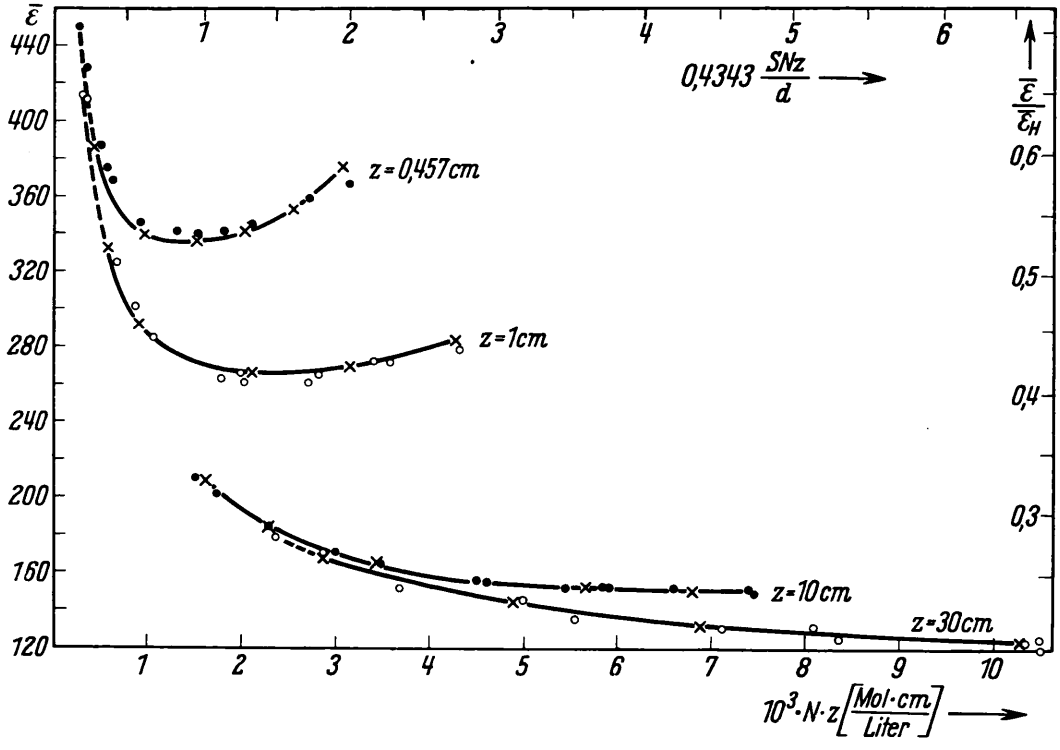


Abb. 1. Scheinbare Extinktionskoeffizienten von Joddampf. × theoretisch; ○ und • experimentell.

unten von 0,475 cm bis 30 cm. Beim Jod kommen demnach schon bei gleicher Schichtdicke sowohl mit dem Druck fallende als auch steigende Extinktionskoeffizienten vor. Dazwischen im Gebiet des Minimums wird also das L.G. annähernd gelten. Bei kleinen Nz-Werten sind die Unterschiede zwischen den Kurven verschiedener Schichtdicken geringer, das Beersche Gesetz (B.G.) wird dort eher erfüllt sein.

In Abb. 2 sind die gemessenen Extinktionen für $z = 1$ cm als Funktion der Molekülzahl N aufgetragen. Diese Abbildung zeigt die Anforderungen an die

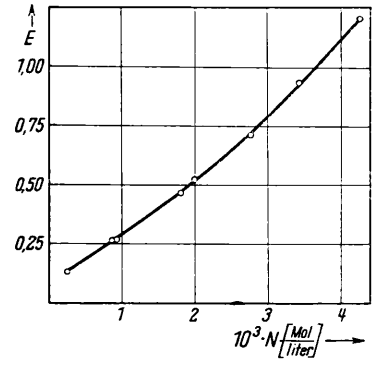


Abb. 2. Extinktion von Joddampf.

Genauigkeit bei der Umrechnung auf Abb. 1. Ferner ist zu ersehen, daß bei der häufigen Nachprüfung der Absorptionsgesetze in der Form der Abb. 2 wesentliche Feinheiten verlorengehen können. Selbst in dem Fall starker Änderungen von $\bar{\varepsilon}$ mit N sind die Abweichungen von einer Geraden in Abb. 2 verhältnismäßig gering.

Auch hier können wir die bisher bekannt gewordenen Jodmessungen in unserem größeren Meßbereich einordnen. Dlugosch[7] fand das B.G. bis zu Joddrucken von 1 mm bestätigt. Seine Messungen dürften in Abb. 1 wohl in dem engzusammenlaufenden Gebiet der zu $z = 10$ cm und 30 cm gehörenden Kurven liegen.

Auch die Messungen von Koehler[8] mit $z = 10$ cm und 4 cm bei Extinktionen bis 0,07 sind im Bereich des linken Endes unserer Kurven durchgeführt worden. Nach Koehler gilt hier das B.G. Aber selbst aus seiner groben Darstellungsart (Absorptionsprozente gegen Nz) ist zu erkennen, daß die Meßpunkte für 4 cm einer höheren Absorption als für 10 cm Schichtdicke entsprechen.

[7] F. G. Dlugosch, Diss. Breslau 1923.
[8] J. F. Koehler, Physic. Rev. 44, 761 [1933].

Harding[6] beobachtete bei 5461 Å, daß die Absorption direkt dem Druck proportional sei. z wird bei ihm etwa 2 cm betragen haben. Auch Harding stellte fest, daß die für niedrigere Drucke extrapolierte Gerade wie in unserer Abb. 2 nicht in den Nullpunkt mündet. Aus dieser Abweichung muß, wie schon in I erwähnt, auf eine Ungültigkeit des L.G. geschlossen werden. Hardings Ergebnisse entsprechen dem annähernd geradlinigen Kurventeil in Abb. 2.

Starke Absorptionserhöhungen mit dem Druck fanden dagegen Kondratjew und Polak[9], wenn sie den Druck von 0,2 bis 107 mm mit $z = 0{,}455$ bis 200 cm variierten. Dieser Anstieg entspricht auch etwa dem von uns erfaßten Druckbereich.

Nakamura[10] macht lediglich die qualitative Angabe, daß der Joddruck die gleiche absorptionserhöhende Wirkung wie die Druckerhöhung bei Fremdgaszusatz hat.

Für die Auswertung unserer Messungen nach dem in I angegebenen Rechenverfahren ist die Kenntnis der Sättigungs-Extinktionskoeffizienten bei durch hohen Druck verschmierter Rotationsstruktur erforderlich. Da dieses Druckgebiet bei hohem Jodeigendruck wegen der großen Extinktionskoeffizienten schwieriger zu erfassen ist, haben wir es durch Zusatz von Stickstoff durchgemessen, der in diesem Spektralbereich nicht absorbiert.

Zur Untersuchung von Jod-Stickstoff-Mischungen wurden wieder 4 Jodmengen in der beschriebenen Weise bereitgestellt (vgl. II.), die 1-cm-Küvette evakuiert, dann mit reinem Stickstoff gefüllt und abgeschmolzen. Es wurde nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde benutzt, er wurde über P_2O_5 getrocknet. Der Druck wurde mit einem Hg-Manometer beim Einfüllen bestimmt.

Den Abb. 3 und 4 sind die Ergebnisse unserer Messungen mit J_2-N_2-Mischungen zu entnehmen. Wegen der langsamen Diffusionsgeschwindigkeit dauerten die Messungen mit vier verschiedenen Jodmengen hier bis zu 18 Stdn., so daß eine höhere Fehlergrenze in Kauf genommen werden mußte. Das gilt vor allem für die höheren Stickstoffdrucke. Bei diesen Messungen mußte angenommen werden, daß die Nullkompensation der Photozellen bis zu 4 Stdn. erhalten blieb. In der Abb. 3 sind die scheinbaren Extinktionskoeffizienten in gleicher Art wie in Abb. 1 aufgetragen. Zum Vergleich mit Abb. 1 ist die dortige Kurve für reines Jod bei $z = 0{,}475$ cm auch in Abb. 3 eingezeichnet worden. Für die übrigen

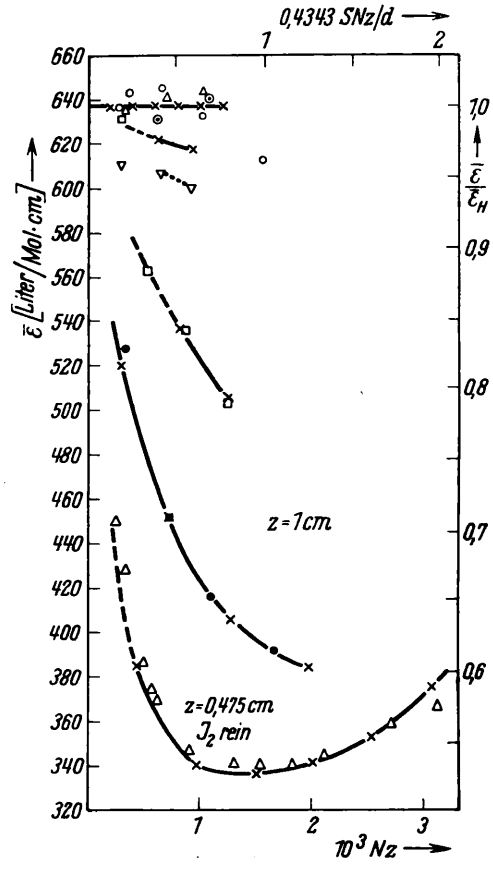


Abb. 3. J_2-N_2-Fremdgaseffekt. Theoretisch: ×; experimentell: • 48 mm; □ 100 mm; ▽ 236 mm; ○ 309 mm; △ 450 mm; ⊙ 730 mm.

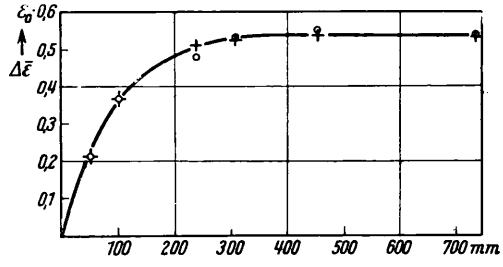


Abb. 4. J_2-N_2-Fremdgaseffekt als Funktion des N_2-Druckes. $0{,}43 \frac{S N z}{d} = 0{,}6$.

Kurven ist als Parameter der Stickstoffdruck gewählt worden. Mit wachsendem Stickstoffdruck (die Druckangaben in Abb. 3 und 4 beziehen sich auf 20° C) finden wir eine Zunahme von $\bar{\varepsilon}$, bis bei höheren N_2-Drucken die $\bar{\varepsilon}$-Werte innerhalb der Fehlergrenze zusammenfallen. Abb. 4 stellt einen Schnitt durch

[9] V. Kondratjew u. L. Polak, Z. Physik Sowjetunion **4**, 764 [1933].

[10] G. Nakamura, Mem. Coll. Kyoto Imp. Univ., Ser. A, **9**, 315 [1925/26].

Abb. 3 parallel zur Ordinatenachse beim Abszissenwert 0,6 der oberen Skala dar. Bis 300 mm N_2-Zusatz haben schon Kondratjew und Polak[9] in dieser Weise Untersuchungen an J_2-N_2-Mischungen veröffentlicht, die mit unseren etwa übereinstimmen. Durch die Erweiterung unserer Messungen bis zu 1 at Fremdgaseffekt können wir jedoch die Existenz eines „Sättigungsgebietes" sicher nachweisen. Mit dieser Erweiterung der Messungen kann auch gezeigt werden, daß der von diesen Verfassern[9] vorgeschlagene Deutungsversuch nicht richtig sein kann. Für die Erhöhung des Extinktionskoeffizienten $\Delta\bar{\varepsilon}$ geben sie folgende Formel an:

$$\Delta\bar{\varepsilon} = C \frac{K p_F}{1 + K p_F} . \qquad (1)$$

C und K sind Konstanten, p_F bedeutet den Fremdgasdruck. Später haben Avramenko und Kondratjew[11] auch auf den Fremdgaseffekt des Bromdampfes Gl. (1) angewandt. Sowohl die Fremdgasmessungen an Bromdampf von Kortüm und Müller als auch unsere an Joddampf lassen sich nicht durch (1) darstellen. Durch Umformung kann aus (1) erhalten werden:

$$\frac{1}{K p_F} = \frac{C}{\Delta\bar{\varepsilon}} - 1 . \qquad (2)$$

$1/\Delta\bar{\varepsilon}$ gegen $1/p_F$ aufgetragen müßte also nach (2) eine Gerade ergeben. Bei hohen Drucken wird aber nach den hiesigen Messungen $\bar{\varepsilon}$ im Widerspruch zu (2) konstant. Höchstens in dem von Kondratjew und Polak gemessenen Bereich bis 300 mm Druck kann (1) noch als Näherungsformel benutzt werden*. Das Versagen der Formel (1) liegt an dem Ansatz, daß dem Jodmolekül und einem J_2-N_2-Stoßpaar je ein Extinktionskoeffizient zugeordnet wird. Das ist hier nicht statthaft, da sich $\bar{\varepsilon}$ innerhalb des Auflösungsvermögens des benutzten Spektrographen auf Grund der Linienstruktur stark ändert, also eine Reihe verschiedener Extinktionskoeffizienten schon beim J_2 allein gemessen werden.

[11] L. Avramenko u. V. Kondratjew, Physik. Z. Sowjetunion **10**, 741 [1936].

* Besser als durch Gl. (1) lassen sich die Bromfremdgasmessungen durch folgende empirische Näherungsformel darstellen:

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = p_{Br_2} z \left[a + b\, e^{C p_F/(p_{Br_2} + p_F)} \right] . \qquad (3)$$

Durch Reihenentwicklung der e-Funktion erhält man bei konstantem Bromdruck (p_{Br_2}) für kleine Fremddrucke einen Ausdruck von der Form (1) (a, b, c sind Konstante).

[12] R. W. Wood, Philos. Mag., J. Sci. **35**, 230 [1918].

Diskussion

Unsere Untersuchungen an Joddampf lassen sich mit den in I entwickelten Formeln für die Gesamtabsorption überlappender Linien in befriedigender Weise quantitativ deuten. Wood[12] gibt die Zahl der Absorptionslinien der sichtbaren Joddampfbande mit 50000 an, so daß von den Voraussetzungen Elsassers die Annahme unendlich vieler Linien hier annähernd gilt. Über die Annahme, daß die Linien alle die gleiche Linienbreite haben sollen, liegen keine Beobachtungen vor. Bei HCN ist zwar eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Rotationsquantenzahl beobachtet worden[13–17], Margenau und Watson[18] sowie Margenau und Warren[19] haben aber gezeigt, daß diese Abhängigkeit nur bei Molekülen mit Dipolmomenten größer als $2 \cdot 10^{-18}$ c.g.s.-Einheiten zu erwarten ist (vgl. auch [19a]). Die Voraussetzung, daß die Jodlinien alle den gleichen Linienabstand haben, ist nach Feinstrukturuntersuchungen von Agarbiceanu[20] nicht gut erfüllt. Letzterer hat im Bereich der grünen Hg-Linien 4 Jodlinien ausgemessen, Opechowski[21] hat dort 7 Jodlinien beobachtet. Angaben über das Intensitätsverhältnis der Jodlinien fehlen. Die Annahme gleich intensiver Linien ist hier aber wohl eher erfüllt als beim Bromspektrum, weil Jod keine Isotope besitzt. Die Idealisierungen, mit denen die Rechnungen in I durchgeführt wurden, sind demnach auch beim Jodspektrum nicht alle erfüllt, wir können aber versuchen, ob die in I entwickelten Ergebnisse von der Erfüllung der idealisierenden Annahmen empfindlich abhängen.

Im Einklang mit den Beobachtungen Nakamuras[10] und Agarbiceanus[20] nehmen wir an, daß das Sättigungsgebiet des Fremdgaseffektes durch sehr starke Linienverbreiterungen zu deuten ist. Wegen der höheren Fehlergrenze wurde der Grenzwert des scheinbaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}_H = 0{,}4343\ S/d$ durch Mittelbildung zu 637 l/Mol cm aus unseren

[13] G. Herzberg u. S. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **147**, 434 [1934].

[14] S. D. Cornell, Physic. Rev. **51**, 595 [1937].

[15] E. Lindholm, Diss. Uppsala 1942.

[16] H. N. Foley, Physic. Rev. **69**, 227 [1946].

[17] G. Kortüm u. H. Verleger, Proc. physic. Soc. **63**, 462 [1950].

[18] H. Margenau u. W. W. Watson, Physic. Rev. **51**, 48 [1937].

[19] H. Margenau u. D. T. Warren, Physic. Rev. **51**, 748 [1937].

[19a] W. Lasareff, Z. Physik **64**, 598 [1930].

[20] I. Agarbiceanu, Ann. Physique **2**, 397 [1934].

[21] W. Opechowski, Act. physic. polon. **3**, 308 [1934].

Messungen bestimmt. Durch Division der Ordinatenwerte der Abb. 1 durch 637 und durch Multiplikation der Abszissenwerte mit 637 wurden die in der Abb. 1 eingezeichneten Skalen am oberen und rechten Rand erhalten. Durch Vergleich der so gedeuteten Abb. 1 mit der in I angegebenen Abb. 2 kann für jeden Meßpunkt das Verhältnis von Linienbreite zu Linienabstand β bestimmt werden. Für die Auswertung der Messungen für $z = 30$ cm und 10 cm wurden die Erweiterungen der Abb. (I, 2) durch asymptotische Entwicklung der Bessel-Funktion nach Gl. (I, 22) numerisch berechnet. Diese Auswertung ergab, daß β bei jeder Schichtdicke linear mit dem Druck zunimmt. Die Minima in Abb. 1 kommen so zustande, daß beim Eintragen dieser Werte in das Rechenblatt (I, Abb. 2) mit wachsendem Druck die zu verschiedenen β-Werten gehörenden Kurven durchlaufen werden. Auch die für verschiedene Schichtdicken ermittelten β-Werte fallen zusammen, wenn sie gegen den Druck aufgetragen werden. Es kann daher angegeben werden:

$$\beta = 0{,}1097 + 44{,}59\, N\,. \tag{4}$$

(N = Zahl der Mole Jod pro Liter.) Durch Einsetzen dieser β-Werte in die in I durchgeführten Rechnungen können die Jodmessungen gedeutet werden. Die so berechneten Extinktionskoeffizienten sind in Abb. 1 durch Kreuze markiert worden. Die kleinen Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Werten für die Schichtdicken $z = 1$ cm und 0,475 cm sind vermutlich wie die entsprechenden Werte bei den Brommessungen auf Fehler in der Volumen- und Schichtdickenbestimmung der Küvetten zurückzuführen.

Auch die Messungen der J_2-N_2-Mischungen sind auf diese Weise auswertbar. Auch hier sind die Linienbreiten linear vom Druck abhängig. Für die J_2-N_2-Mischungen ist Gl. (4) zu erweitern in:

$$\beta = 0{,}1097 + 44{,}59\, N + 53{,}15\, F\,. \tag{5}$$

(F = die Zahl der Mole Stickstoff pro Liter.) Die in Abb. 3 und 4 eingezeichneten Kreuze wurden mit (5) und I, Abb. 2, berechnet.

Die Berechnung der Gesamtabsorption überlappender Spektrallinien ist also in der Lage, die Messungen mit Joddampf bei 5461 Å darzustellen, obwohl die Voraussetzungen der Herleitung nicht exakt erfüllt sind. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß in dieser Auswertung keine weiteren variablen Konstanten benutzt werden. Benutzt wird nur der aus den Experimenten bestimmte Wert von $\bar{\varepsilon}_H = 637$. Mit dieser Angabe allein können die Messungen in so guter Übereinstimmung durch die Theorie erfaßt werden.

Die Deutung der aus (5) ermittelten Linienbreiten mit den in I angegebenen Vorstellungen führt zu physikalisch vernünftigen Ergebnissen. Der druckunabhängige Teil von β ($\beta_0 = 0{,}1097$) kann als Doppler-Breite gedeutet werden. Entnehmen wir den Angaben Agarbiceanus für das arithmetische Mittel der Linienabstände $d = 0{,}271\ \mathrm{cm}^{-1}$, so folgt daraus und aus der berechneten Doppler-Breite $\beta_0 = 0{,}1048$. Dieser berechnete Wert für β_0 entspricht einer Gaußschen Linienform, während der ermittelte Wert von 0,1097 einer Dispersionsverteilung der Linienform entspricht. Für die folgenden Berechnungen wollen wir nun annehmen, daß dem aus der Doppler-Breite berechneten Wert von $\beta_0 = 0{,}1048$ bei den Rechnungen mit Dispersionsform ein $\beta_0 = 0{,}1097$ zugeordnet werden kann, mit anderen Worten, daß die Benutzung des arithmetischen Mittelwertes für den Abstand d statthaft ist. Würde eine theoretische Berechnung der Gesamtabsorption überlappender Linien bei Überlagerung von Doppler- und Dispersionsform der Linien vorliegen, so könnten aus dem mit unserer Methode ermittelten β_0 auch die Linienabstände genau bestimmt werden. Wegen dieser Überlagerung der beiden Linienformen ist nicht zu erwarten, daß mit Gl. (5) und Gl. I (18) auch noch Jodmessungen mit noch größeren Schichtdicken von etwa 300 cm mit der in Abb. 1 gewonnenen Genauigkeit dargestellt werden können.

Mit dem arithmetischen Mittelwert für d können wir die mittlere Oszillatorenstärke einer Jodlinie zu $f = 7{,}45 \cdot 10^{-7}$ angeben. Die in Abb. 1 dargestellten Messungen zeigen, wie fehlerhaft die Bestimmung der Oszillatorenstärke sein kann, wenn in einem Linienspektrum nicht mit hohen Drucken nach Regel 1 (I) gemessen wird.

Den druckabhängigen Teil der Dämpfungskonstanten in Gl. (5) wird man in erster Näherung nach der Lorentzschen Stoßtheorie deuten. Aus dem Landolt-Börnstein[22] berechnen wir für 210° C folgende gaskinetische Durchmesser:

$$\sigma_{J_2}(483^\circ\,\mathrm{K}) = 6{,}56^\circ\,\text{Å}\,, \qquad \sigma_{N_2}(483^\circ\,\mathrm{K}) = 3{,}55\,\text{Å}\,.$$

Das Verhältnis der gaskinetischen Durchmesser $\frac{\sigma_{J_2-J_2}}{\sigma_{J_2-N_2}}$ hat den Betrag 1,3, wenn für $\sigma_{J_2-N_2}$ das arithmetische Mittel der beiden Einzeldurchmesser genommen wird. Das Verhältnis der optischen Wirkungsdurchmesser

[22] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 6. Aufl., Bd. I, 1, Springer 1950.

bei J_2—J_2-Begegnungen zum Durchmesser bei J_2—N_2-Begegnungen kann mit der Genauigkeit der Gl. (5) zu 1,37 angegeben werden. Diese Angabe ist unabhängig von der Annahme über den mittleren Linienabstand und besitzt die Genauigkeit der Auswertung der Abb. 1 und der Abb. 3. Von einer Resonanz zwischen Eigenmolekülen ist hier also nichts zu beobachten. Das stimmt überein mit den Überlegungen Margenaus[23], nach denen die Resonanzwechselwirkung der Oszillatorenstärke proportional ist, die hier in Molekülspektren klein ist.

Der Absolutwert der optischen Wirkungsdurchmesser kann nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die Relativwerte zwischen verschiedenen Gasen angegeben werden. Wir müssen hier wieder die Annahme über den mittleren Linienabstand benutzen. So erhalten wir für die Jodstoßpaare einen optischen Durchmesser von 11,6 Å, also einen um einen Faktor 1,77 größeren Wert als nach der Gaskinetik. Für Jod-Stickstoff-Begegnungen erhalten wir 8,48 Å für die optischen Durchmesser, also um einen Faktor 1,67 höhere Werte als die gaskinetischen Durchmesser.

Es ist vielleicht noch beachtenswert, daß wir mit diesen Messungen und Berechnungen kleinere Wirkungsdurchmesser erhalten, als sie sonst teilweise angegeben werden. Kondratjew und Polak[9] geben nach dem schon besprochenen Verfahren für $\sigma_{J_2-N_2}$ 49 Å an. Für $\sigma_{Br_2-N_2}$ berechnen Kondratjew und Avramenko[11] 53 Å. Eliaschewitsch[24] kommt bei der Berechnung der Energieübertragung bei der Joddampffluoreszenz ebenfalls zu höheren Durchmessern als wir. ($\sigma_{J_2-N_2} = 52$ Å, $\sigma_{J_2-H_2} = 20$ Å.)

Eliaschewitsch benutzt für seine Berechnungen die Theorie von Stern und Vollmer[25]. Diese setzt aber ausdrücklich die Gültigkeit des B.G. voraus, das hier nicht gilt. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß Matheson[26] bei seiner sorgfältigen Untersuchung der CO-Bande im UR auch nur den kleinen Korrektionsfaktor 1,2 bis 1,3 zwischen optischen und gaskinetischen Durchmessern findet. Auch er untersucht die Abweichungen vom L.G. eingehend.

Opechowski[21] beobachtete bei seinen Feinstrukturuntersuchungen, daß die Gesamtabsorption der Jodlinien stärker als nach dem von Ladenburg und Reiche angegebenen Wurzelgesetz mit dem Druck zunimmt (vgl. I.). Er vermutete daher, daß die Linienbreite nicht nur nach Lorentz mit dem Druck linear zunimmt, sondern daß sie wegen induzierter Prädissoziation noch stärker mit dem Druck zunehmen würde. Wir haben aber zeigen können, daß diese Zunahme der Gesamtabsorption durch die Überlagerungseffekte der Linien zu deuten ist. Wie schon Lochte-Holtgreven[27] bemerkte, sollte auch die Änderung der Lebensdauer durch Prädissoziation hinsichtlich der Linienbreite nur wie eine zusätzliche Dämpfung wirken. Die Prädissoziation wäre also auch durch die von uns benutzten Formeln zu erfassen. Die Theorie der induzierten Prädissoziation wird häufig bei der Deutung der Halogenspektren herangezogen. Leider werden meist nur qualitative Angaben hierüber gemacht, bei quantitativen Untersuchungen müßten nach der Theorie der Prädissoziation die optischen Wirkungsdurchmesser dann wellenlängenabhängig werden, worüber uns keine genauen Messungen bekannt sind.

Wir haben also mit den hier durchgeführten Überlegungen einige Aussagen über die Feinstruktur der Jodlinien machen können. Diese Aussagen sind nicht als Notbehelf für fehlende Feinstrukturuntersuchungen anzusehen. Die Fehlergrenze bei Feinstrukturuntersuchungen ist für quantitative Aussagen bei stark überlappenden Linien stark erhöht. Zum Beispiel findet Agarbiceanu[20] bei den Feinstrukturuntersuchungen mit Joddampf keine Proportionalität der Linienbreiten mit dem Fremdgasdruck. Das liegt daran, daß er bei seinen Auswertungen die Überlappung der Linien nicht ohne weiteres berechnen kann. Bei kleinen Drucken, bei denen die Überlappungen nicht so stark sind, findet er Halbwertsbreiten von 0,03 cm^{-1} und 0,025 cm^{-1}, für diesen Fall würde aus unseren Berechnungen eine Halbwertsbreite von 0,0291 cm^{-1} folgen, was also noch innerhalb der Fehlergrenze der Agarbiceanuschen Methode eine Übereinstimmung bedeutet. Am brauchbarsten wäre eine Kombination der Feinstrukturuntersuchung mit der hier beschriebenen Methode der Gesamtabsorption, um exakte Aussagen machen zu können.

An die in I erwähnten Theorien der Linienverbreiterungen ist noch der hier und in II beobachtete Übergang ins Kontinuum anzuschließen. Dieser Übergang erfolgt bei den beiden untersuchten Halogenen, ohne daß eine quadratische Druckabhängigkeit nach der statistischen Theorie (vgl. I) beobachtet werden konnte. Bei großen Drucken war aber nicht nur unsere

[23] H. Margenau, Physic. Rev. **49**, 596 [1936].
[24] M. Eliaschewitsch, Physik. Z. Sowjetunion **16**, **510** [1932].
[25] O. Stern u. M. Vollmer, Physik. Z. **20**, 187 [1919].
[26] L. A. Matheson, Physic. Rev. **40**, 813 [1932].
[27] W. Lochte-Holtgreven, Z. Physik **50**, 362 [1936].

experimentelle Methodik mit größeren Fehlern behaftet, sondern die genaue Bestimmung der β-Werte wird hier dadurch erschwert, daß bei hohen Linienbreiten die zu verschiedenen β-Werten gehörenden Kurven des Rechenblattes I, Abb. 2, immer enger zusammenlaufen, bis für $\beta > 2$ die Bestimmung prinzipiell unmöglich wird. Auch diese Untersuchungen an Joddampf sind eine Stütze dafür, daß die relativ starke Änderung des Spektrums von der Rotationsstruktur zum Kontinuum ohne Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, daß lediglich durch überlappende Linien ohne sonstige physikalische Besonderheiten die verschiedensten Druckfunktionen der Extinktion vorkommen können. In Abb. 1 steigt z. B. im rechten Teil der Kurve für $z = 1$ cm $\bar{\varepsilon}$ ungefähr linear mit dem Druck an. Die Extinktion ist also in diesem Bereich etwa proportional dem Quadrat des Druckes, hier kann also daraus nicht ohne weiteres auf das Vorhandensein von Assoziaten geschlossen werden. Unsere Überlegungen können daher wahrscheinlich auch in anderen Fällen bisher anormal erscheinender Absorptionsbeobachtungen von Nutzen sein.

Herrn Prof. G. Kortüm danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für Gelegenheit zu Diskussionen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung einer Mikrowaage.

Interferenzpunkt-Streuung auf Röntgen-Rückstrahlaufnahmen

Von Gerhard Frohnmeyer

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 319—331 [1951]; eingegangen am 11. Mai 1951)

1. Zur Aufklärung der Ursachen der Interferenzpunktstreuung wird eine Versuchsanordnung entwickelt, mit deren Hilfe eine streng monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt werden kann, die nur noch Cu-K_{α_1} enthält. Dies geschieht

a) durch Monochromatisierung und Fokussierung der Primärstrahlung mit Hilfe eines gebogenen und angeschliffenen Quarzkristalles und durch Ausblendung von Cu-K_{α_1} genau an der Fokussierungsstelle mittels eines 0,015 mm breiten Silberspaltes;

b) durch Anwendung eines Doppel-Kristallmonochromators in der Anordnung nach Guinier.

Die erste Methode erweist sich im vorliegenden Fall trotz größerer Justierungsschwierigkeiten als geeigneter, vor allem weil kürzere Expositionszeiten benötigt werden (12—15 Stdn.).

2. a) Auf Röntgenrückstrahlaufnahmen nach den obigen Verfahren an grobkörnigem, spannungsfreiem Aluminium vom Reinheitsgrad 99,999% mit reiner Cu-K_{α_1}-Strahlung wird festgestellt, daß *alle* Interferenzpunkte auf den zugehörigen Debye-Scherrer-Ring zu liegen kommen. Dies bedeutet, daß alle Kristallite eine einheitliche Gitterkonstante haben innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm$ 0,05 XE.

b) Bei Aufnahmen unter denselben Bedingungen an elektrolytisch hergestelltem und im Vakuum spannungsfrei geglühtem Chrompulver treten Streuungen der einzelnen Interferenzpunkte auf. Dies bedeutet, daß die Gitterkonstanten in den einzelnen Kristalliten selbst und von Kristallit zu Kristallit verschiedene Werte haben. Die Werte der Gitterkonstanten erstrecken sich über ein Intervall von $\pm$ 0,4 XE.

c) Wird das gleiche Chrompulver im Hochvakuum einige Zeit bei einer Temperatur knapp unter seinem Schmelzpunkt (über 2000° C) ausgeglüht und auf diese Weise von eingeschlossenen Gasen befreit, so wird ein einheitlicher Wert der Gitterkonstanten innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm$ 0,06 XE erhalten.

3. Die Interferenzpunktstreuung ist also bei sehr reinen Elementen *nicht* eine Eigenschaft der Stoffe, sondern eine Folge nicht ausreichender Monochromatisierung der Primärstrahlung.

4. Ist die durch die natürliche Linienbreite der Spektrallinien und geometrische Faktoren des Aufnahmeverfahrens bedingte Breite des Debye-Scherrer-Ringes größer als die Ausdehnung der Einzelreflexe, dann liegen auch bei bester Monochromatisierung der Strahlung die einzelnen Reflexe über diesen Bereich verstreut. Zur Ausschöpfung des ganzen Reflexionswinkelbereiches wird die Probe um kleine Winkelbeträge während der Aufnahme gedreht (Kippverfahren).

5. Diese Erkenntnis ermöglicht ein Verfahren, welches Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten an grobkristallinen Stoffen auch ohne streng monochromatische Strahlung gestattet. Die Probe wird um kleine Winkelbereiche ($\pm$ 2°) während der Aufnahme gekippt. Dabei ent-

experimentelle Methodik mit größeren Fehlern behaftet, sondern die genaue Bestimmung der β-Werte wird hier dadurch erschwert, daß bei hohen Linienbreiten die zu verschiedenen β-Werten gehörenden Kurven des Rechenblattes I, Abb. 2, immer enger zusammenlaufen, bis für $\beta > 2$ die Bestimmung prinzipiell unmöglich wird. Auch diese Untersuchungen an Joddampf sind eine Stütze dafür, daß die relativ starke Änderung des Spektrums von der Rotationsstruktur zum Kontinuum ohne Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, daß lediglich durch überlappende Linien ohne sonstige physikalische Besonderheiten die verschiedensten Druckfunktionen der Extinktion vorkommen können. In Abb. 1 steigt z. B. im rechten Teil der Kurve für $z = 1$ cm $\bar{\varepsilon}$ ungefähr linear mit dem Druck an. Die Extinktion ist also in diesem Bereich etwa proportional dem Quadrat des Druckes, hier kann also daraus nicht ohne weiteres auf das Vorhandensein von Assoziaten geschlossen werden. Unsere Überlegungen können daher wahrscheinlich auch in anderen Fällen bisher anormal erscheinender Absorptionsbeobachtungen von Nutzen sein.

Herrn Prof. G. Kortüm danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für Gelegenheit zu Diskussionen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung einer Mikrowaage.

Interferenzpunkt-Streuung auf Röntgen-Rückstrahlaufnahmen

Von Gerhard Frohnmeyer

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 319—331 [1951]; eingegangen am 11. Mai 1951)

1. Zur Aufklärung der Ursachen der Interferenzpunktstreuung wird eine Versuchsanordnung entwickelt, mit deren Hilfe eine streng monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt werden kann, die nur noch Cu-K_{α_1} enthält. Dies geschieht

a) durch Monochromatisierung und Fokussierung der Primärstrahlung mit Hilfe eines gebogenen und angeschliffenen Quarzkristalles und durch Ausblendung von Cu-K_{α_1} genau an der Fokussierungsstelle mittels eines 0,015 mm breiten Silberspaltes;

b) durch Anwendung eines Doppel-Kristallmonochromators in der Anordnung nach Guinier.

Die erste Methode erweist sich im vorliegenden Fall trotz größerer Justierungsschwierigkeiten als geeigneter, vor allem weil kürzere Expositionszeiten benötigt werden (12—15 Stdn.).

2. a) Auf Röntgenrückstrahlaufnahmen nach den obigen Verfahren an grobkörnigem, spannungsfreiem Aluminium vom Reinheitsgrad 99,999% mit reiner Cu-K_{α_1}-Strahlung wird festgestellt, daß *alle* Interferenzpunkte auf den zugehörigen Debye-Scherrer-Ring zu liegen kommen. Dies bedeutet, daß alle Kristallite eine einheitliche Gitterkonstante haben innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm$ 0,05 XE.

b) Bei Aufnahmen unter denselben Bedingungen an elektrolytisch hergestelltem und im Vakuum spannungsfrei geglühtem Chrompulver treten Streuungen der einzelnen Interferenzpunkte auf. Dies bedeutet, daß die Gitterkonstanten in den einzelnen Kristalliten selbst und von Kristallit zu Kristallit verschiedene Werte haben. Die Werte der Gitterkonstanten erstrecken sich über ein Intervall von $\pm$ 0,4 XE.

c) Wird das gleiche Chrompulver im Hochvakuum einige Zeit bei einer Temperatur knapp unter seinem Schmelzpunkt (über 2000° C) ausgeglüht und auf diese Weise von eingeschlossenen Gasen befreit, so wird ein einheitlicher Wert der Gitterkonstanten innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm$ 0,06 XE erhalten.

3. Die Interferenzpunktstreuung ist also bei sehr reinen Elementen *nicht* eine Eigenschaft der Stoffe, sondern eine Folge nicht ausreichender Monochromatisierung der Primärstrahlung.

4. Ist die durch die natürliche Linienbreite der Spektrallinien und geometrische Faktoren des Aufnahmeverfahrens bedingte Breite des Debye-Scherrer-Ringes größer als die Ausdehnung der Einzelreflexe, dann liegen auch bei bester Monochromatisierung der Strahlung die einzelnen Reflexe über diesen Bereich verstreut. Zur Ausschöpfung des ganzen Reflexionswinkelbereiches wird die Probe um kleine Winkelbeträge während der Aufnahme gedreht (Kippverfahren).

5. Diese Erkenntnis ermöglicht ein Verfahren, welches Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten an grobkristallinen Stoffen auch ohne streng monochromatische Strahlung gestattet. Die Probe wird um kleine Winkelbereiche ($\pm$ 2°) während der Aufnahme gekippt. Dabei ent-

stehen an Stelle jedes einzelnen Reflexes spektrale Streifen, deren Schwärzungsmaxima auf den Reflexionsringen der Eigenstrahlungen liegen. Eine sichere Zuordnung einzelner Reflexe zu bestimmten Wellenlängen ist damit möglich.

6. Durch Anwendung des Kippverfahrens lassen sich röntgenographische Spannungsmessungen auch an grobkörnigen Metallen ausführen. Insbesondere können die Spannungszustände einzelner Kristallite ermittelt werden.

Das hohe Auflösungsvermögen von Röntgenrückstrahlaufnahmen[1,2] kann bei Stoffen mit Kristallitgrößen über 10^{-4} cm nicht ausgenützt werden, weil die Debye-Scherrer-Ringe in einzelne Reflexe aufgelöst sind, die um die Ringmitten stark streuen (Abb. 1*). Außerdem finden sich in den Bereichen zwischen den Ringen zahlreiche punktförmige Reflexe. Eine Relativbewegung von Film und Präparat während der Belichtung zur Erfassung einer größeren Zahl von reflexionsfähigen Kristalliten bringt zwar eine gewisse Besserung, ist aber nicht imstande, in der Mehrzahl dieser Fälle eine genaue Messung der Gitterkonstanten zu ermöglichen.

Die Frage der Ursachen der Interferenzpunktstreuung wurde seit 1938 in zahlreichen Arbeiten behandelt, ohne daß bisher eine allgemein gültige Erklärung gefunden werden konnte. Dabei wurde meist die Ursache in den Eigenschaften des Werkstoffes gesucht, z. B. Brechung, Totalreflexion, Deformationen von Kristalliten infolge von Behinderung an den Korngrenzen usw.[3–8].

Es erschien daher angebracht, den Einfluß einer Steigerung der Monochromasie der Strahlung auf die Interferenzpunktstreuung zu untersuchen. Wie Abb. 2 zeigt, die am gleichen Aluminium-Präparat wie Abb. 1, aber unter Vorschaltung eines Pentaerythritkristalles gewonnen wurde, ist zwar die Zahl der nicht auf den Interferenzringen liegenden Reflexe deutlich verringert, aber der Zwischenraum zwischen den beiden Komponenten des K_α-Dublettes ist noch von zahlreichen punktförmigen Reflexen erfüllt, ebenso die äußeren Nachbarbereiche der beiden Ringe. Da die Expositionszeit bei einer Fokussierungsblende von 0,5 mm Durchmesser 24 Stdn. betrug, erschien es aussichtslos, eine weitere Verbesserung der Monochromasie der Strahlung mit Hilfe von ebenen Kristallmonochromatoren zu versuchen. Es wurden daher als Monochromatoren gekrümmte Quarzkristalle[9–12] verwendet.

Bei der ersten Versuchsanordnung wurde mit Hilfe eines sehr engen Spaltes das Maximum der $K_{\alpha 1}$-Linie hinter dem Quarzkristall ausgeblendet und als Strahlungsquelle benützt. Bei der zweiten Versuchsanordnung wurden zwei gekrümmte Quarzkristalle in der Anordnung von Guinier zu einem Doppelkristall-Monochromator vereinigt.

Auf diese Weise gelang es, die Monochromasie der Strahlung soweit zu steigern, daß die Interferenzbreiten in die Größenordnung der natürlichen Spektrallinienbreiten kommen.

I. Erste Versuchsanordnung

Monochromator mit *einem* Kristall

Die Röntgenstrahlung geht als divergentes Bündel vom Brennfleck einer Metalix-Feinstrukturröhre aus und trifft auf den gebogenen und angeschliffenen konkaven Quarzkristall (Abb. 3). Der Fokussierungspunkt der reflektierten Strahlen ist bei symmetrischem Anschliff des Kristalls gleichweit von der Kristallmitte entfernt wie der Brennpunkt der Röhre. Der ebene Film wird so zwischen Fokussierungspunkt und plättchenförmigem Präparat angeordnet, daß die Fokussierungsbedingungen von Seemann-Bohlin erfüllt sind. Gegenüber Aufnahmen mit einem ebenen Pentaerythritkristall beträgt die Expositionszeit nur etwa ein Drittel.

Die Versuchseinrichtung zeigt die Abb. 4. Der horizontale Austritt der Strahlung ermöglicht die Anordnung aller apparativen Einzelteile auf einer massiven U-Eisenschiene. Diese lagert einerseits schwenkbar an einem an der Unterseite des Röhrenkopfes befestigten Bolzen, andererseits auf der Tischplatte. Zwischen Röhrenkopf und U-Schiene ist ein kurzer Schwenkarm zwischengeschaltet, so daß außer der Drehmöglichkeit der Schiene um die Brennfleckmitte der Röhre auch eine Drehung um die

* Abb. 1 u. 2 s. Tafel S. 320a.

[1] U. Dehlinger, Z. Kristallogr. Abt. A **65**, 161 [1927].

[2] A. E. van Arkel, Z. Kristallogr. Abt. A **67**, 235 [1928].

[3] W. L. Bragg u. H. Lipson, Nature [London] **141**, 367 [1938].

[4] E. Schiebold, Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Loeben **86**, 278 [1938].

[5] F. Regler, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 249 u. 273 [1942].

[6] A. Kochendörfer, Z. Kristallogr., Abt. A **105**, 10 [1943].

[7] F. Lihl, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **23**, 300 [1944].

[8] A. Kochanowska, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **23**, 301 [1944].

[9] H. H. Johann, Z. Physik **69**, 185 [1931].

[10] Y. Cauchois, J. Physique Radium **3**, 320 [1932].

[11] T. Johannson, Z. Physik **84**, 541 [1933].

[12] A. Guinier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**, 31 [1946]; **226**, 656 [1948].

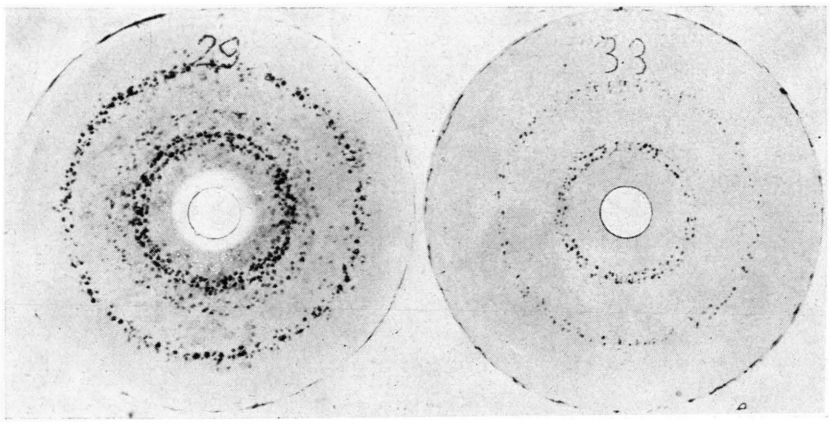
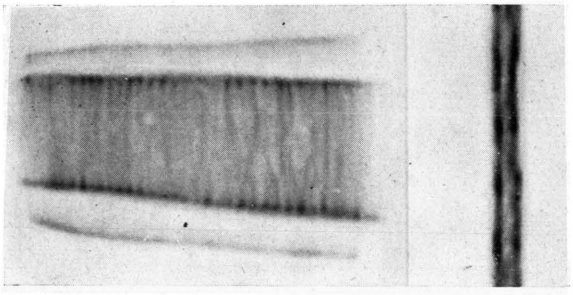


Abb. 1. Abb. 2.

Abb. 1. Interferenzpunktstreuung im „weiteren" Sinn (grober Effekt). Al-Präparat mit Co-K-Strahlung.
Abb. 2. Interferenzpunktstreuung im „engeren" Sinn (feiner Effekt). Al-Präparat mit Co-K_α-Strahlung.



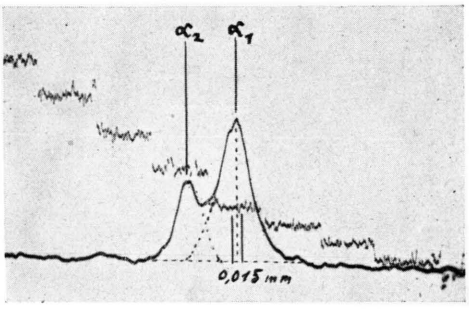


Abb. 5. Abb. 6. Abb. 7.

Abb. 5. Brennfleck am Hauptfenster (2 × 1 mm² optisch wirksame Ausdehnung; 24-fach lin. vergr., aufgen. mit 0,05 mm Lochblende).
Abb. 6. Strichförmiger Brennfleck am Nebenfenster (0,15 × 12 mm² optisch wirksame Ausdehnung; 24-fach lin. vergr., aufgen. wie bei Abb. 5).
Abb. 7. Photometerkurve des fokussierten Cu-K_α-Dubletts. (Photometerspaltbreite: 0,001 mm, Übersetzungsverh.: 1:100). Ausblendung von Cu-$K_{\alpha 1}$ mit Spaltblende 0,015 mm.

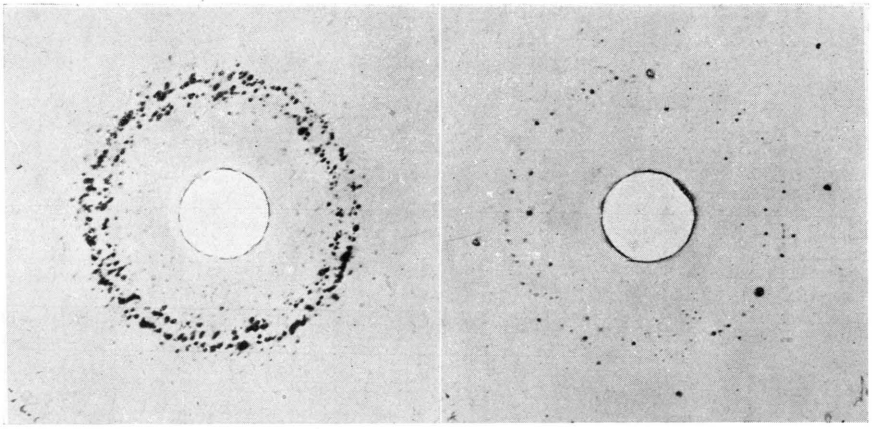


Abb. 8. Bei 400° C geglüht. Abb. 9. Bei 550° C geglüht.

Abb. 8 und 9. Stehende Aufnahmen mit Cu-K-Strahlung an spannungsfrei geglühten Al (99,999%)-Proben.

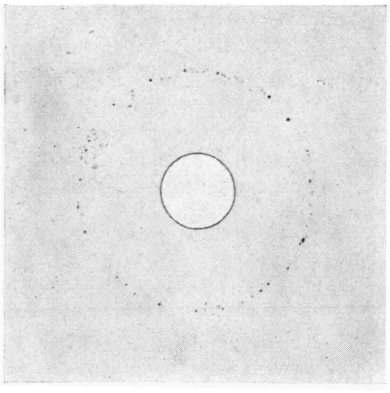


Abb. 11.

Abb. 11. Stehende Aufnahme an Al (99,999%) bei 350° C spannungsfrei geglüht mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung.

Abb. 12. Probe bei 400° C geglüht (vgl. Abb. 8).

Abb. 13. Probe bei 550° C geglüht (vgl. Abb. 9).

Abb. 12 und 13. Kippaufnahmen mit Cu-K-Strahlung an spannungsfrei geglühtem Al (99,999%).

Abb. 14. Kippaufnahme mit Cu-K-Strahlung an Duralumin bei 550° C geglüht, in H_2O abgeschreckt.

Abb. 15. Stehende Aufnahme mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung an elektrolytisch hergestelltem Chrom. Probe bei über 2000° C im Hochvakuum geglüht.

Abb. 16. Probe bei 650° C im Vakuum geglüht.

Abb. 17. Probe bei über 2000° C im Hochvakuum geglüht.

Abb. 16 und 17. Kippaufnahmen mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung an elektrolytisch hergestelltem Chrom.

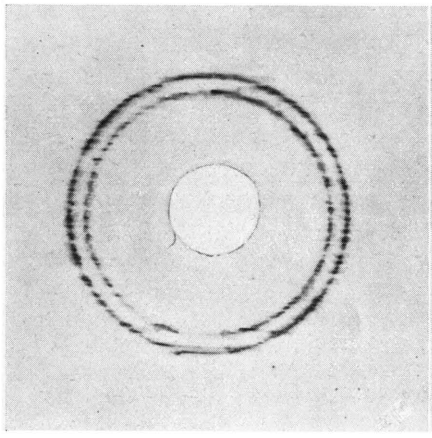


Abb. 12.

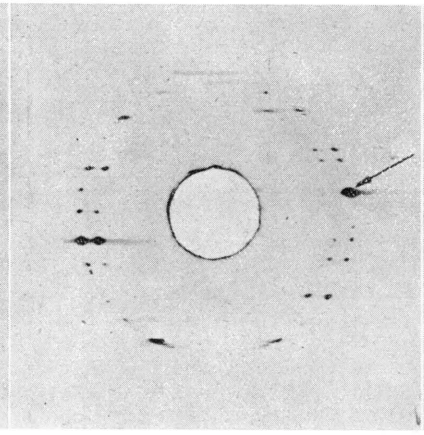


Abb. 13.

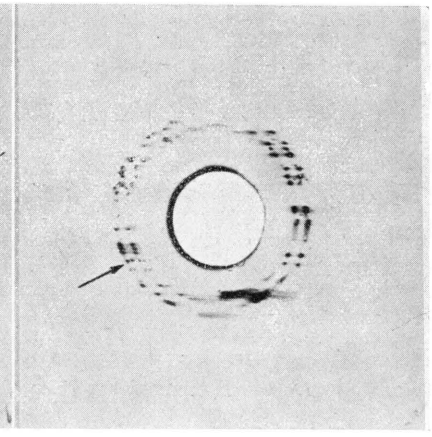


Abb. 14.

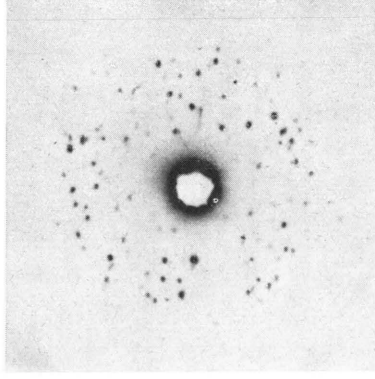


Abb. 15.

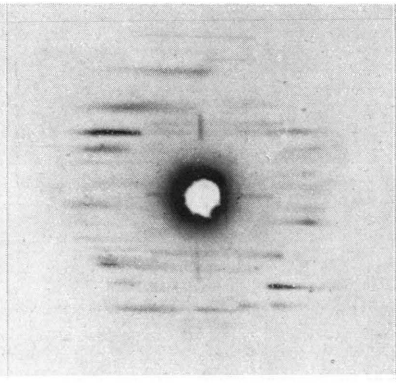


Abb. 16.

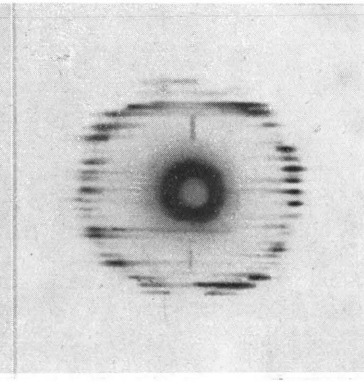


Abb. 17.

Mitte des Kristallmonochromators erreicht werden kann. Für eine genaue Justierung der Apparatur ist eine möglichst weitgehende Konstanz der Raumtemperatur und der Temperatur des Röhrenkopfes wesentlich. Eine Temperaturkonstanz bis auf 1° C wurde erhalten, wenn zwischen den einzelnen Aufnahmen nicht abgeschaltet und tagelang mit derselben Spannungs- und Stromeinstellung gearbeitet wurde.

Lochkammeraufnahmen der Brennflecke einer Müller-Feinstrukturröhre mit einer sehr feinen Lochblende (0,05 mm Durchmesser) zeigen die beiden Abb. 5* und 6. Die Inhomogenität der Brennfleckbelegung rührt von der Heizwendel der Glühkathode her, deren uneinheitliche Elektronenemission auf der Anode abgebildet wird. Für Röntgenrückstrahlaufnahmen mit Primärstrahlung ist die ungleichmäßige Brennfleckbelegung im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Bei Monochromatisierung und gleichzeitiger Fokussierung der Strahlung hingegen muß diese beachtet werden. Es ist bemerkenswert, daß sich bei fokussierten Aufnahmen mit dem quadratischen Brennfleck des Hauptfensters eine bessere Trennung des Cu-K_α-Dubletts erreichen läßt als bei Verwendung des Strichfokus am Nebenfenster, falls der Bereich des fast homogenen Mittelteils ausgenützt wird. Offenbar stören die bei der relativ großen Ausdehnung des Brennflecks nicht genau auf dem Fokussierungskreis liegenden Randgebiete, die zwangsläufig mit zur Reflexion gelangen, bei der Dublettaufspaltung nicht wesentlich. Auch bei Verwendung des vertikal stehenden Strichfokus sind gute Dublettaufspaltungen möglich, wenn im Röhrenfenster mit einer feinen horizontalen Spaltblende (0,2 mm und weniger) ausgeblendet wird. Offensichtlich wirken sich aber beim Strichfokus *ohne Blende* die intensiver leuchtenden Knoten an beiden Rändern wie zwei eng nebeneinander liegende getrennte Lichtquellen aus, was eine gewisse Unschärfe der Fokussierung und damit eine weniger gute Dublettaufspaltung verursacht. Da eine sehr enge Horizontalausblendung des 12 mm langen Brennstriches wie eine Lochkammerblende wirkt, tritt zwar ein beträchtlicher Intensitätsverlust ein, gleichzeitig wird aber die störende Wirkung der intensiver strahlenden Randknoten vermindert. Diese wirken nur noch als einzelne Inhomogenitätsstellen und nicht mehr als kompakte Leuchtstriche. Ein vollkommen homogener Brennstrich mit einer optisch wirksamen Breite von 0,1 mm wäre die Ideallösung.

Der verwendete Quarzkristall hat die Abmessungen $10 \times 40 \times 0{,}5$ mm³, ist auf einen Radius von 50 cm gebogen, mit dem halben Radius von 25 cm symmetrisch zur reflektierenden Netzebene $(10\bar{1}1)$ angeschliffen und reflektiert das Cu-K_α-Dublett unter einem Winkel von 13° 21′. Er wird durch die sinnreiche Anordnung von Plattfedern mittels Schrauben an den Rändern auf die gebogene Unterlage gedrückt und so ständig auf dem richtigen Krümmungsradius gehalten.** Die ganze Kristallhalterung ist um die Kristallmitte drehbar gelagert. Eine gegenüber der konkaven Seite der Kristalloberfläche bewegliche Schneide dient zur genauen Definierung der Einstrahlstelle in der Mitte des Kristalls und zugleich als Streustrahlenblende. Bei enger Ausblendung und größter Annäherung der Streustrahlenblende an die Kristalloberfläche wird ein Bereich von 2—3 mm Breite angestrahlt. Die Fokussierungsstelle des reflektierten konvergenten Strahlenbündels wird mit Hilfe eines Leuchtschirmes zunächst ungefähr und dann genauer photometrisch bestimmt. Die Abb. 7 zeigt eine Photometerkurve des Cu-K_α-Dubletts, die genau an der Fokussierungsstelle aufgenommen ist. Die sehr schmale fokussierte Linie wurde mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer von Zeiß vermessen. Das ganze Dublett hat eine Breite von 0,2 mm. Die Maxima von Cu-K_{α_1} und Cu-K_{α_2} haben einen Abstand von $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm. Eine vollständige Dublett-Trennung bis zur Basis ist nicht vorhanden. Hier machen sich

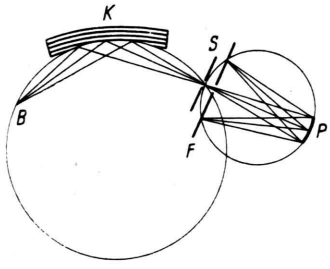


Abb. 3. Prinzip der 1. Versuchsanordnung. Ein Quarzkristall mit Spaltblende. (B = Brennfleck; K = symmetrisch angeschliffener Quarzkristall; S = Spaltblende; F = Film; P = Präparat.)

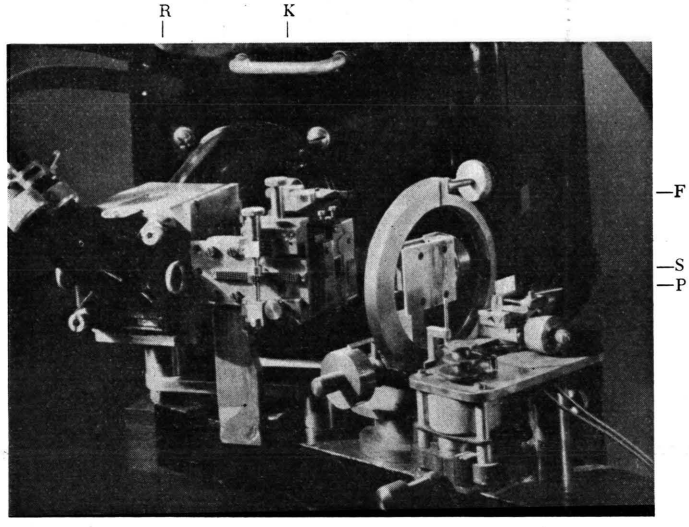


Abb. 4. Versuchsanordnung. R = Röhre, K = Quarzkristall, F = Filmträger, S = Spaltblende, P = Präparat mit Kippvorrichtung.

* Abb. 5—9 s. Tafel S. 320a.

** Herrn Dozent Dr. H. Jagodzinski vom Mineralogischen Institut der Universität Marburg sei für die Überlassung der Quarzkristalle mit Einspannvorrichtung und für wertvolle Hinweise zu deren Anwendung verbindlichst gedankt.

neben der Einwirkung der Brennfleckausdehnung auch bei Quarz die nicht idealen Gittereigenschaften bemerkbar.

Zur Abtrennung noch vorhandener Bremsstrahlungsanteile an den Rändern des fokussierten Dubletts und zur Ausblendung einzelner Teilstücke wurde auf die Herstellung einer möglichst präzisen Spaltblende die größte Sorgfalt verwendet*. Für eine scharfe Ausblendung ist ein möglichst großes Absorptionsvermögen der Spaltkanten wichtig. Dies wird durch einen stumpfen Anschliff der Kanten (85°) und durch die Wahl eines hochabsorbierenden Metalls (Silber) erreicht. Die Spaltbreite ist mittels eines Feintriebes mit Trommelablesung auf 0,002 mm genau parallel einstellbar. Die eine der beiden Silberkanten ist mit der Blendenhalterung fest verbunden, während die andere relativ zu ihr verschoben werden kann. So ist es möglich, jedes beliebige Intervall der ganzen Dublettbreite auszublenden und den Spalt genau auf das Maximum von Cu-K_{α_1} oder andere Teilstücke einzustellen. Eine Spaltbreite von nur 0,015 mm hat sich als notwendig erwiesen, um mit Sicherheit auch kleinste von Cu-K_{α_2} herrührende Strahlungsanteile auszuschließen. Die genaue Einstellung des Spaltes auf das Maximum der Cu-K_{α_1}-Linie muß mittels zahlreicher photographischer Aufnahmen an der Fokussierungsstelle vorgenommen werden. Aus der sorgfältigen Photometrierung dieser Aufnahmen läßt sich die richtige Spaltlage bestimmen: Für Cu-K_{α_1} stellt man einen zunächst breiten (0,2 mm) Spalt so ein, daß die feststehende Kante die Außenseite von K_{α_1} 0,008 mm neben dem Maximum abschneidet. Nun verschiebt man sukzessive die bewegliche Kante so, daß nacheinander K_{α_2}, das Sattelgebiet und zuletzt Teile der Innenseite von K_{α_1} abgeschnitten werden, bis das Maximum in der Mitte des Spaltes liegt.

Die üblichen Ausführungen der Planfilmkassette gestatten nur Rückstrahlaufnahmen unter Braggschen Winkeln bis höchstens 85°. Dies genügt auch im allgemeinen. Für die Untersuchungen an Chrom aber war es nötig, Rückstrahlinterferenzen unter sehr hohen Beugungswinkeln bis nahezu 90° aufzunehmen. Durch Weglassen des sonst üblichen Blendenröhrchens wurde dies ermöglicht. Die Begrenzungsblende von 0,4 mm Durchmesser wurde in den Kassettenboden selbst verlegt. Für Rückstrahlaufnahmen unter so hohen Beugungswinkeln ist dies zulässig, weil in diesen Winkelbereichen keine störenden Blendenringe auftreten. Die lichtundurchlässige Abdeckung der Filmschicht mit schwarzem (kohlenhaltigem) Cellophan wird nicht direkt auf den Film gelegt, sondern etwa 3 bis 4 mm vor dem Film über den Verschlußring der Kassette gespannt, um eine Filmschwärzung durch Sekundärelektronen geringer Reichweite zu vermeiden.

Für die Präparathalterung wurde eine besondere Vorrichtung entwickelt, die Kippbewegungen des Präparates um Winkel von ± 2 bis ± 10° zuläßt, so daß während der Aufnahme genau das Zentrum der Kippbewegung angestrahlt wird**. Gleiche Winkelgeschwindigkeit während der Präparatbewegung wird mit Hilfe gleichmäßig und langsam sich drehender herzförmiger Gleitkurven erreicht.

Aus Aluminium von sehr hohem Reinheitsgrad (99,99%)* wurden spannungsfreie Präparate verschiedener Kristallitgröße hergestellt. Das Reinstaluminium lag in Form kleiner Gußblöckchen vor. Zur Beseitigung von Gußtexturen und zum Einprägen der für die Rekristallisation erforderlichen Eigenspannungen wurde das Metallstück mit 90-proz. Verformung ausgewalzt. Hierbei wurden die Walzrichtungen durch systematisches Drehen der Probe nach jedem Walzendurchlauf verändert, um die Entstehung einer Walztextur zu verhindern. Eine Reihe Proben wurde bei Temperaturen zwischen 240° und 600° C geglüht und anschließend langsam im Ofen abgekühlt, um eine ganze Folge von möglichst spannungsfreien Präparaten verschiedenster Rekristallisationsgrade zu erhalten. Eine besondere Schwierigkeit im Verlauf der Untersuchungen ergab sich aus der Tatsache, daß bei längerem Lagern schon bei Zimmertemperatur offensichtlich Gefügeveränderungen vor sich gehen. Da die Vergleichsaufnahmen sich über Monate hinzogen und oft sehr lange Belichtungszeiten erforderten, war auf dieses Verhalten sehr zu achten.

Auf entsprechende Weise wurden auch Präparate aus Aluminiumlegierungen, z. B. Duralumin, hergestellt.

Die Abb. 8 und 9 zeigen Aufnahmen mit Cu-K-Strahlung an Reinstaluminiumpräparaten bei 2 verschiedenen Rekristallisationsgraden. Alle Abstufungen der Interferenzpunktstreuung von der scharfen Linie bis zur Reflexstreuung über den ganzen möglichen Interferenzbereich können bei gleichen Aufnahmeverhältnissen gleicher Strahlung und dem gleichen Material erfaßt werden.

II. Zweite Versuchsanordnung

Monochromator mit *zwei* Kristallen

Guinier[12] hat zur Trennung von K_{α_1} und K_{α_2} ein Verfahren angegeben, bei welchem zwei gebogene und angeschliffene Kristalle verwendet werden. Die prinzipielle Anordnung bei Parallelstellung der beiden Kristalle ist in Abb. 10 dargestellt. Nach der am ersten Kristall erfolgten Fokussierung gelangt das im wesentlichen nur noch Cu-K_α-Strahlung enthaltende Röntgenlichtbündel auf den zweiten Kristall. Hier wird ein zweites Mal fokussiert. Bei richtiger Einjustierung des zweiten Kristalls enthält das Strahlenbündel nur noch eine der beiden Strahlungskomponenten des Dubletts.

Der 2. Quarzkristall ist unter 7° asymmetrisch angeschliffen, dadurch wird der Brennpunkt und der Fokussierungspunkt auf dem Fokussierungskreis asymmetrisch zum reflektierenden Kristall verschoben, so daß ein Lichtwegverhältnis von $\sim 1:3$ entsteht.

Ein zweiter, symmetrisch angeschliffener Kristall wäre an sich günstiger; denn der stark verlängerte Lichtweg vom Kristall bis zum Fokussierungspunkt (17,4 cm beim asymmetrischen gegenüber 10,5 cm beim symmetrischen

* Herrn Werkmeister E. Niebel bin ich für die sorgfältige Anfertigung dieser Blende zu großem Dank verpflichtet.

** Der Ausdruck „Kippbewegung" bezeichnet eine kontinuierliche ±-Änderung des Einfallswinkels der Primärstrahlung gegenüber dem Präparat.

* Herrn Prof. Dr. G. Grube sei für die Überlassung des Reinstaluminiums und des Elektrolytchroms herzlich gedankt.

Kristall) vermindert die Strahlendivergenz (nach dem 1. Kristall beträgt sie $\sim 1°$). Dies bedingt aber eine wesentlich kleinere angestrahlte Fläche des Präparats bei der zweiten Versuchsanordnung gegenüber der ersten (etwa nur ein Drittel der Fläche) und damit längere Expositionszeiten für die Aufnahme. Aber im Hinblick auf weitere Verwendungsmöglichkeiten mußte ein asymmetrischer Anschliff vorgenommen werden. Vor allem für Aufnahmen von Debye-Scherrer-Linien unter *kleinen* Beugungswinkeln in Kammern mit großem Durchmesser ist ein langer Lichtweg Kristall—Fokussierungspunkt unerläßlich. Denn hierbei muß die Kammer *zwischen* Kristall und Fokussierungspunkt angeordnet werden, wenn streng fokussierte Linien bei kleinen Braggschen Winkeln entstehen sollen.

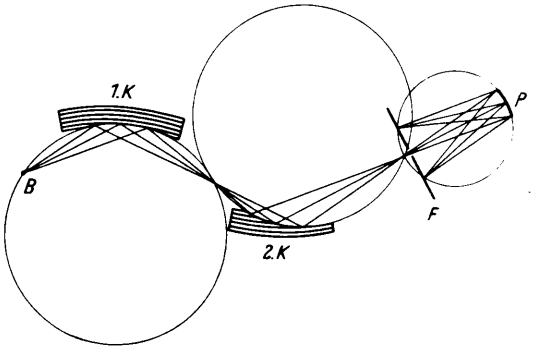


Abb. 10. Prinzip der 2. Versuchsanordnung. Doppel-Kristall-Monochromator nach Guinier. B = Brennfleck; 1. K = 1. Kristall (symmetrisch); 2. K = 2. Kristall (asymmetrisch); F = Film; P = Präparat.

Die Justierung der ganzen Einrichtung erfordert große Sorgfalt. Der 1. Kristall wird entsprechend der ersten Versuchsanordnung auf optimale Intensität der fokussierten Cu-K_α-Strahlung eingestellt mit enger Ausblendung der Begrenzungsblenden an der Kristallseite gegen den Fokussierungspunkt zu. Zur möglichst vollständigen Beseitigung störender Streustrahlung ist dies besonders notwendig, weil die Spaltblende am Fokussierungspunkt wegfällt. Die von dieser Stelle ausgehende nun wieder divergente Cu-K_α-Strahlung gelangt nunmehr auf den 2. Kristall.

Es muß streng darauf geachtet werden, daß die Reflexionsebenen beider Kristalle genau parallel stehen, wenn eine einwandfreie Dublett-Trennung ermöglicht werden soll. Bei Verwendung des Strichfokus am Nebenfenster ist noch zusätzlich eine genaue Parallelstellung des Brennstriches mit den Reflexionsebenen der beiden Kristalle nötig.

Die ganze Justierung kann bei gut adaptierten Augen mit Hilfe eines empfindlichen Leuchtschirms ohne optische Vorjustierung vorgenommen werden. Die Intensität der fokussierten Strahlung ist nach der Reflexion am 2. Kristall hierfür gerade noch ausreichend. Die große Breite des Strahlungsbandes erleichtert die Parallelausrichtung des Strichfokus und der beiden Kristalle wesentlich.

Auch die 2. Kristallhalterung besitzt eine der konkaven Kristalloberfläche gegenüberliegende verstellbare Schneide, die als Streustrahlenblende dient und mit deren Hilfe die genaue Anstrahlstelle auf dem Kristall bestimmt werden kann. Zunächst wird mit möglichst weit abstehender Schneide vorjustiert, indem man den Kristall vorsichtig und langsam durch das für Cu-K_α-Strahlung reflexionsfähige Winkelgebiet um 13° hindurchdreht. Wird hierbei mit dem Leuchtschirm die Reflexionsstellung aufgefunden, dann kann die Feinjustierung vorgenommen werden. Dabei lassen sich nun der Reihe nach bei entsprechender Drehung die Reflexionen von Cu-$K_{\alpha 1}$, Cu-$K_{\alpha 1+\alpha 2}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$ beobachten. Wieder, wie bei der ersten Versuchsanordnung, erfolgt die genaue Bestimmung der Fokussierungsstelle und richtigen Winkeleinstellung für die Reflexion einer reinen Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung mit Aufnahmen an der Fokussierungsstelle und Photometrierung dieser Aufnahmen.

Bei der 2. Versuchsanordnung wird also grundsätzlich ohne Spaltblende eine Dublett-Trennung erreicht. Es hat sich aber als zweckmäßig erwiesen, an der 2. Fokussierungsstelle zu deren eindeutiger Definierung die Spaltblendenanordnung — allerdings mit weit geöffnetem Spalt — einzubauen. Der sich daran anschließende Aufbau der Rückstrahleinrichtung erfolgt entsprechend der 1. Aufnahmeanordnung.

Vergleich mit der ersten Versuchsanordnung

Grundsätzlich sind beide Verfahren brauchbar. Die 1. Versuchsanordnung mit einem gebogenen und symmetrisch angeschliffenen Quarzkristall und Ausblendung von Cu-$K_{\alpha 1}$ mittels einer Silberspaltblende hat den Vorteil der größeren Röntgenlichtausbeute für sich. Die genaue Einjustierung des Spaltes auf das Maximum von Cu-$K_{\alpha 1}$ ist allerdings schwierig und zeitraubend.

Aber es zeigt sich, daß der störende Einfluß der mitreflektierten Oberwellen $\lambda/2$ und $\lambda/3$ der Grundwellenlänge λ von Cu-K_α bei der ersten Versuchsanordnung kaum von Bedeutung ist. Erst bei den sehr viel längeren Lichtwegen mit der 2. Versuchsanordnung macht sich dieser Einfluß geltend. Hierbei darf nämlich die Schwächung der Strahlenintensität durch Absorption und Zerstreuung in der Luft nicht mehr vernachlässigt werden. Für Cu-K_α-Strahlung (1,54 Å) beträgt die Halbwertsschicht $\sim$ 55 cm. Dies bedeutet, daß auf dem Lichtweg vom 1. über den 2. Kristall bis zum Präparat ein Intensitätsverlust von $\sim 25\%$ für die Grundwellenlänge von Cu-K_α entsteht. Die Oberwellen ($\lambda/2$ und $\lambda/3$) werden aber praktisch nicht geschwächt wegen ihrer kürzeren Wellenlängen (0,77 Å und 0,51 Å). Dadurch wird der sehr große Intensitätsunterschied zwischen der Grundwelle und den Oberwellen verkleinert und die von diesen herrühren-

den Interferenzpunkte machen sich auf der Aufnahme störend bemerkbar. Trotzdem ist aber eine eindeutige Zuordnung der Interferenzpunkte möglich, wie in Abschn. III, Meßergebnisse, ausgeführt wird.

III. Meßergebnisse

1. Untersuchung an Aluminium

A. Ergebnisse mit der ersten Versuchsanordnung

a) *Absorptionsmessungen*

Die Abb. 9 zeigt eine Rückstrahlaufnahme mit Cu-K-Strahlung an einem sehr grobkörnigen Reinstaluminiumpräparat. Dabei fällt auf, daß in dem ganzen, von der Aufnahme erfaßten Interferenzbereich zwischen Beugungswinkeln von 72° bis 85° Interferenzpunkte vorkommen.

Diese Beobachtung gab Anlaß zu folgender Überlegung: Wenn zunächst einmal angenommen wird, daß die an sich wenig intensive Bremsstrahlung (im Verhältnis zu der sehr intensiven Cu-K-Eigenstrahlung) in der Lage ist, intensive Reflexe hervorzurufen, dann ist es naheliegend, daß die intensivsten Bremsstrahlungswellenlängen auch die stärksten Reflexe erzeugen. Die intensivsten Gebiete des Bremsstrahlungsspektrums liegen aber für die im allgemeinen bei den angestellten Versuchen verwendete Röhrenspannung von 40 kV bei ungefähr 0,6 Å[14]. Es wäre also möglich, daß einzelne starke Reflexe von Wellenlängen um 0,6 Å herrühren. Dann könnten allerdings in dem aufgenommenen Rückstrahlwinkelbereich nur höher als mit (333) indizierte Netzebenen zur Reflexion kommen.

Diese Frage kann durch Absorptionsmessungen geklärt werden.

Wird zwischen Präparat und Film eine Al-Folie gelegt, so müssen Reflexe, die von verschiedenen Wellenlängen herrühren, verschieden stark geschwächt werden.

Für die experimentelle Verwirklichung dieser Überlegung ist es notwendig, ganz besonders sorgfältige Versuchs- und Auswertungsmöglichkeiten herzustellen. Bei Intensitätsmessungen ist die Strahlungskonstanz während der Belichtungszeit von ausschlaggebender Bedeutung. Da Intensitätsvergleiche einzelner Interferenzpunkte vorgenommen werden sollen, muß peinlichst darauf geachtet werden, daß keine Veränderung der Reflexionsbedingungen beim Auswechseln der Kassette und Auflegen der Absorptionsfolie auftritt. Zur Photometrierung der einzelnen Interferenzpunkt-Intensitäten muß ein sehr kleiner quadratischer Photometerspalt ($0{,}002 \times 0{,}002$ mm²) bei höchster Elektrometerempfindlichkeit verwendet werden.

Dabei ergab sich, daß die gemessenen Intensitätsverhältnisse mit den für $\lambda = 1{,}54$ Å gültigen Werten gut im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

Damit ist bewiesen, daß die in dem angestrahlten Bereich zwischen 72° und 85° liegenden photometrisch eindeutig erfaßbaren Interferenzpunkte von solchen Wellenlängen der Bremsstrahlung herrühren, die der Eigenstrahlung Cu-K_α zugehören oder benachbart sind. In keinem Fall konnte bei diesen Messungen beobachtet werden, daß Reflexe von Wellenlängen um 0,6 Å herrühren. Solche Reflexe müßten auch bei zwischengeschalteter Folie fast ungeschwächt in Erscheinung treten. Um beim Photometrieren lineare Elektrometerausschläge zu erhalten, wurden die Aufnahmen nur ganz schwach belichtet. Die Expositionszeiten lagen zwischen 1 und 10 Minuten. Von Oberwellen der Eigenstrahlung herrührende Reflexe wurden nicht beobachtet.

b) *Ursache der Interferenzpunktstreuung*

Ein Reinstaluminium-Plättchen wurde bei 350°C rekristallisiert; es war spannungsfrei und bestand aus Kristalliten in der Größenordnung um 10^{-3} cm. Nach der Monochromatisierung und Fokussierung der Strahlung wurde an der Fokussierungsstelle mittels des Silberspaltes das ganze Cu-K_α-Dublett, wie es die Abb. 7 zeigt, ausgeblendet. Die Spaltbreite betrug dabei 0,2 mm. Geringe Bremsstrahlungsanteile waren dabei links und rechts vom Dublett immer noch vorhanden.

Der vom Cu-K_α-Dublett herrührende Debye-Scherrer-Doppelring war durch die schwach streuenden Interferenzpunkte angedeutet. Zwischen den Ringen waren deutlich Reflexe zu sehen, deren Zuordnung zu $K_{\alpha 1}$ oder $K_{\alpha 2}$ nicht eindeutig möglich war. Streuende Reflexe waren höchstens in einem Bereich von der doppelten Breite der Differenz der beiden Ringradien zu bemerken.

Nimmt man an, die Ursache dieser Reflexstreuung sei in Schwankungen der Gitterkonstanten der einzelnen reflektierenden Kristallite zu suchen, dann ergeben sich Schwankungswerte im Mittel von $\pm$ 4 bis 5 XE. Gitterkonstantenschwankungen dieser Größenordnung sind aber bei einem spannungsfreien Reinstaluminiumpräparat kaum möglich.

Wird nunmehr unter peinlichster Konstanthaltung der gesamten Aufnahmeanordnung und des Präparates die Silberspaltblende mit einer Spaltbreite von 0,015 mm genau auf das Maximum von Cu-$K_{\alpha 1}$ eingestellt, dann entstehen Aufnahmen, wie sie die Abb. 11* zeigt: *Alle* Interferenzpunkte liegen auf

* Abb. 11—17 s. Tafel S. 320b.

einem einzigen Debye-Scherrer-Ring. Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe ist möglich und damit die Angabe einer einheitlichen Gitterkonstante für das verwendete Präparat.

Mindestens im Falle der spannungsfreien Reinstaluminium-Präparate stellt sich also heraus, daß die Interferenzpunktstreuung keine Eigenschaft des Stoffes, sondern eine Folge der nicht strengen Monochromasie der Strahlung ist.

c) *Einfluß der natürlichen Linienbreite*

Bei genauer Betrachtung der Abb. 11 fällt auf, daß geringe Streuungen der einzelnen Interferenzpunkte auch hier noch vorhanden sind. Zwar liegen alle Reflexe auf dem Debye-Scherrer-Ring, aber nicht alle genau auf der Ringmitte.

Die radiale Ausdehnung eines Interferenzringes hängt von verschiedenen Faktoren ab. Selbst wenn das angestrahlte Präparat durch seine Gittereigenschaften keine Verbreiterung hervorruft, so ist doch der Einfluß der geometrischen Aufnahmebedingungen zu berücksichtigen. Der Ring kann nicht schmäler sein, als es der Ausdehnung des Brennflecks bzw. Fokussierungspunktes entspricht. Nun ist bei der vorliegenden Aufnahme die Breite des Fokussierungspunktes durch die sehr enge Spaltblende von 0,015 mm begrenzt. Seine Länge ist mit dem Durchmesser der Begrenzungsblende (0,4 mm) in der Mitte der Planfilmkassette gegeben. Die Fokussierungsblende ist also eine Schlitzblende mit den Abmessungen $0{,}015 \times 0{,}4$ mm². Infolgedessen kann der Ring nicht in jeder Richtung vom Mittelpunkt aus die gleiche Breite haben. Er ist oben und unten breiter als im „Äquator", wie die Abb. 11 deutlich zeigt*.

Nun ist aber auch die Wellenlänge einer bestimmten Eigenstrahlung infolge ihrer natürlichen Linienbreite nicht genau definiert. Für die Halbwertsbreite der natürlichen Linienbreite von Cu-$K_{\alpha 1}$ werden Werte um 0,6 XE angegeben[13].

Bei Röntgenrückstrahlaufnahmen mit Planfilmkassette ergibt sich aus den geometrischen Bedingungen des Aufnahmeverfahrens und der Braggschen Reflexionsbedingung für das Auflösungsvermögen eines Debye-Scherrer-Ringes die Beziehung[14]

$$\Delta r = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} 2A \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{\cos^2 2\vartheta}. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet Δr das Auflösungsvermögen, $\Delta\lambda$ eine Wellenlängendifferenz, λ die Bezugswellenlänge, A den Abstand Film—Präparat und ϑ den zu λ gehörigen Braggschen Winkel.

Diese Gleichung besagt, daß das Auflösungsvermögen eines Interferenzringes mit wachsendem Winkel steigt und im Grenzfalle (für $\vartheta = 90°$) unendlich groß würde. Bei hohen Beugungswinkeln werden danach kleine Abweichungen von der genau definierten Wellenlänge durchaus merkliche Interferenzring-Verbreiterungen hervorrufen. Mit $\Delta\lambda = 0{,}6$ XE, $\lambda = 1{,}537$ Å, $A = 51{,}0$ mm und $\vartheta = 81° 14' 32''$ erhält man bei Aluminium für den letzten Debye-Scherrer-Ring an der (333)-Netzebene für das Auflösungsvermögen den Wert $\Delta r = 0{,}35$ mm.

Innerhalb dieser Ringbreite Δr ist damit auch bei bester Monochromatisierung die Lage der Einzelreflexe noch unbestimmt. Dies bedeutet bei Aluminium eine Ungenauigkeit der Gitterkonstante von $\pm$ 0,8 XE.

d) *Kippverfahren*[15]

In all den Fällen, bei denen die Ausdehnung der Einzelreflexe *kleiner* ist als die durch geometrische Faktoren und die natürliche Linienbreite der Eigenstrahlung bedingte Mindestbreite, liegen die Interferenzpunkte über diesen Bereich verstreut. Zur eindeutigen Lagebestimmung eines Reflexes innerhalb dieses Bereiches hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Präparat um kleine Winkelbeträge ($\pm 2°$) senkrecht zur Primärstrahlachse während der Aufnahme zu drehen. Der Primärstrahl muß das Präparat genau im Zentrum dieser „Kippbewegung" treffen, damit der Abstand Film—Präparat konstant bleibt. Durch dieses Verfahren erhält jeder angestrahlte Kristallit die Möglichkeit, den ganzen zur Verfügung stehenden Reflexionswinkelbereich während einer Aufnahme auszunützen. Die reflektierende Netzebene eines Kristallits kann so die spektrale Intensitätsverteilung der Eigenstrahlung abtasten. An Stelle eines innerhalb des Reflexionswinkelbereiches beliebig liegenden Interferenzpunktes wird ein kurzer Strich von der radialen Breite dieses Be-

* Es darf deshalb bei genauen Auswertungen nur im Äquator der Aufnahme die Reflexlage gemessen werden.

[13] A. H. Compton u. S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, van Nostrand Company, Inc. Toronto - New York - London. 1935, S. 745.

[14] R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 3. Aufl. Springer, Berlin 1949, S. 6 und S. 327.

[15] Wie nachträglich bekannt wurde, ist dieses Verfahren schon 1948 von C. Crussard und F. Aubertin (Communication aux Journées d'Octobre 1948 de la Societé Française de Metallurgie) auf Grund einer 1938 erschienenen kurzen Mitteilung von Bragg und Lipson[3] (micro-rotation) angewandt worden.

reiches entstehen, wenn der Reflex im Äquator der Kippbewegung „läuft". Das Schwärzungsmaximum dieses Striches wird genau an die Stelle zu liegen kommen, die der Maximalintensität der verwendeten Eigenstrahlung entspricht.

Damit kann die Gitterkonstante eines einzelnen Kristallits genau angegeben werden, und es zeigt sich, daß alle verwendeten Reinstaluminium-Präparate eine einheitliche Gitterkonstante haben innerhalb eines Schwankungsbereiches von höchstens ± 0,05 XE *.

Die Aufklärung der Ursache der Interferenzpunktstreuung bei sehr reinen Elementen ermöglicht nun eine viel weitergehende Anwendung des Kippverfahrens. Auch bei Aufnahmen mit nicht streng monochromatischer Strahlung kommen die Schwärzungsmaxima der zu spektralen Streifen auseinandergezogenen Einzelreflexe auf den zugehörigen Debye-Scherrer-Ringen zu liegen, wenn das grobkörnige Präparat in der oben geschilderten Weise bewegt wird.

Abb. 12 und 13 zeigen Kippaufnahmen an grobkörnigen Präparaten verschiedener Kristallitgröße. An den gleichen Präparaten mit jeweils den gleichen Anstrahlstellen wurden schon früher stehende Rückstrahlaufnahmen mit der gleichen Strahlung hergestellt (Abb. 8 und 9). Bei diesen Kippaufnahmen wurde um Winkel bis zu ± 10° gekippt, um die entstehenden „Bremsstrahlungsstreifen" deutlich sichtbar zu machen. Die Aufnahmen sind deshalb auch überexponiert (etwa 8—10 Stdn.). Selbst mit dem sehr grobkörnigen Präparat der Abb. 9 liefert das Kippverfahren eine auswertbare Aufnahme, wie die Abb. 13 zeigt.

Es ist zweckmäßig, für einwandfreie Auswertungen 1. die Aufnahmen nur so stark zu exponieren, daß bei den Schwärzungsknoten auf den Ringen ein deutliches Maximum sichtbar wird. Falls die Aufnahme photometriert werden soll, ist eine noch schwächere Exposition ratsam, um ein lineares Verhältnis von Photometerausschlag und Reflexintensität zu erhalten. 2. Keinen größeren Kippwinkelbereich als ± 2° zu verwenden, um zu verhindern, daß auf *einem* Interferenzstreifen *mehrere* Kristallite zur Reflexion kommen. Dies ist besonders dann zu beachten, wenn Gitterkonstanten einzelner Kristallite bestimmt werden sollen.

Denn für die Frage, ob die einzelnen Kristallite eines Werkstoffes unter Spannung alle in gleicher Weise elastisch beansprucht werden, ist der genaue Wert der Gitterkonstanten des einzelnen Kristallites von Bedeutung [16].

Entsteht bei Kippaufnahmen auf den Debye-Scherrer-Ringen an Stelle eines Schwärzungsknotens mit deutlichem Maximum ein in die Länge gezogenes Schwärzungsgebiet, so können durch Bestimmung der horizontalen Breite der Maximalschwärzung quantitative Angaben über Gitterkonstantenschwankungen innerhalb eines einzelnen Kristallits erhalten werden. Diese horizontale Breite (der Reflexe im Äquator) ist dann ein Maß für die Größe von inneren Spannungen II. Art, von Konzentrationsschwankungen bei Mischkristallen, von Gitterkonstantenschwankungen innerhalb von Kristallen mit Mosaikstruktur u. a. m.

Es ist zu beachten, daß nur solche Interferenzstreifen einzelner Reflexe genau auszuwerten sind, bei denen das Maximum in der Mitte des Streifens liegt. Maxima, die am Ende eines Streifens liegen und nach außen scharf abgeschnitten sind, sind ungeeignet. Denn in diesem Fall entsteht die Reflexion des Kristallits mit der Eigenstrahlung bei einer Präparatstellung gerade noch am Umkehrpunkt der Kippbewegung, und man hat keine Sicherheit, daß der ganze Reflexionsbereich voll ausgeschöpft ist. Die Abb. 13 zeigt z. B. einen Reflex, dessen (333)-Netzebene gerade noch am Umkehrpunkt der Kippbewegung mit Cu-$K_{\alpha 1}$ reflektiert, während die Reflexion mit Cu-$K_{\alpha 2}$ nicht mehr auftritt.

Auch können Interferenzstreifen auftreten, die ohne Andeutung eines Maximums durch einen Debye-Scherrer-Ring hindurchlaufen. In solchen Fällen rührt der Streifen von einer Netzebene her, die *nicht* dem betreffenden Ring zugeordnet ist.

Mit dem Abstand der Streifen vom Äquator von oben nach unten nimmt deren Krümmung immer mehr zu. Dies hängt mit den besonderen Aufnahmebedingungen bei Benützung von Plankassetten zusammen. Bei Aufnahmen mit zylindrisch um das Präparat gebogenem Film, wie dies bei der Rückstrahlkammer nach Dehlinger der Fall ist, entstehen parallel laufende geradlinige Streifen.

Eine Kippaufnahme stellt nämlich im Grunde genommen eine Drehkristallaufnahme dar, nur mit dem Unterschied, daß 1. im allgemeinen kein einzelner Kristall angestrahlt wird, sondern mehrere gleichzeitig (je nach der Ausdehnung der angestrahlten Fläche auf dem grobkörnigen Plättchen-Präparat), und daß 2. keine volle Drehung der Probe zustande kommt, sondern nur um kleine Winkelbereiche hin und her gedreht wird.

Mit der erweiterten Anwendung des Kippverfahrens bei Einstrahlung von Ni-gefilterter Cu-K-Strahlung ergibt sich an technisch reinem (99,5%) Aluminium keine größere Schwankungsbreite als ± 0,1 XE.

Erst bei Proben von einer Al-Legierung mit nur 96,6% Al zeigen sich etwas größere Schwankungen der Gitterkonstanten der einzelnen Kristallite im Werte von ± 0,25 XE.

An ebenfalls spannungsfrei geglühten Duraluminiumproben wurden Streubreiten von ± 0,3 XE gemessen.**

Zur Herbeiführung eines ausgesprochen groben Effektes von Gitterkonstantenschwankungen wurde eine Duraluminprobe so hoch als möglich geglüht

* Herrn Dr. H. Hendus vom Institut für Metallforschung an der Universität Saarbrücken bin ich für anregende und wertvolle Diskussionen sehr dankbar.

[16] F. Bollenrath u. E. Osswald, Z. Metallkunde **31**, 151 [1939].

** Frl. Dr. Botzenhardt von der Firma Kreidler, Stuttgart-Zuffenhausen, danke ich für die Überlassung der Al-Legierungsproben.

(um 550° C) und gleich anschließend in Wasser abgeschreckt; die daran erhaltene Aufnahme zeigt die Abb. 14. Eine einheitliche Lage der Reflexpaare auf dem Ringdublett ist nicht mehr vorhanden. Einzelne Paare fallen ganz deutlich heraus. Unterschiede der Gitterkonstanten der einzelnen Kristallite gegeneinander bis zu Beträgen von 5 XE sind zu beobachten. Auch ein Doppel-Reflex-Paar ist zu bemerken. Dies bedeutet, daß ein Kristallit zwei verschiedene Gitterkonstanten haben kann. Im Falle der Abb. 14 wird eine Differenz der beiden Gitterkonstantenwerte von 3 XE gemessen.

Die Untersuchungen an Aluminium bei Anwendung des Kippverfahrens zeigen, daß die genauesten Bestimmungen von Gitterkonstanten nicht an feinkörnigen, sondern an schwach grobkörnigen (Kristallitgröße um $5 \cdot 10^{-4}$ cm) Präparaten vorgenommen werden können. Denn die Lagebestimmung des Schwärzungsmaximums eines einzelnen Reflexes ist mit größerer Meßgenauigkeit möglich, als die Bestimmung der Mitte eines geschlossenen Debye-Scherrer-Ringes. Die Kombination des Kippverfahrens mit einer streng monochromatischen Strahlung an einem schwach grobkörnigen Präparat ermöglicht die genauesten Auswertungen.

e) *Vergleich radialer Interferenzbreiten*

Zur Untersuchung der Mosaikstruktur und möglicher Konzentrationsschwankungen in einem einzelnen Reinstaluminiumkristall wurden Messungen der radialen Interferenzbreite angestellt. Zunächst wurde eine Kippaufnahme an einem feinkörnigen Reinstaluminiumpräparat hergestellt. Das Präparat war in der früher angegebenen Weise so rekristallisiert, daß schärfste Debye-Scherrer-Ringe entstehen. Die Linienbreite im Äquator der Aufnahme wurde photometrisch bestimmt.

An Reinstaluminiumproben ließen sich durch starke Verformung und nachfolgende Glühung Rekristallisationen erreichen, die Einzelkristalle von der Ausdehnung einiger mm² im polykristallinen Verband des Plättchens ergaben.

Nun mußte ein Kristall so ausgewählt werden, daß bei senkrechter Anstrahlung der Präparatoberfläche mit Cu-K_α-Strahlung eine (333)-Reflexion im Äquator der Aufnahme entstand.

Nach zahlreichen Orientierungsbestimmungen an dem Präparat gelang es schließlich, einen derartigen Kristallit mit einer Ausdehnung von etwa 3 mm² zu finden.

Das Präparat wurde nun so in die Kippvorrichtung eingespannt, daß 1. nur der ausgewählte Kristall angestrahlt wurde und genau im Zentrum der Kippbewegung lag, und 2. die Kippung so erfolgte, daß der Einzelreflex ungefähr im Äquator des Ringes „laufen" konnte. Zum photometrischen Vergleich war es notwendig, die Belichtungen der Aufnahmen so aufeinander abzustimmen, daß etwa die gleichen Filmschwärzungen zustande kamen. Das Zeiß-Registrier-Photometer fordert für lineare Verhältnisse von Intensität und Elektrometer-Ausschlag absolute Schwärzungen, die nicht größer sind als etwa $S = 0{,}6$. Dabei ergaben sich für die Einzelreflexaufnahmen sehr kurze Belichtungszeiten von 5—10 Sek. im Verhältnis zu etwa 30 Min. am feinkörnigen Vergleichspräparat unter genau den gleichen Aufnahmebedingungen.

Ein Vergleich der gemessenen Halbwertsbreiten ergibt für den Einzelreflex sogar einen etwas kleineren Wert als für die scharfe Debye-Scherrer-Linie.

Die Vermutung, daß sehr große Kristallite auch besonders große Schwankungen der Gitterkonstanten der einzelnen Mosaik-Blöckchen untereinander aufweisen und damit keine einheitliche Gitterkonstante haben, trifft also bei dem untersuchten Reinstaluminium-Kristallit nicht zu. Im Gegenteil besitzt dieser offenbar nahezu ideale Gittereigenschaften.

f) *Spektrale Breite der Ausblendung*

Stellt man an der Fokussierungsstelle nach dem ersten Kristall die Spaltblende von 0,015 mm Breite so ein, daß ein schmaler Streifen im Sattelgebiet zwischen Cu-$K_{\alpha 1}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$ ausgeblendet wird (s. Abb. 7) und kippt man das Präparat in üblicher Weise, dann erhält man auf der Rückstrahlaufnahme die Interferenzen von Cu-$K_{\alpha 1}$ *und* Cu-$K_{\alpha 2}$ (allerdings nur ganz schwach sichtbar nach einer Expositionszeit von über 20 Stdn.). Die Photometerkurve in Abb. 7 gibt danach kein ganz richtiges Bild des Zusammenhangs von Strahlungsintensität und zugehöriger Wellenlänge. Die natürlichen Linienbreiten von Cu-$K_{\alpha 1}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$ sind in Wirklichkeit nur ein Bruchteil der hier in Erscheinung tretenden „Linienbreiten".

Vielmehr gibt die ganze Fläche zwischen der Kurve und der Abszisse die Wellenlänge von Cu-$K_{\alpha 1}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$ und im Überschneidungsgebiet die beider zusammen. Dies kann hauptsächlich als eine Folge der nicht idealen Gittereigenschaften des Quarzes gedeutet werden.

Zweifellos sind auch die Abgrenzungen des Dubletts nach beiden Seiten gegenüber der mitreflektierten

Bremsstrahlung nicht streng. Auch hier treten Überschneidungsbereiche auf.

Deshalb darf, wenn eine sehr strenge Monochromatisierung erreicht werden soll, nur ein schmaler Streifen so ausgeblendet werden, daß das Maximum eines der Dublettanteile (wegen der höheren Intensität am besten Cu-$K_{\alpha 1}$) in die Spaltmitte zu liegen kommt.

B. Ergebnisse mit der zweiten Versuchsanordnung

a) *Intensität der Strahlung*

Mit dem Doppel-Kristall-Monochromator nach Guinier[12] kann grundsätzlich eine fokussierte, streng monochromatische Röntgenstrahlung auch ohne Spaltblende hergestellt werden. Wird die Rückstrahleinrichtung mit der 2. Fokussierungsstelle als Brennpunkt hinter dem 2. Kristall aufgebaut, dann lassen sich Rückstrahlaufnahmen an den verwendeten Präparaten in derselben Weise wie bei der ersten Versuchsanordnung erhalten.

Für gut belichtete Aufnahmen sind aber bei der hier gewählten Anordnung viel längere Expositionszeiten nötig. Photometrierungen der Intensitäten an den Fokussierungspunkten ergaben ein Verhältnis 1:4 zu Ungunsten der zweiten Versuchsanordnung.

b) *Oberwellen-Interferenzen*

Auf lang exponierten Aufnahmen (36 Stdn.) mit der zweiten Versuchsanordnung an einem grobkörnigen Reinstaluminium-Präparat zeigten sich neben den auf dem Cu-$K_{\alpha 1}$-Ring liegenden Interferenzpunkten außerhalb und innerhalb noch weitere schwache Reflexe.

Nimmt man an, daß die über den ganzen Aufnahmebereich verstreut liegenden schwachen Reflexe verursacht werden durch die mitreflektierten Oberwellenlängen $\lambda/2$, $\lambda/3$, ... der Grundwellenlänge λ von Cu-$K_{\alpha 1}$, dann müssen sich die zu diesen Reflexen gehörenden Netzebenen indizieren lassen. Die an sich nicht großen Intensitäten von $\lambda/2$, $\lambda/3$, ... nehmen mit kleiner werdenden Wellenlängen rasch ab. Man kann daher annehmen, daß höchstens Reflexe von $\lambda/2$ und vielleicht noch von $\lambda/3$ vorhanden sind. Oberwellen, deren Wellenlänge kleiner ist als $\lambda_{\min} \approx 0{,}3$ Å (bei 40 kV) können sowieso nicht vorkommen.

Abgesehen von den Cu-$K_{\alpha 1}$ zugehörigen Punktlagen der (333)- und (422)-Reflexe waren noch 6 weitere Reflexe auf der hier ausgewerteten Aufnahme zu beobachten.

Es ergaben sich für 4 von $\lambda/2$ verursachten Reflexe die Indizierungen

1.) (9 3 3) + (7 7 1) + (7 5 5)
2.) (10 0 0) + (8 6 0)
3.) (10 2 0) + (8 6 2)
4.) (9 5 1) + (7 7 3)

und für 2 von $\lambda/3$ verursachten Reflexe

1.) (13 7 1) + (13 5 5) + (11 7 7)
2.) (15 1 1) + (13 7 3) + (11 9 5).

Es konnten also *alle* außerhalb des Cu-$K_{\alpha 1}$-Ringes liegenden Interferenzpunkte den Oberwellenlängen $\lambda/2$ und $\lambda/3$ der Grundwellenlänge λ Cu-$K_{\alpha 1}$ zugeordnet werden.

c) *Einfluß der Brechung*

Die Brechung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge in demselben reflektierenden Kristall ergibt für den reflektierenden Strahl jeweils um kleine Beträge verschiedene Reflexionswinkel. Innerhalb des schmalen Streifens, der durch die Spaltblende freigegeben wird (0,015 mm), liegt das Maximum von $\lambda/2$ und $\lambda/3$ gegenüber dem von λ etwas verschoben.

Für die Differenz zwischen dem Braggschen Winkel ϑ und dem Reflexionswirkel ϑ' unter Berücksichtigung der Brechung der Röntgenstrahlen im reflektierenden Kristall gilt die Gleichung nach Darwin[17]

$$\vartheta' - \vartheta = \frac{\delta}{\sin\vartheta \cos\vartheta} . \qquad (2)$$

Der Reflexionswinkel wird durch die Brechung größer.

Nun gilt für den Brechungsexponenten δ

$$\delta = \lambda^2 \varrho \cdot 1.36 \cdot 10^{-6}$$

und bei Quarz

$$\delta = 3{,}60 \cdot 10^{-6} \lambda^2 \text{ (nach Siegbahn[18])}.$$

Für $\lambda = 1{,}538$ ergibt sich $\vartheta' - \vartheta = 7{,}9''$,

für $\lambda/2 = \frac{1{,}538}{2}$ ergibt sich $\vartheta' - \vartheta = 1{,}9''$,

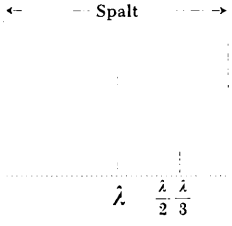
für $\lambda/3 = \frac{1{,}538}{3}$ ergibt sich $\vartheta' - \vartheta = 0{,}9''$.

Mit den geometrischen Daten der ersten Versuchsanordnung (Abstand Kristall—Fokussierung 107 mm) bedeutet dies, daß an der Fokussierungsstelle die Lage der $\lambda/2$-Reflexion gegenüber der λ-Reflexion um 0,003 mm und die der $\lambda/3$-Reflexion um 0,004 mm verschoben ist.

[17] Internat. Tab. z. Best. v. Kristallstrukt. 1. Bd. 1935, S. 474 und S. 565. Bornträger, Berlin 1935.

[18] M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Springer, Berlin 1931, S. 46.

Die Lage der Maxima von λ, $\lambda/2$ und $\lambda/3$ innerhalb des verwendeten Spaltes von 0,015 mm Breite ist in der untenstehenden Figur eingezeichnet. Wenn also der Spalt genau auf das Maximum von Cu-K_{α_1} eingestellt ist, dann werden unter Berücksichtigung der spektralen Breiten der Ausblendung von den an sich schon schwächeren Intensitäten der Oberwellen nur noch Teile zur Wirkung kommen. Hierdurch sinkt die Intensität der eventuell noch möglichen Nebenreflexe



Lage der Maxima von λ, $\lambda/2$ und $\lambda/3$ innerhalb eines 0,015 mm breiten Spaltes.

so weit, daß sie im Filmschleier untergeht. Zudem erfahren die weicheren λ-Wellen eine größere Schwächung durch Luftstreuung als die härtern $\lambda/2$- und $\lambda/3$-Oberwellen. Der Strahlenweg in der Luft ist bei der Versuchsanordnung mit Doppel-Kristallreflexion um etwa 25 cm länger als bei der Monochromatisierung mit einem Kristall. Dies allein schon bedeutet für Cu-K_α einen Intensitätsverlust von $\sim 25\%$.

Insgesamt verschiebt sich damit das Verhältnis der Intensitäten der mit dem Doppel-Kristall-Monochromator beobachteten Reflexe zugunsten der schwachen von $\lambda/2$ und $\lambda/3$ herrührenden.

Falls die obigen Überlegungen zutreffen, hätte man aber bei Rückstrahlaufnahmen mit nur einem Kristall-Monochromator *ohne* Spalt auch Nebenreflexe beobachten müssen. Es lassen sich auch tatsächlich bei nochmaliger genauer Auswertung solcher Aufnahmen die erwarteten Reflexe finden, falls sehr stark belichtete Aufnahmen vorgenommen werden. Diese Nebenreflexe treten aber hier — im Gegensatz zu den doppelmonochromatischen Aufnahmen — nur ganz schwach in Erscheinung.

d) *Temperatureinfluß*

Es interessiert noch die Frage, wie stark sich bei der Kristallreflexion der Einfluß von Temperaturschwankungen bemerkbar machen kann.

Nach Siegbahn[18] gilt für die Änderung des Reflexionswinkels durch Temperaturänderung

$$\Delta\vartheta = -\alpha \cdot \operatorname{tg}\vartheta \cdot \Delta t\,. \qquad (3)$$

Für Quarz ist $\alpha = 1{,}04 \cdot 10^{-4}$.

Hieraus läßt sich berechnen, daß eine Temperaturänderung von 2° C eine Änderung des Reflexionswinkels um $\sim 1''$ hervorruft. Die hierdurch bewirkte Lageänderung des Maximums von λ im Spalt ist dann 0,0005 mm, also vernachlässigbar klein. Denn bei allen Aufnahmen konnte eine Temperaturkonstanz bis auf 1° C erreicht werden.

2. Untersuchungen an Chrom

A. Aufnahmeverfahren

Nach der Entwicklung einer Versuchsanordnung, die die Erzeugung einer streng monochromatischen Strahlung und die Aufnahme von Beugungswinkeln bis $\vartheta = 89°$ gestattet, war es möglich, an Chrom genauere Untersuchungen als bisher anzustellen. Hierfür wurde nur die erste Versuchsanordnung verwendet.

Chrom ist für Rückstrahlaufnahmen sehr geeignet, weil mit Cu-K_{α_1}-Strahlung ein letzter Debye-Scherrer-Ring an der (231)-Netzebene unter einem Braggschen Winkel von $\vartheta = 87°\,39'\,45''$ entsteht. Der schon erörterte Einfluß der natürlichen Linienbreite wirkt sich hier ganz besonders stark aus. Mit Gl. (1) ergibt sich für das Auflösungsvermögen des (231)-Ringes unter den gegebenen Aufnahmebedingungen $\Delta r = 1{,}2$ mm. Mindestens innerhalb dieses Bereichs ist damit zunächst die Lage eines Reflexes nicht genau definiert.

Bei Anwendung des Kippverfahrens können die genauen Lagen der Schwärzungsmaxima der einzelnen Reflexe innerhalb des gegebenen Reflexionswinkelbereichs bestimmt werden. Auch ist es möglich, zur Verkürzung der Expositionszeit eine weniger enge Spaltblende zu benützen, als dies für die grundlegenden Untersuchungen an Reinstaluminium nötig war. Mit einer Spaltöffnung von 0,1 mm wird nach Abb. 7 bei richtiger Einjustierung die ganze Cu-K_{α_1}-Reflexion erfaßt nebst Randteilen von Cu-K_{α_2} auf der einen und Bremsstrahlungsanteilen auf der anderen Seite. Dies ist bei Anwendung des Kippverfahrens ohne wesentliche Bedeutung, denn die Lagen der Schwärzungsmaxima werden dadurch nicht beeinflußt. Durch Cu-K_α-Strahlung wird die K-Eigenstrahlung von Chrom angeregt. Dies wirkt sich so aus, daß der ungeschützte Film stark geschwärzt wird und sich die Debye-Scherrer-Ringe nur schwach vom Hintergrund abheben. Durch die Abdeckung des Films mit einer 0,05 mm Al-Folie kann die störende Wirkung der angeregten Chromeigenstrahlung stark vermindert werden. Bei der spektralanalytischen Untersuchung* der verwendeten Chromkörner wurden nur noch Spuren von Cu, Fe, Sb, Na und Si gefunden, so daß die Präparate als außerordentlich rein anzusprechen sind. Zu ihrer Herstellung wurde ein Teil der Substanz bei einigen Millimetern Hg-Druck (schwaches Vakuum) 24 Stdn. bei 650° C geglüht und hinterher

* Herr Dr. Rühle von der Firma Robert Bosch A.G. hat in dankenswerter Weise die sorgfältige Ausführung dieser Spektralanalyse veranlaßt.

langsam im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierdurch konnten die inneren Spannungen beseitigt und eine grobkörnige Rekristallisation der Kristallite erreicht werden.

Nach dieser Glühbehandlung war infolge Oxydation an der Oberfläche aus dem grauen, metallisch glänzenden sichtlich grobkörnigen Pulver eine wesentlich feinkörnigere matte, dunkelgraue Substanz geworden. Daß aber diese unerwünschte Oxydation des Pulvers nur eine sehr dünne Schicht der Kristallitoberfläche erfaßt hatte, zeigten Aufnahmen, die eindeutig in Einzelreflexe aufgespaltene Chrominterferenzen ergaben.

Zur Herstellung der Vergleichspräparate wurde eine gänzlich andere Methode angewandt*:

In einer Aufdampfapparatur, die die Herstellung eines ausgezeichneten Hochvakuums gestattet, wurde auf einem Tantal-Schiffchen eine geringe Menge der gleichen Chromkörner wie beim ersten Präparat direkt elektrisch erhitzt. Dabei kann die Stärke des das Tantal-Schiffchen (+ Chrompulver) durchfließenden elektrischen Stromes in weiten Grenzen variiert werden, so daß Erhitzungstemperaturen bis zum Schmelzpunkt des Chroms leicht kontinuierlich einstellbar sind. Entsprechend der Wärmebehandlung der ersten Probe wurde zunächst wieder bei 650° C 3 Stunden spannungsfrei geglüht. Hierdurch wird der gleiche Rekristallisationsgrad erreicht wie bei der ersten Probe. Erst daran anschließend wurde 1 Stde. lang bei etwa 1000° C bzw. 20 Min. lang bei über 2000° C** geglüht und darauf langsam abgekühlt durch Verminderung der Stromstärke.

Sämtliche drei Pulverproben wurden mittels Zaponlack auf einer dünnen Glasunterlage (Deckplättchen) festgeklebt. Beim dritten Präparat wurde besonders darauf geachtet, daß nur Chromkörner von der dem Tantal-Schiffchen zugekehrten Unterseite der Substanzmenge für das Präparat verwendet wurden. Diese Körner waren unverändert grau metallisch glänzend geblieben. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß durch das Glühen bei der sehr hohen Temperatur einige Körner an der Oberfläche der Pulveraufschüttung matt und dunkelgrau geworden waren.

Eine Aufnahme am stehenden Präparat mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung zeigt die Abb. 15. Dabei ist eine Interferenzpunkt-Anhäufung um den Durchstoßpunkt des Primärstrahls zu bemerken. Eine genaue Abgrenzung der streuenden Reflexe nach außen hin ist nicht möglich. Stehende Aufnahmen sind daher für die Auswertung ungeeignet.

B. Auswertung

Die Abb. 16 zeigt eine Kippaufnahme an einem Chrompräparat, das im Vakuum bei 650° C geglüht worden war. Hier bemerkt man Reflexe mit verschieden intensiven, stark in die Länge gezogenen Schwärzungsmaxima, die einem gewissen breiten Ringbereich zugeordnet werden können. Die einzelnen Reflexstriche sind auch gegeneinander versetzt.

Aufn. Nr.	Schwankungsbreiten in XE: Probe 24 Stdn. bei 650° C im Vakuum geglüht	Probe 1 Stde. bei 1000° C im Hochvakuum geglüht	Probe 20 Min. b. üb. 2000° C im Hochvakuum geglüht
1	± 0,42	± 0,16	± 0,07
2	± 0,44	± 0,15	± 0,05
3	± 0,39	± 0,17	± 0,06

Tab. 1. Gitterkonstantenschwankungen bei Elektrolyt-Chrom.

Ihre Auswertung ergibt Werte der Gitterkonstanten, die sich über ein Intervall von ± 0,4 XE erstrecken. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen von Hendus[19] an elektrolytisch hergestelltem Chrom gut überein.

Nun hatte schon Eisenhut[20] mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen an Eisen beobachtet, daß eingeschlossene Gase, vor allem Wasserstoff, Gitterkonstantenänderungen hervorrufen.

Nach van Arkel[21] können in elektrolytisch hergestelltem sehr reinem Chrom neben geringen Mengen von Sauerstoff noch bis zu 0,45% Wasserstoff eingeschlossen sein. Es lag damit nahe, bei den zur Verfügung stehenden, aus sehr reinen Lösungen hergestellten Chromkörnern zu versuchen, durch eine geeignete Glühbehandlung etwa auch hier noch vorhandene Gaseinschlüsse auszutreiben.

Nachdem durch eine Glühbehandlung bei 1000° C im Hochvakuum offensichtlich nur teilweise die Gaseinschlüsse ausgetrieben wurden, gelang dies bei einer Glühtemperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Chrom (bei über 2000° C) ebenfalls im Hochvakuum.

Die Abb. 17 zeigt eine Kippaufnahme mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung an einem bei über 2000° C geglühten Präparat. Auf dieser Aufnahme bemerkt man deutlich, daß kurze linsenförmige Schwärzungsmaxima der einzelnen Reflexe die Mitte des Debye-Scherrer-

* Herrn Prof. Dr. Richter danke ich herzlich für die Überlassung seiner Aufdampfapparatur und wertvolle Ratschläge.

** Daß eine solch hohe Temperatur tatsächlich vorhanden war, ergab sich aus der Beobachtung, daß leichte Verdampfungsspuren von Chrom am Quarzglaszylinder der Apparatur als schwacher Niederschlag zu sehen waren.

[19] Briefliche Mitteilung von Dr. Hendus; vgl. auch H. Hendus und H. Novotny, Naturwiss. **35**, 61 [1948].

[20] Unveröffentlichte Untersuchungen von Dr. Eisenhut im Röntgeninstitut der Techn. Hochschule Stuttgart [1923].

[21] A. E. van Arkel, Reine Metalle. Springer, Berlin 1939, S. 251.

Ringes markieren. Innerhalb eines geringen Schwankungsbereiches liegen alle Reflexe auf der Ringmitte.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse an den auf dreierlei Weise geglühten Chrompräparaten gibt Tab. 1.

Es kann also festgestellt werden, daß sehr reines Chrom, dessen Gaseinschlüsse durch eine geeignete Glühbehandlung knapp unterhalb seines Schmelzpunktes ausgetrieben werden konnten, eine einheitliche Gitterkonstante innerhalb eines Schwankungsbereiches von ± 0,06 XE besitzt.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker danke ich herzlich für sein großes und förderndes Interesse an diesen Untersuchungen. Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung von Apparaten und Röhren Dank gesagt.

NOTIZEN

Ein Weg zur Verbesserung von Ionenquellen

Von Otto Reifenschweiler

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 6a, 331—332 [1951]; eingeg. am 23. April 1951)

Bei den meisten gebräuchlichen Ionenquellen werden die Ionen in einer Gasentladung bei einem Druck von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg erzeugt, in einen Strahl gesammelt und durch eine Öffnung von geeignetem Strömungswiderstand, den sog. Kanal, in den Nachbeschleunigungs- bzw. Untersuchungsraum gebracht, in dem im allgemeinen ein erheblich niedrigerer Druck herrschen muß. Fast immer gelangt nur ein geringer Teil der der Entladung entnommenen Ionen durch den Kanal. Man muß deshalb versuchen, durch eine möglichst gute Konzentration des Strahls vor[1] und in dem Kanal die Stromausbeute zu steigern. Vorliegende Notiz stellt einen Beitrag zur Lösung dieser ionenoptischen Aufgabe dar.

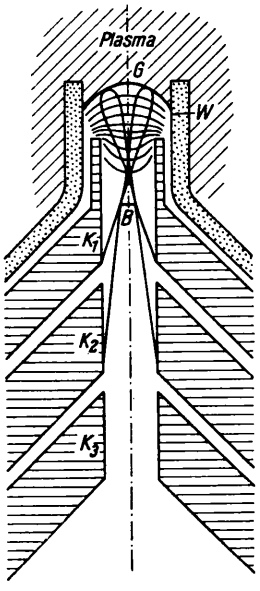


Abb. 1. Kanal und ionenoptisches System mit zwei Elementarbündeln des Ionenstrahls.

Um zunächst einen Überblick über die Ionenbahnen im Kanal einer gebräuchlichen Ionenquelle zu erhalten, wurde bei einer HF-Ionenquelle nach Thonemann u. a.[2] der Kanal in drei voneinander isolierte Stücke unterteilt (vgl. Abb. 1). Der erste Kanalteil K_1 war 7 mm, der zweite K_2 und dritte K_3 waren je 5 mm lang, der Abstand zwischen den einzelnen Kanalstücken betrug je etwa 0,75 mm. Der Durchmesser des Kanals war durchweg 3 mm. Zur Anregung der Entladung stand ein kleiner Sender mit einer HF-Leistung von etwa 80 Watt und einer Frequenz von 20 MHz zur Verfügung. Die zunächst beschriebenen Messungen wurden bei einer HF-Leistung von größenordnungsmäßig 30 Watt durchgeführt. Es wurden die Ströme auf die einzelnen Kanalteile und einen 1 cm jenseits des Kanals angebrachten 2 cm tiefen Auffänger als Funktion der Saugspannung U_s zwischen Anode und Kanal gemessen. Der ganze Kanal und der Auffänger hatten Erdpotential. In Abb. 2 sind diese Ströme als Bruchteile des

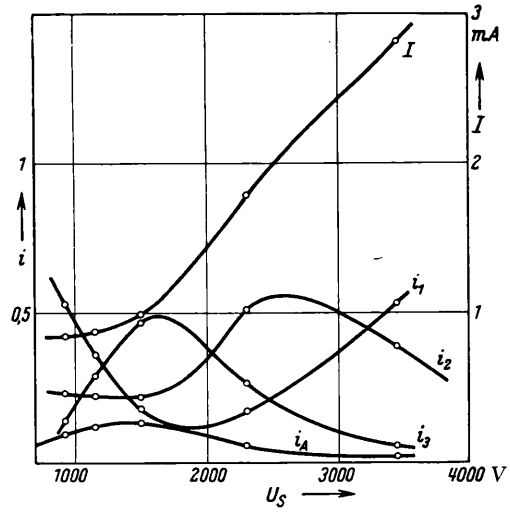


Abb. 2. Relative Stromanteile i_1, i_2, i_3 und i_A auf die verschiedenen Kanalstücke und den Auffänger und Gesamtstrom I in Abhängigkeit von der Saugspannung U_s.

[1] Z. B. C. Hailer, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 321 [1938].

[2] P. C. Thonemann, I. Moffatt, D. Roaf u. J. H. Sanders, Proc. physic. Soc. **61**, 483 [1948].

Ringes markieren. Innerhalb eines geringen Schwankungsbereiches liegen alle Reflexe auf der Ringmitte.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse an den auf dreierlei Weise geglühten Chrompräparaten gibt Tab. 1.

Es kann also festgestellt werden, daß sehr reines Chrom, dessen Gaseinschlüsse durch eine geeignete Glühbehandlung knapp unterhalb seines Schmelzpunktes ausgetrieben werden konnten, eine einheitliche Gitterkonstante innerhalb eines Schwankungsbereiches von ± 0,06 XE besitzt.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker danke ich herzlich für sein großes und förderndes Interesse an diesen Untersuchungen. Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung von Apparaten und Röhren Dank gesagt.

NOTIZEN

Ein Weg zur Verbesserung von Ionenquellen

Von Otto Reifenschweiler

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 6a, 331—332 [1951]; eingeg. am 23. April 1951)

Bei den meisten gebräuchlichen Ionenquellen werden die Ionen in einer Gasentladung bei einem Druck von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg erzeugt, in einen Strahl gesammelt und durch eine Öffnung von geeignetem Strömungswiderstand, den sog. Kanal, in den Nachbeschleunigungs- bzw. Untersuchungsraum gebracht, in dem im allgemeinen ein erheblich niedrigerer Druck herrschen muß. Fast immer gelangt nur ein geringer Teil der der Entladung entnommenen Ionen durch den Kanal. Man muß deshalb versuchen, durch eine möglichst gute Konzentration des Strahls vor[1] und in dem Kanal die Stromausbeute zu steigern. Vorliegende Notiz stellt einen Beitrag zur Lösung dieser ionenoptischen Aufgabe dar.

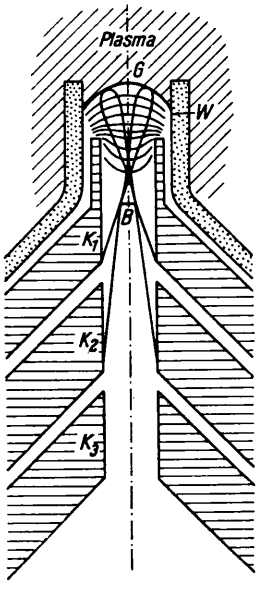


Abb. 1. Kanal und ionenoptisches System mit zwei Elementarbündeln des Ionenstrahls.

Um zunächst einen Überblick über die Ionenbahnen im Kanal einer gebräuchlichen Ionenquelle zu erhalten, wurde bei einer HF-Ionenquelle nach Thonemann u. a.[2] der Kanal in drei voneinander isolierte Stücke unterteilt (vgl. Abb. 1). Der erste Kanalteil K_1 war 7 mm, der zweite K_2 und dritte K_3 waren je 5 mm lang, der Abstand zwischen den einzelnen Kanalstücken betrug je etwa 0,75 mm. Der Durchmesser des Kanals war durchweg 3 mm. Zur Anregung der Entladung stand ein kleiner Sender mit einer HF-Leistung von etwa 80 Watt und einer Frequenz von 20 MHz zur Verfügung. Die zunächst beschriebenen Messungen wurden bei einer HF-Leistung von größenordnungsmäßig 30 Watt durchgeführt. Es wurden die Ströme auf die einzelnen Kanalteile und einen 1 cm jenseits des Kanals angebrachten 2 cm tiefen Auffänger als Funktion der Saugspannung U_s zwischen Anode und Kanal gemessen. Der ganze Kanal und der Auffänger hatten Erdpotential. In Abb. 2 sind diese Ströme als Bruchteile des

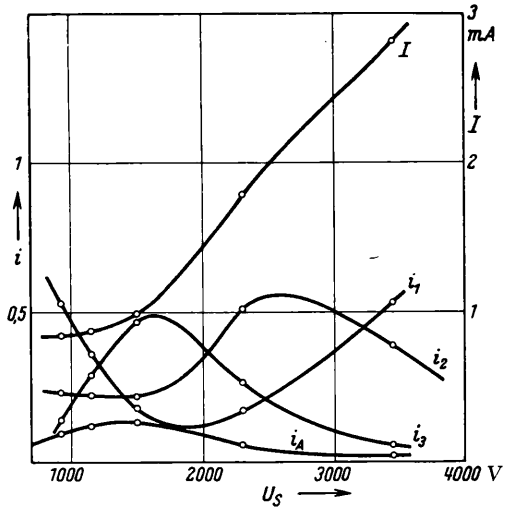


Abb. 2. Relative Stromanteile i_1, i_2, i_3 und i_A auf die verschiedenen Kanalstücke und den Auffänger und Gesamtstrom I in Abhängigkeit von der Saugspannung U_s.

[1] Z. B. C. Hailer, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 321 [1938].

[2] P. C. Thonemann, I. Moffatt, D. Roaf u. J. H. Sanders, Proc. physic. Soc. **61**, 483 [1948].

gesamten über Kanal und Auffänger abfließenden Stromes I in Abhängigkeit von U_S aufgetragen (i_1 bis i_3, i_A), außerdem der Gesamtstrom I. Obgleich diese verschiedenen Stromanteile, vor allem i_1, teilweise von Sekundärelektronen herrühren, geben sie doch ein qualitatives Bild der auf die einzelnen Kanalstücke und den Auffänger fallenden Ionenströme. Besonders wird die Lage relativer Extremwerte der Ionenströme durch die Sekundärelektronen wenig verfälscht sein.

Die bei der Extraktion und der Fokussierung der Ionen in den Kanal vorliegenden Verhältnisse wurden schon früher beschrieben[3,2,4]. Aus obigen Messungen sieht man nun, daß bei den für den Auffängerstrom I_A günstigen Bedingungen der größte Teil der der Entladung entnommenen Ionen zunächst in den Kanal hineingelangt (Minimum von i_1), daß aber ein erheblicher Prozentsatz auf die hinteren Kanalteile auftrifft (i_2 und i_3). Offenbar befindet sich also im oberen Teile des Kanals eine Einschnürungsstelle des Strahlengangs, hinter der die Ionenstrahlen wieder auseinanderlaufen. Vermutlich entwirft das aus Plasmagrenze G, Glaswand W und Kanalteil K_1 bestehende ionenoptische System im Kanal ein reelles Bild B von der als ionenstrahlende Fläche fungierenden Plasmagrenze G (s. Abb. 1; Plasmagrenze, Äquipotentialflächen und Ionenbahnen sind nur schematisch eingezeichnet). Der maximale Ionenstrom auf den Auffänger liegt unter den bestehenden Bedingungen (kleine HF-Leistung) bei einer Saugspannung U_S von 1500 V. Bei einer weiteren Steigerung von U_S werden die ionenoptischen Verhältnisse in bezug auf den hindurchgehenden Ionenstrahl schließlich so ungünstig (Ansteigen von i_1, Abnahme von i_A), daß trotz starkem Ansteigen des Gesamtstromes der Auffängerstrom wieder abnimmt. Vermutlich wandert B mit wachsender Saugspannung nach oben, des weiteren wird sich auch die Bildgröße B sowie die Divergenz des von B ausgehenden Ionenbündels mit U_S ändern.

Auf Grund dieser Vorstellungen ist nun zu erwarten, daß man den nutzbaren Ionenstrom der Quelle dadurch erhöhen kann, daß man die von B divergent ausgehenden Ionen durch eine zweite elektrische Linse sammelt, d. h., daß man B einer weiteren Abbildung unterwirft. Aus allgemeinen geometrisch optischen Überlegungen folgt, daß die Konzentration des Bündels mit zunehmender Geschwindigkeit der Ionen besser wird[5]. Man verwendet also zweckmäßig eine Beschleunigungslinse.

In Ausnutzung der vorhandenen Versuchsanordnung wurde nun einfach K_3 auf negatives Potential U_L gegenüber K_1 und K_2 gebracht, die beide auf gleichem Potential lagen. Der Auffänger, auf gleichem Potential wie K_3, befand sich nun etwa 8 cm hinter dem Kanal und war durch eine negative Blende vor Verfälschung des Ionenstromes durch Sekundärelektronen sicher geschützt. Die negative Vorspannung der Blende betrug bei den meisten Messungen 400 V. Die HF-Leistung von größenordnungsmäßig 70 Watt und die Saugspannung von 2900 V wurden konstant gehalten. Abb. 3 zeigt den Auffängerstrom I_A in Abhängigkeit von U_L. Der Auffängerstrom unter den üblichen Bedingungen ($U_L = 0$) beträgt entsprechend der relativ kleinen Senderleistung nur 150 μA. Mit wachsendem U_L nimmt I_A zunächst ab, entsprechend der Tatsache, daß bei kleinem U_L die Brennweite der Linse zunächst größer als die Gegenstandsweite ist. Mit weiterer Vergrößerung von U_L steigt dann I_A stark an. Bei $U_L = 3600$ V wurde ein Auffängerstrom von 520 μA erzielt, d. h. etwa das 3,5-fache des anfänglichen Wertes. Gleichzeitig mit dem Auffängerstrom steigt auch der Strom über die einzelnen Kanalteile stark an. Vermutlich werden die im unteren Teil des Kanals entstehenden Sekundärelektronen durch die Linsenspannung nach oben beschleunigt, erzeugen im oberen Teil des Kanals weitere Sekundärelektronen und gelangen mit diesen unter der Einwirkung der Saugspannung schließlich in den Entladungsraum.

Es sind Versuche im Gange, den nutzbaren Ionenstrom durch günstigere Formgebung der Elektroden, geeignete Wahl der Potentiale, Vergrößerung der ionenstrahlenden Fläche und Arbeiten bei höheren Saugspannungen weiter zu steigern. Gleichzeitig soll die Zunahme des über den Kanal fließenden Stromes durch Sekundärelektronen verhindert werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen einer Untersuchung über Ionenquellen gemacht, die auf Anregung von Herrn Prof. G e n t n e r unternommen wurde. Ich danke ihm und Herrn Dozent P. J e n s e n für Rat und Hilfe, Herrn W. H i r t für Mithilfe bei den Messungen.

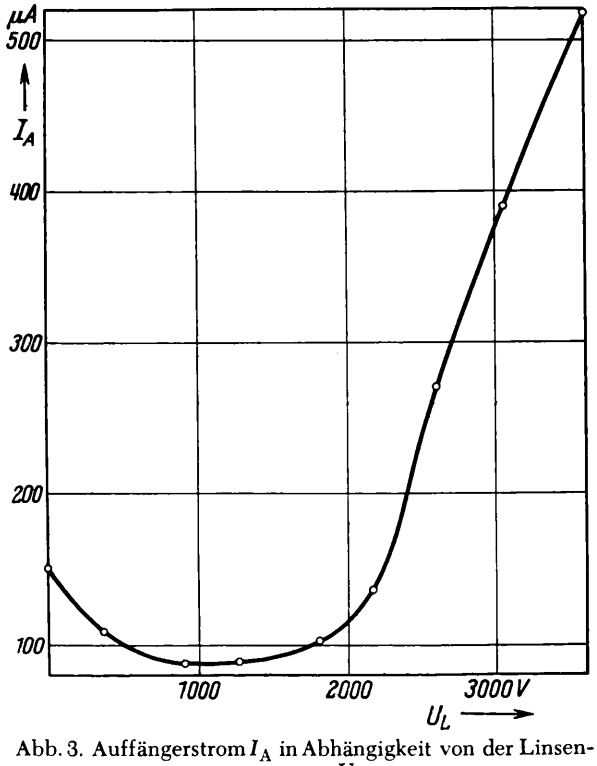


Abb. 3. Auffängerstrom I_A in Abhängigkeit von der Linsenspannung U_L.

[3] P. C. T h o n e m a n n, Nature [London] **158**, 61 [1946].

[4] A. G. W a r d, Helv. physica Acta **23**, Suppl. III, 27 [1950].

[5] E. B r ü c h e u. A. R e c k n a g e l, Elektronengeräte, Springer, Berlin 1941, S. 24.

Über ein Gerät zur automatischen Aufnahme von Zählrohr-Charakteristiken *

Von K. H. Lauterjung und L. Niklas

Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. 6a, 333—334 [1951]; eingeg. am 21. Mai 1951)

Wer mit Geiger-Müller-Zählrohren arbeitet, ist gezwungen, vor Beginn der Messung die Zählrohr-Charakteristik aufzunehmen, um die Arbeitsspannung in den mehr oder weniger horizontalen Teil der Charakteristik, in das „Plateau" legen zu können, damit Spannungsschwankungen das Zählen nicht beeinträchtigen. Für gewöhnlich wird die Charakteristik punktweise aufgenommen, indem für eine Reihe von Zählrohrspannungen die zugehörigen Effekte mit dem Zählwerk direkt gemessen werden. Das ist eine etwas zeitraubende Angelegenheit, besonders wenn — wie in der Höhenstrahlphysik — eine Vielzahl von Zählrohren (Zählrohrteleskope) in Betrieb genommen werden muß. Gerade bei den Zählrohrteleskopen muß auch während des Betriebes die Charakteristik der einzelnen Rohre immer wieder überprüft werden.

Es war nach dem Obengesagten erstrebenswert, die bisherige Aufnahme des Plateaus durch ein schnelleres, automatisches Aufschreiben mittels eines „Plateaugraphen" zu ersetzen. Von Vaze[1] ist erstmalig ein solcher angegeben worden. Im folgenden werde ein Plateaugraph beschrieben, der sich durch seinen einfachen Aufbau und seine Leistungsfähigkeit auszeichnet.

Die Zählrohrcharakteristik wird von dem Leuchtfleck einer Braunschen Röhre geschrieben. Sie kann entweder visuell beobachtet, photographiert oder auf einem auf den Schirm aufgelegten durchsichtigen Blatt Millimeterpapier von Hand nachgezeichnet werden. Vorteilhaft (aber nicht erforderlich) ist ein nachleuchtender Schirm, bei dem die Charakteristik während der Nachleuchtdauer sichtbar bleibt. Zur Aufnahme muß an das vertikale Plattenpaar eine der Stoßzahl/sec entsprechende Spannung angelegt werden. Am horizontalen Plattenpaar muß eine Kippspannung passender Frequenz liegen, die sich synchron mit der Zählrohrspannung ändert.

Der Plateaugraph werde an Hand des Schaltbildes (Abb. 1) beschrieben.

1. Vertikale Ablenkung

Für die vertikale Ablenkung wird eine Integratorschaltung benutzt, die die rechteckigen Spannungsimpulse eines vom Zählrohr gesteuerten Multivibrators ausnutzt. Dazu werden die Spannungsimpulse am Anodenwiderstand 2 der Röhre II durch ein RC-Glied (3, c) passend gewählter Zeitkonstante gemittelt. Zur Spannungsintegration muß diese Zeitkonstante groß sein gegenüber dem mittleren Impulsabstand. Die so am Kondensator *c* auftretende Spannung ist ein Maß für die Stoßzahl/sec des Zählrohres. Sie wird unmittelbar auf das vertikale Plattenpaar gegeben. Durch stufenweises Ändern des Kondensators c kann die Zeitkonstante je nach Bedarf in den Grenzen 0,15 bis 1 sec variiert werden. Bei vorgegebener Stoßzahl/sec kann durch Erhöhen der Anodenspannung von Röhre II die gemittelte Spannung an c und damit der Ausschlag auf dem Schirm im Bedarfsfalle vergrößert werden. Um Zählrohre verschiedener Dimensionen und damit verschiedener Impulsgrößen untersuchen zu können, ist die Ansprechempfindlichkeit des Multivibrators mit dem Potentiometer A passend einzustellen.

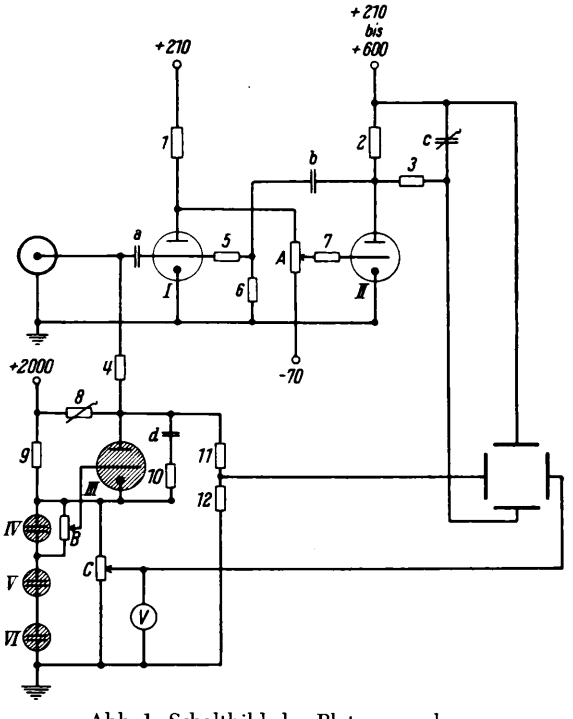


Abb. 1. Schaltbild des Plateaugraphen.

2. Horizontale Ablenkung

Die automatische Änderung der Zählrohrspannung wird durch einen üblichen thyratronbetriebenen Kippgenerator besorgt, dessen Frequenz stufenweise durch Widerstand 8 veränderlich ist und dessen Amplitude durch die dem Potentiometer B entnommene Gittervorspannung festgelegt wird. Um die Charakteristik rückwärts (d. h. bei hohen Spannungen beginnend) durchlaufen lassen zu können, kann der Kondensator d vom Widerstand 8 abgetrennt und über einen passenden Widerstand entladen werden. Bei dem bei einer Zählrohrcharakteristik zu überstreichenden Bereich von 300 V und mehr, ist — je nach der horizontalen Ablenkempfindlichkeit der Braunschen Röhre — ein passend gewählter, fester Spannungsteiler (11, 12) vorzusehen. Um das Plateau günstig auf den Schirm zu bringen, läßt sich der Nullpunkt der Spannungsachse durch die am Potentiometer C

* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physik. Ges. in Bad Nauheim am 12. Okt. 1950.

[1] Vaze, Rev. sci. Instr. **20**, 746 [1949].

einzustellende und durch Voltmeter V meßbare Kompensationsspannung verschieben[2]. Unter Aufrechnung des Spannungsteiler-Verhältnisses ist die dem Nullpunkt der Braunschen Röhre entsprechende Zählrohrspannung am Voltmeter direkt ablesbar. Bei bekannter Ablenkempfindlichkeit ist weiterhin die Absoluteichung der Spannungsachse möglich. Um die Konstanz dieser Eichung zu gewährleisten, ist die Kompensationsspannung durch Glimmlampen (IV, V, VI) stabilisiert.

Bei genauerem Ausmessen der Charakteristik ist darauf zu achten, daß die Zeitkonstante des Spannungsintegrators (Kondensator c) groß gehalten wird, um die statistischen Schwankungen des zu zählenden Effektes möglichst auszugleichen. Um eine formgetreue Wiedergabe der Charakteristik zu erzielen, ist bei der in diesem Falle langen Aufladezeit des Kondensators c die Schreib-

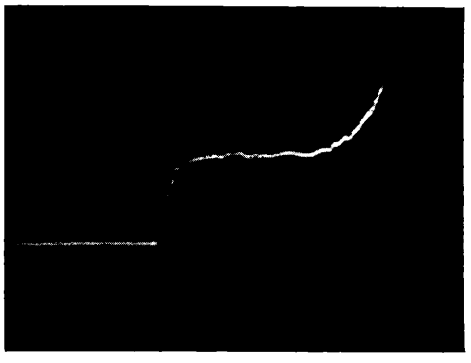


Abb. 2. Photographie einer mit dem Plateaugraphen aufgenommenen Zählrohr-Charakteristik (nähere Angaben s. Text).

geschwindigkeit durch großen Wert des Widerstandes 8 klein zu halten.

In Abb. 2 ist eine vom Plateaugraphen geschriebene Zählrohr-Charakteristik photographiert. Die Kurve ist mit 210 V Anodenspannung an Röhre II aufgenommen. Der mittlere Effekt im Plateau beträgt ungefähr 1400 Stöße/sec bei einer Zeitkonstanten des Spannungsintegrators von 1 sec. Die im vorliegenden Falle bei 800 V beginnende und einen Bereich von 300 V überstreichende Charakteristik wurde in 10 sec durchlaufen. Die Aufnahme wurde mit Blende 4,5 auf Agfa-Isochrom-Platten (18/10 DIN) aufgenommen.

In der hier gezeigten Schaltung wird die Charakteristik selbstlöschender Zählrohre aufgenommen. Prinzipiell lassen sich auch fremdgelöschte Zählrohre untersuchen, indem der Mantel an die Anode der Röhre I gelegt wird. Da in diesem Falle die Form der Löschimpulse die Charakteristik merklich beeinflußt, sollte das Zählrohr mit der auch zur Messung benutzten Löschstufe betrieben werden. Erst die am Ausgang dieser Stufe auftretenden negativen Impulse werden dann zur Aufnahme der Charakteristik dem Gitter der Röhre I des Plateaugraphen zugeführt.

[2] Bei der praktischen Ausführung ist auf geringen Stromverbrauch des Voltmeters zu achten.

Barometereffekt und Tagesgang großer Luftschauer

Von Anselm Citron

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 6 a, 334—335 [1951]; eingeg. am 21.Mai 1951)

Bei den vorliegenden Messungen sollte ermittelt werden, ob der Barometereffekt (BE) großer Luftschauer[1] abhängig ist von der im Mittel erfaßten Teilchendichte. Die mittlere Teilchendichte der Schauer, die man registriert, hängt ab vom wahren Dichtespektrum der Schauer, aber auch von Anzahl und Oberfläche der Zählrohrgruppen sowie ihrer Schaltung in Koinzidenz bzw. Antikoinzidenz. Sie ist im folgenden, wie bei Singer[2] berechnet, mit einem Exponenten des integralen Dichtespektrums $= -1{,}5$.

Über diese Dichteabhängigkeit liegt eine theoretische Arbeit von Cocconi[3] vor. Um sie experimentell zu prüfen, kann man die Werte der Zählrohrapparatur auf dem Schauinsland bei Freiburg i. Br. (1230 m) benutzen. Diese besteht aus fünf Gruppen (I, II, III, IV, V) mit je etwa 1700 cm² effektiver Zählrohrfläche, die auf einer Geraden in etwa gleichen Abständen parallel angeordnet sind. Die äußersten Gruppen I und V haben einen Abstand von 11 m.

Mit einem Zählwerk werden 3-fach-Koinzidenzen (I, III, V) registriert, mit einem zweiten 5-fache (I, II, III, IV, V) bzw. 4-fache (I, II, III, V).

5-fach-Koinzidenzen erfordern im Mittel höhere Schauerdichten als 3-fache. Subtrahiert man für jeden Tag die Anzahl der 5-fach-Koinzidenzen von der der 3-fachen, so erhält man die Anzahl der relativ teilchenarmen Schauer, die sicher drei, aber jedenfalls nicht fünf Gruppen treffen. Errechnet man die mittlere Dichte dieser Schauer und vergleicht sie mit der Dichte derjenigen, die 5-fach-Koinzidenzen verursachen, so findet man ein Verhältnis 1 : 5,5.

Bei den Messungen (Oktober 1950—März 1951) wurden jeweils Tagesmittel der Intensitäten mit Tagesmitteln des Barometerstandes korreliert. Im folgenden sind für eine Meßreihe von 43 Tagen die auf Normaldruck korrigierten Häufigkeiten, die errechneten mittleren Dichten und die gefundenen Barometereffekte mit ihren Korrelationskoeffizienten zusammengestellt.

Anordn.	Häufigkeit	Mt. Dichte m^{-2}	BE %/mb	Korrelationskoeffizient
5	55,5	24,5	$-0{,}71 \pm 0{,}06$	$-0{,}88 \pm 0{,}03$
3	104,2	14,9	$-0{,}62 \pm 0{,}05$	$-0{,}90 \pm 0{,}03$
3—5	48,7	4,64	$-0{,}53 \pm 0{,}06$	$-0{,}80 \pm 0{,}05$

Wie man sieht, erhält man einen deutlichen Unterschied im BE zwischen 5 und 3—5.

In derselben Richtung liegen die Ergebnisse der Messungen mit 3- und 4-fach-Koinzidenzen (58 Tage). Die un-

[1] A. u. J. Daudin, J. Physique Radium **10**, 394 [1949]; M. G. E. Cosyns, Nature [London] **668**, 145 [1940]; J. Daudin, Thèses, Paris 1942.

[2] S. F. Singer, Physic. Rev. **81**, 579 [1951].

[3] G. Cocconi, Physic. Rev. **72**, 264 [1947].

einzustellende und durch Voltmeter V meßbare Kompensationsspannung verschieben[2]. Unter Aufrechnung des Spannungsteiler-Verhältnisses ist die dem Nullpunkt der Braunschen Röhre entsprechende Zählrohrspannung am Voltmeter direkt ablesbar. Bei bekannter Ablenkempfindlichkeit ist weiterhin die Absoluteichung der Spannungsachse möglich. Um die Konstanz dieser Eichung zu gewährleisten, ist die Kompensationsspannung durch Glimmlampen (IV, V, VI) stabilisiert.

Bei genauerem Ausmessen der Charakteristik ist darauf zu achten, daß die Zeitkonstante des Spannungsintegrators (Kondensator c) groß gehalten wird, um die statistischen Schwankungen des zu zählenden Effektes möglichst auszugleichen. Um eine formgetreue Wiedergabe der Charakteristik zu erzielen, ist bei der in diesem Falle langen Aufladezeit des Kondensators c die Schreib-

Abb. 2. Photographie einer mit dem Plateaugraphen aufgenommenen Zählrohr-Charakteristik (nähere Angaben s. Text).

geschwindigkeit durch großen Wert des Widerstandes 8 klein zu halten.

In Abb. 2 ist eine vom Plateaugraphen geschriebene Zählrohr-Charakteristik photographiert. Die Kurve ist mit 210 V Anodenspannung an Röhre II aufgenommen. Der mittlere Effekt im Plateau beträgt ungefähr 1400 Stöße/sec bei einer Zeitkonstanten des Spannungsintegrators von 1 sec. Die im vorliegenden Falle bei 800 V beginnende und einen Bereich von 300 V überstreichende Charakteristik wurde in 10 sec durchlaufen. Die Aufnahme wurde mit Blende 4,5 auf Agfa-Isochrom-Platten (18/10 DIN) aufgenommen.

In der hier gezeigten Schaltung wird die Charakteristik selbstlöschender Zählrohre aufgenommen. Prinzipiell lassen sich auch fremdgelöschte Zählrohre untersuchen, indem der Mantel an die Anode der Röhre I gelegt wird. Da in diesem Falle die Form der Löschimpulse die Charakteristik merklich beeinflußt, sollte das Zählrohr mit der auch zur Messung benutzten Löschstufe betrieben werden. Erst die am Ausgang dieser Stufe auftretenden negativen Impulse werden dann zur Aufnahme der Charakteristik dem Gitter der Röhre I des Plateaugraphen zugeführt.

[2] Bei der praktischen Ausführung ist auf geringen Stromverbrauch des Voltmeters zu achten.

Barometereffekt und Tagesgang großer Luftschauer

Von Anselm Citron

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 6 a, 334—335 [1951]; eingeg. am 21.Mai 1951)

Bei den vorliegenden Messungen sollte ermittelt werden, ob der Barometereffekt (BE) großer Luftschauer[1] abhängig ist von der im Mittel erfaßten Teilchendichte. Die mittlere Teilchendichte der Schauer, die man registriert, hängt ab vom wahren Dichtespektrum der Schauer, aber auch von Anzahl und Oberfläche der Zählrohrgruppen sowie ihrer Schaltung in Koinzidenz bzw. Antikoinzidenz. Sie ist im folgenden, wie bei Singer[2] berechnet, mit einem Exponenten des integralen Dichtespektrums $= -1{,}5$.

Über diese Dichteabhängigkeit liegt eine theoretische Arbeit von Cocconi[3] vor. Um sie experimentell zu prüfen, kann man die Werte der Zählrohrapparatur auf dem Schauinsland bei Freiburg i. Br. (1230 m) benutzen. Diese besteht aus fünf Gruppen (I, II, III, IV, V) mit je etwa 1700 cm² effektiver Zählrohrfläche, die auf einer Geraden in etwa gleichen Abständen parallel angeordnet sind. Die äußersten Gruppen I und V haben einen Abstand von 11 m.

Mit einem Zählwerk werden 3-fach-Koinzidenzen (I, III, V) registriert, mit einem zweiten 5-fache (I, II, III, IV, V) bzw. 4-fache (I, II, III, V).

5-fach-Koinzidenzen erfordern im Mittel höhere Schauerdichten als 3-fache. Subtrahiert man für jeden Tag die Anzahl der 5-fach-Koinzidenzen von der der 3-fachen, so erhält man die Anzahl der relativ teilchenarmen Schauer, die sicher drei, aber jedenfalls nicht fünf Gruppen treffen. Errechnet man die mittlere Dichte dieser Schauer und vergleicht sie mit der Dichte derjenigen, die 5-fach-Koinzidenzen verursachen, so findet man ein Verhältnis 1 : 5,5.

Bei den Messungen (Oktober 1950—März 1951) wurden jeweils Tagesmittel der Intensitäten mit Tagesmitteln des Barometerstandes korreliert. Im folgenden sind für eine Meßreihe von 43 Tagen die auf Normaldruck korrigierten Häufigkeiten, die errechneten mittleren Dichten und die gefundenen Barometereffekte mit ihren Korrelationskoeffizienten zusammengestellt.

Anordn.	Häufigkeit	Mt. Dichte m^{-2}	BE %/mb	Korrelationskoeffizient
5	55,5	24,5	$-0{,}71 \pm 0{,}06$	$-0{,}88 \pm 0{,}03$
3	104,2	14,9	$-0{,}62 \pm 0{,}05$	$-0{,}90 \pm 0{,}03$
3—5	48,7	4,64	$-0{,}53 \pm 0{,}06$	$-0{,}80 \pm 0{,}05$

Wie man sieht, erhält man einen deutlichen Unterschied im BE zwischen 5 und 3—5.

In derselben Richtung liegen die Ergebnisse der Messungen mit 3- und 4-fach-Koinzidenzen (58 Tage). Die un-

[1] A. u. J. Daudin, J. Physique Radium **10**, 394 [1949]; M. G. E. Cosyns, Nature [London] **668**, 145 [1940]; J. Daudin, Thèses, Paris 1942.

[2] S. F. Singer, Physic. Rev. **81**, 579 [1951].

[3] G. Cocconi, Physic. Rev. **72**, 264 [1947].

günstigeren Häufigkeitsverhältnisse bedingen hier jedoch größere Unsicherheit.

Anordn.	Häufigkeit	Mt. Dichte m^{-2}	BE %/mb	Korrelationskoeffizient
4	71,4	21,0	— 0,75 ± 0,07	— 0,83 ± 0,04
3	105,2	14,9	— 0,70 ± 0,05	— 0,87 ± 0,03
3—4	33,8	4,00	— 0,53 ± 0,11	— 0,54 ± 0,09

Endlich kann man auch den Vergleich der Häufigkeiten auf dem Schauinsland (mittlerer Luftdruck 869 mb) und in Freiburg (280 m, 985 mb) heranziehen. Nimmt man ein rein exponentielles Absorptionsgesetz in der Atmosphäre an, so kann man den Barometereffekt auch hieraus bestimmen. Allerdings liegen von Freiburg nur kurze und nicht ganz störungsfreie Meßreihen vom Probebetrieb der Apparatur vor.

Anordn.	Häufigk. Freiburg h^{-1}	Häufigk. Schauinsld. h^{-1}	BE %/mb
5	22,9	55,5	— 0,76
3	46,0 (13 Tage)	104,2	— 0,71
3—5	22,9	48,7	— 0,65

Auch hier ist eine Erhöhung des BE mit zunehmender Schauerdichte deutlich.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die dichteren Schauer einen größeren Barometereffekt zeigen als die teilchenärmeren. Cocconi[3] fordert dagegen einen mit abnehmender Teilchendichte schwach steigenden BE. Eine befriedigende Erklärung kann noch nicht gegeben werden; die Messungen werden fortgesetzt.

Weiterhin wurde nach einem Tagesgang gesucht. Die barometerkorrigierten Stundenwerte der 3-fach-Koinzidenzen wurden über die gesamte Meßzeit aufaddiert, und zwar sowohl Werte gleicher Sonnenzeit wie Werte gleicher Sternzeit. Die mittlere statistische Schwankung der Stundenmittel beträgt dann noch 0,8%, bei 3-stündig übergreifender Mittelung noch 0,5%.

Ein Sonnen- oder Sternzeitgang wurde nicht gefunden. Bei den Sonnenwerten treten überhaupt keine Schwankungen über 1,3 bzw. 0,8% auf. Ähnlich verhält es sich mit den Sternwerten.

A. und J. Daudin[1] finden dagegen in 2860 m Höhe einen Tagesgang der großen Schauer mit einer Amplitude zwischen 2 und 5%. Sie deuten ihn als Sternzeitgang. Ein solcher Tagesgang scheint nach unseren Messungen in 1230 m Höhe jedenfalls nicht zu existieren.

Die Untersuchung wird in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt.

BESPRECHUNGEN

Physik und Mikrophysik. Von Louis de Broglie. Claassen Verlag, Hamburg 1950. 1. Aufl., 347 S. mit 8 Abb., Preis DM 16.50.

Der vorliegende Band des berühmten französischen Theoretikers enthält eine neue Reihe von Aufsätzen und Vorträgen der letzten Jahre. Das Buch ist in drei Teile geteilt mit den Titeln „Die Wissenschaft", „Wissenschaftliche Philosophie" und „Wissenschaftsgeschichte und einzelne Studien". Der erste Teil enthält Aufsätze aus dem modernen Gebiet der Atom- und Kernphysik, darunter z. B. auch einen Vortrag über die Wellenmechanik und die Erforschung der Oberflächenzustände. Im zweiten Teil werden persönliche Erinnerungen über die Entstehung der Wellenmechanik erzählt und daneben ein Aufsatz über „Größe und moralischer Wert der Wissenschaft". Im dritten Teil finden wir Vorträge und Aufsätze über die Geschichte der Physik, wobei natürlich die französische Geschichte immer im Vordergrund steht. Dann wieder Aufsätze von ganz andersartigem Inhalt, z. B. wird sehr ausführlich die Frage der Grundlagenforschung und Zweckforschung behandelt. Gerade bei dem letzten Aufsatz ist es, ähnlich wie bei den vorhergehenden Vorträgen zur Eröffnung irgendwelcher Kongresse, sehr eindrucksvoll, wie sich de Broglie als reiner Theoretiker mit den praktischen Tagesfragen auseinandersetzt.

Im allgemeinen findet man bei de Broglie eine weitgehende Zurückstellung seiner eigenen Person, aber in diesem neuen Band nimmt er, gerade in dem letzten Teil des Buches, ausgesprochen Stellung zu den Fragen der Bedeutung der Wissenschaft in der heutigen Menschheitsgeschichte. Ich bin überzeugt, daß alle diejenigen, die seine vergangenen Bände kennen, auch den neuen Band mit gleichem Genuß lesen werden, und denjenigen, die noch nie etwas von de Broglie gelesen haben, kann man nur raten, das nachzuholen. Der Kreis, für den dieses Buch geschrieben ist, ist ebenso wie früher, sehr weit gezogen. Einzelnes wird dem Nichtfachmann zu schwierig sein, aber trotzdem wird er beim Lesen einen Einblick in den modernen Geist der Wissenschaft erhalten, wie ihn eine populäre Darstellung nicht geben kann. Der Physiker wird wieder seine Freude an der Eleganz der Darstellung haben.

Durch die ausgezeichnete Übersetzung aus dem Französischen hat die Darstellungskunst nur wenig verloren. Es ist sicherlich hier ein Optimum gelungen. Wenn man etwas Kritisches sagen will, so wäre es nur die eine Bemerkung, daß man in einer Übersetzung nicht „die staatliche wissenschaftliche Forschungszentrale" übersetzen, sondern hier den französischen Titel dieser Stelle lassen sollte.

W. Gentner, Freiburg.

Zum Herschel- und Clayden-Effekt in Kernspur-Emulsionen

Von E. SCHOPPER, S. MAGUN und W. BRAUN

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und der Forschungsstelle für Physik, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 338—343 [1951]; eingegangen am 30. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

1. Der Herschel-Effekt am latenten Bild von Teilchenspuren in verschiedenen Kernspuren-Emulsionen ist additiv. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Lichtquanten klingt er zeitlich ab; er ist relativ schwächer in Spuren schwachionisierender Teilchen bzw. bei Spuren mit starker Regression.

2. Auch beim latenten Lichtbild ist der Herschel-Effekt in Kernspur-Emulsionen additiv, desgleichen der Clayden-Effekt (Weinland-Effekt). In beiden Fällen werden bei intensiver Nachbelichtung die Effekte subtraktiv. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Fall einer Oberflächenentwicklung.

3. Das Verhalten der Kernspur-Emulsionen in bezug auf den Herschel- und den Clayden-Effekt ist charakteristisch verschieden von dem „optischer" Emulsionen, sowohl bei Licht als bei Korpuskularstrahlung.

Dieses Verhalten der Kernspur-Emulsionen weist darauf hin, daß gegenüber optischen Emulsionen nicht nur ein Unterschied in bezug auf den Bromsilber/Gelatine-Gehalt oder die Korngröße besteht, sondern eine besondere Struktur des Kornes bezüglich der Zahl und Lage der Fehlordnungen für die Eignung zur Korpuskularspur-Registrierung notwendig ist.

Die folgenden Untersuchungen gehen auf eine Anregung von J. Eggert[1] zurück, die zeitliche Regression des latenten Bildes von Korpuskularspuren in Kernspur-Emulsionen, das sogenannte Fading, durch Nachbelichtung mit langwelligem inaktivem Licht zu beeinflussen. Ausgangspunkt dieser Überlegungen waren die Untersuchungen von Faraggi und Albouy[2] über das Fading von Korpuskularspuren und die Ergebnisse neuerer Arbeiten von Kornfeld[3], von Hautot und Mitarbeitern[4] und von Berg, Burton und Stevens[5] über das latente Bild.

Die dabei angewandte Methode der Doppelbelichtungen, die als successive Expositionen mit aktinischem und anschließend inaktivem Rotlicht den Herschel-Effekt, als Folge von Kurzzeit/Langzeit-Expositionen den Clayden-Effekt verursachen, haben aufschlußreiche Einblicke in die Struktur des latenten Bildes im Silberbromidkorn photographischer Silberbromid-Gelatine-Emulsionen gebracht.

Sie ergänzen die durch die Arbeiten von Eggert und Noddack, Fajans, Lüppo-Cramer, Sheppard, Pohl und Hilsch, Gurney und Mott u. a. gewonnenen Vorstellungen über die Bildung der für die Entwicklung des Silberbromidkornes maßgebenden Entwicklungskeime. Danach beruht das Zustandekommen des latenten Bildes auf zwei successiven Vorgängen: der erste besteht in der Bildung von Leitfähigkeitselektronen — durch Photoeffekt am Bromion bei Lichtquanten, durch Ionisierungsakte allgemein bei Korpuskeln — die teilweise in Störtermen des Kristalls eingefangen werden. Der zweite Vorgang führt zur eigentlichen Keimbildung durch Aggregation von Silber an den elektronenbesetzten Einfangstellen über Wanderungsprozesse von Zwischengittersilber. Dieser Vorgang ist zeitlich träger als der erste und temperaturabhängig.

Durch die erwähnten Untersuchungen von Hautot und Mitarbeitern wurde die Existenz korninnerer Keime sichergestellt. Und schließlich fanden Berg, Burton und Stevens die Entstehung von unter der Entwickelbarkeitsgrenze liegenden „Sub-Keimen".

Es ist im Rahmen dieses Mechanismus verständlich, daß die Größe und die topographische Verteilung der

[1] J. Eggert, Vortrag Physiker-Tagung, Freiburg 1949, Physik. Bl. **2**, 56 [1950].

[2] H. Faraggi u. G. Albouy, Sci. Ind. photogr. **20**, 336 [1949].

[3] G. Kornfeld, J. opt. Soc. America **39**, 490 [1949].

[4] A. Hautot, L. Falla u. R. Debot, zusammenfassend referiert in J. M. Keller u. K. Maetzig, Bull. Soc. Sci. Liège **9**, 10, 11 [1942]; A. Hautot u. L. Winand, referiert in Sci. Ind. photogr. (2) **19**, 281 u. 441 [1948].

[5] W. F. Berg, Annu. Rep. Progr. Chem. [London] **39**, 50 [1942]; Sci. Ind. photogr. **20**, 401 [1949]; P. C. Burton u. W. F. Berg, Photographic J. **86 B**, 1 [1946].

Keime im Silberbromidkorn, die für die Entwickelbarkeit maßgebend sind, einerseits von der Struktur des Kornes bzw. seinen Fehlordnungen, andererseits aber auch von der Art der Exposition, ihrem Zeit- und Intensitätsverlauf abhängen. Diese Abhängigkeit findet ihren Ausdruck in den Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, in den Doppelbelichtungs-Effekten und auch in dem verschiedenartigen Verhalten der einzelnen Emulsionstypen gegenüber Licht und Korpuskularstrahlung oder Quanten hoher Energie.

Wir haben der erwähnten Anregung folgend den Herschel-Effekt am latenten Bild von Korpuskularspuren untersucht, was uns im weiteren Verfolg zu einem Vergleich zwischen typisch „optischen" Emulsionen — d. h. Emulsionen für die Photographie im optischen Spektralgebiet — und den für die Aufzeichnung von Korpuskularspuren geeigneten Kernspur-Emulsionen in bezug auf ihr Verhalten gegenüber dem Herschel- und Clayden-Effekt veranlaßte.

Wir freuen uns, über das Ergebnis der Versuche Herrn Eggert in einer kleinen Geburtstagsschrift berichten zu können: Der Herschel-Effekt am latenten Bild von Korpuskularspuren in Kernspur-Emulsionen ist additiv, im Sinne einer Erhöhung der entwickelbaren Kornzahl sowohl am frischen als auch an dem durch Fading regredierten latenten Bild. Der Herschel-Effekt selbst klingt aber zeitlich ab und ist bei geringen Korndichten relativ schwächer. Noch ein anderes Ergebnis scheint uns bemerkenswert: Im Gegensatz zu der Beobachtung bei typisch optischen Emulsionen ist in den untersuchten Kernspur-Emulsionen der Herschel-Effekt auch für Licht additiv; dasselbe gilt für den Clayden-Effekt.

Bei allen Versuchen haben wir uns bisher auf Oberflächen-Entwicklung mit einem Metol-Hydrochinon-Entwickler üblicher Zusammensetzung beschränkt.

1. Fading und Herschel-Effekt an Korpuskularspuren

Über die zeitliche Regression des latenten Bildes von Korpuskularspuren in der photographischen Schicht sind im Hinblick auf ihre kernphysikalische Anwendung eingehende Untersuchungen gemacht worden[2,6].

Wir haben die Regression in bekannter Weise durch Wasserdampf und durch Wasserstoffperoxyd-Dampf erzeugt, wobei sie durch die Wahl des Partialdruckes variiert werden kann. Als Testspuren dienten z. B. Protonspuren, erzeugt durch Neutronen aus einer Li(d, n)-Reaktion mit einer Maximalenergie von 13 MeV. In bestimmten Abständen vom Spurende ($E_{\text{Proton}} = 0$), denen ein bestimmtes Ionisierungsvermögen des Protons entspricht, wie die Korndichte dN/dR, d. h. die mittlere Kornzahl je Wegeinheit, in üblicher Weise bestimmt.

Als typisches Beispiel geben wir das folgende explicite wieder: In Ilford C2-Platten, in obengenannter Weise exponiert, wird die Korndichte an

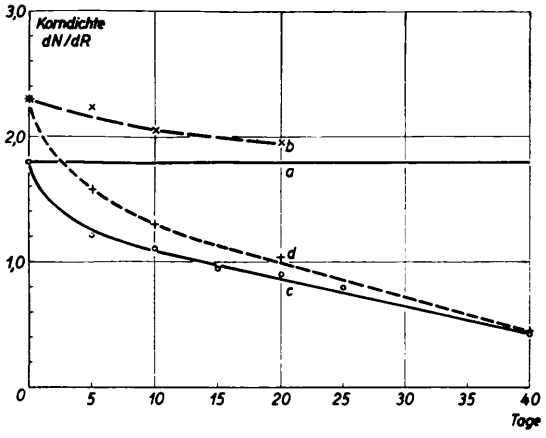


Abb. 1. Fading- und Herschel-Effekt an Protonspuren.
Kurve a: Lagerung in N_2-Atmosphäre;
Kurve c: Lagerung in Luft, 90% relative Feuchte, 16° C;
Kurve b, d: Nachbelichtung nach der Lagerung durch Rotlicht (800—1400 mμ) ($Jt = 2 \cdot 10^{-2}$ Watt cm $\cdot$ 120 sec).

Protonspuren in einem Abstand von 200 μ vom Spurende gemessen. Das Proton hat an dieser Stelle seiner Spur eine Energie von etwa 5 MeV, und ein mittleres Ionisierungsvermögen in der Schicht der C2-Platte von 600 Ionen/μ. Die Korndichte beträgt bei unserem Entwicklungsverfahren sofort nach der Exposition $dN/dR = 1{,}80\ \mu^{-1}$ (Abb. 1).

Diese Korndichte bleibt in fadingfreien, in reiner N_2-Atmosphäre aufbewahrten Platten über 40 Tage innerhalb der statistischen Schwankungen konstant (Abb. 1, Kurve a). In Luft von 90% relativer Feuchte bei 16° C nimmt die Korndichte zeitlich ungefähr exponentiell nach Kurve c ab. Die Nachbelichtung mit photographisch inaktivem Rotlicht des Wellenlängenbereiches von 800—1400 mμ (Nitralicht + Schott-Filter RG 10) jeweils vor der Entwicklung führt zu den Kurven b und d. Der Herschel-Effekt am latenten Bild von Korpuskularspuren in der Ilford C2-Platte erhöht die Kornzahl, ist also additiv. Er regrediert

[6] Ausführl. Literaturangaben bis 1949 in H. Yagoda, Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions, New York 1949.

aber zeitlich, und zwar auch bei den fadingfreien, in Stickstoffatmosphäre gelagerten Platten. Insofern ist seine Anwendung zur Kompensation des Fadings von Korpuskularspuren lang exponierter Platten unwirksam, zumindest bei Oberflächenentwicklung. Das zeitliche Abklingen des Herschel-Effekts bei der Exposition optischer Schichten mit Licht, wo er im Gegensatz zu unseren Beobachtungen stets subtraktiv ist, hat K o r n f e l d beobachtet.

Das Abklingen des Herschel-Effekts in den Fading-Platten (Kurven c, d) ist nicht durch eine Zerstörung der Empfindlichkeitskeime beim Fading zu erklären. Wenn wir das latente Bild einer bis zur entwickelbaren Schwärzung $S = 3$ mit Röntgenstrahlung belichteten C 2-Platte durch Wasserstoffperoxyd-Dampf vollkommen „löschten", erhielten wir durch eine zweite Belichtung mit derselben Röntgen-Dosis innerhalb der Meßgrenzen die gleiche Schwärzung. Die Löschung von latenten Korpuskularspuren in Kernspurplatten ohne merklichen Empfindlichkeitsverlust ist auch bekannt[6].

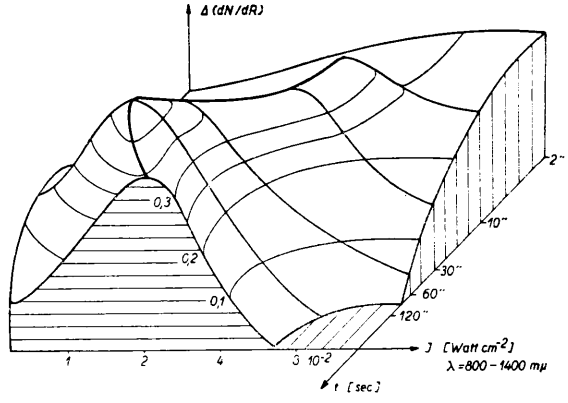


Abb. 2. Wirkungsfläche des Herschel-Effekts für Korpuskularspuren in der Ilford C 2-Platte.

Sicherheitshalber wurde bei den Fading-Platten längerer Lagerung durch J t-Variation das Optimum der Rotnachbelichtung eigens ermittelt, das sich aber gegenüber den kurzzeitig gelagerten Platten u. U. verändert. Für die Rotnachbelichtung existieren nämlich ausgesprochene Optimalbedingungen, die wir durch Ermittlung der Wirkungsfläche des Herschel-Effekts feststellten. Diese ist in Abb. 2 für Protonspuren in der Ilford C 2-Platte dargestellt.

Der Herschel-Effekt ist als Korndichteänderung $\Delta(dN/dR)$ in der Vertikalen aufgetragen, die Horizontalebene enthält die Zeit- und Intensitäts-Koordinaten. Auf der Fläche selbst sind Höhenlinien $\Delta(dN/dR) = \text{const}$ und Schnittlinien $t = \text{const}$ eingezeichnet.

Bemerkenswerterweise wird der Herschel-Effekt für höhere Rotlichtintensitäten und für lange Nachbelichtungszeiten auch in der C 2-Emulsion subtraktiv. Das Auftreten eines Maximums bedeutet, daß zwei konkurrierende Prozesse: des Aufbaues und des Abbaues des latenten Bildes wirksam sind. Der Lage des absoluten Maximums bei einer Nachbelichtungsdauer von 120 sec können wir keine Deutung geben. Da ein Einfluß der Expositionsdauer infolge der Geschwindigkeit des Ionenwanderungsprozesses bei aktinischem Licht, wie man aus den Kurzzeit-Effekten weiß, erst bei Zeiten $< 10^{-3}$ sec beobachtet wird, wäre ein Prozeß mit einer Reaktionsdauer der Größenordnung von 100 sec schwer verständlich. Es ist naheliegender zu schließen, daß eine bestimmte Gesamtenergie J t der Rotbelichtung aufgewendet werden muß; die Absorption der Rotlicht-Quanten führt bei hoher Nachbelichtungsenergie zur Tilgung der Entwicklungskeime. Der Bereich der Nachbelichtungsenergie, in dem der Umschlag des Herschel-Effekts von additivem auf subtraktiven Charakter erfolgt, liegt bei Protonspuren um den Faktor 4 höher als bei optischer Vorbelichtung.

Auffällig ist das Auftreten eines additiven Herschel-Effekts bei Oberflächen-Entwicklung. Nach D e b o t und F a l l a[7] hat man zwar einen additiven Herschel-Effekt bei Vorbelichtung mit Lichtquanten beobachtet aber nur am internen Bild, wenn das Oberflächenbild durch Chromsäure beseitigt wurde*. Es lag daher nahe zu fragen, ob in unserem Fall das Auftreten eines additiven Effektes charakteristisch sei für die Art der Exposition durch Korpuskularstrahlung oder für die Emulsion.

Die Entscheidung darüber lieferte der Vergleich verschiedener Emulsionen in bezug auf ihren Herschel-Effekt mit Licht. In Abb. 3 a—d sind Schwärzungskurven einiger charakteristischer Schichten wiedergegeben, die über einen Monochromator mit Licht der Wellenlänge 436 mμ hinter einem Stufenkeil exponiert wurden. Die Belichtungsdauer der mit N bezeichneten Kurven ist von der Größenordnung einiger Sekunden. NR bezeichnet Schwärzungskurven

[7] L. F a l l a, Bull. Soc. Sci. Liège **10**, 395 [1941]; R. D e b o t, Bull. Soc. Sci. Liège **10**, 332 [1941].

* In diesem Zusammenhang muß auf die umfangreichen Arbeiten von L ü p p o - C r a m e r über den Herschel-Effekt, die Anwendung von Oberflächen- und Tiefenentwicklung und die explicite topographische Unterscheidung beim latenten Bild hingewiesen werden.

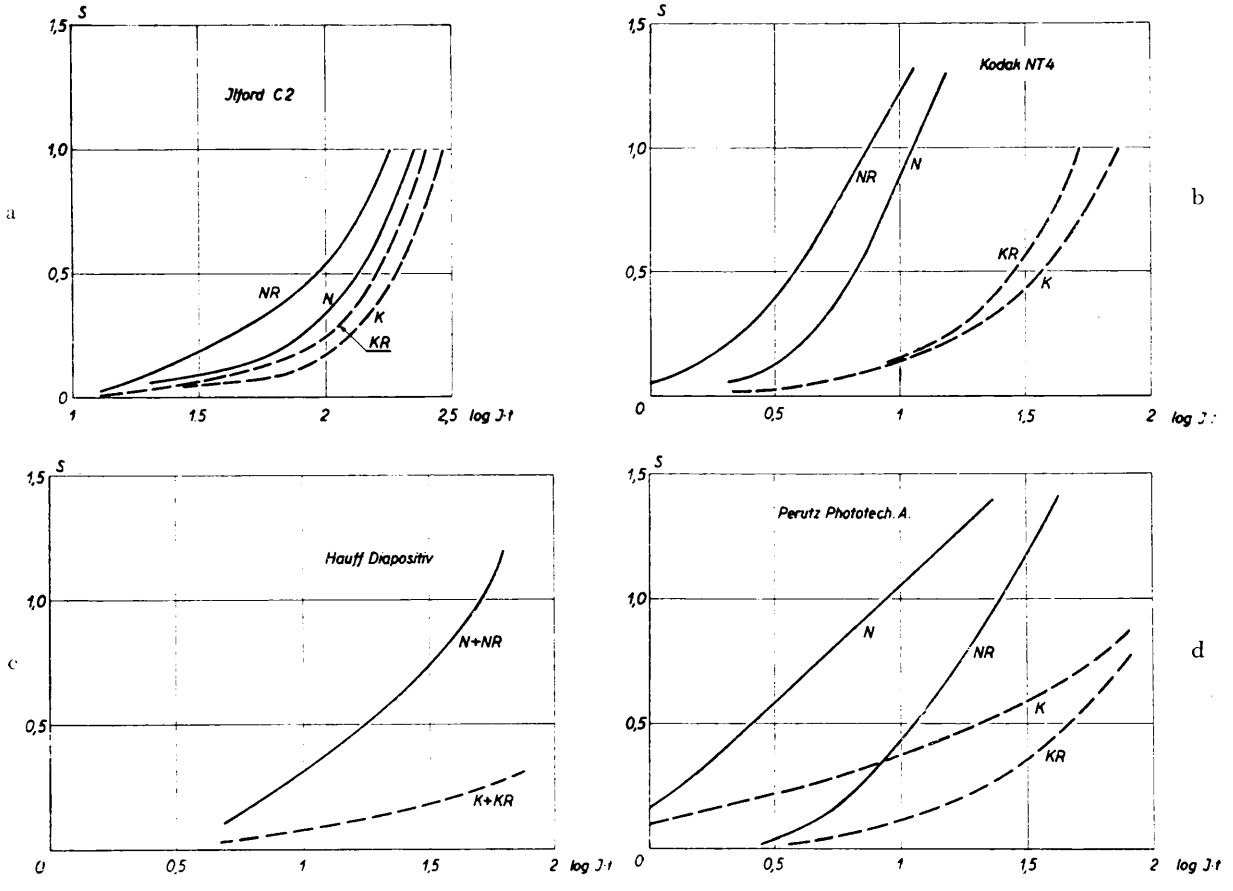


Abb. 3a—d. Herschel-Effekt in verschiedenen Emulsionsschichten für Lichtquanten.
N = Normalbelichtung $t \sim 10$ sec, R = Rotnachbelichtung $t = 60$ sec,
K = Kurzzeitbelichtung $t = 5 \cdot 10^{-5}$ sec, $J = 6 \cdot 10^{-2}$ Watt cm^{-2}.

der mit Rotlicht in der beschriebenen Weise nachbelichteten Schichten. Während bei den typischen Kernspur-Emulsionen Ilford C2 (Abb. 3a) und der elektronenempfindlichen Kodak NT4-Platte (Abb. 3b) sowie bei der Ilford G5-Platte und in einer Versuchskernspuremulsion der Herschel-Effekt auch bei Licht additiv ist, ist er in einer typisch optischen Emulsion: Perutz Phototechnisch A (Abb. 3d) subtraktiv, und nicht vorhanden in einer Hauff-Diapositiv-Platte (Abb. 3c); die letztere liefert einigermaßen erkennbare Proton-Bahnspuren. Die früher von einem von uns[8] für die Untersuchung der kosmischen Ultrastrahlung verwendete Agfa K-Platte hat einen geringen additiven Herschel-Effekt und liegt zwischen den Emulsionen 3a und 3c.

[8] E. Schopper, Naturwiss **25**, 557 [1937]; Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. **1**, 18 [1939]; E. Schopper u. E. M. Schopper, Physik. Z. **40**, 22 [1939].

Die Expositionsverhältnisse bei diesen Versuchen sind nun allerdings extrem verschieden von den Bedingungen bei der Einwirkung von korpuskularer Strahlung. Wir haben deshalb noch weitere Versuche mit hochintensiver Kurzzeit-Exposition mit Lichtquanten durchgeführt.

2. Der Kurzzeit-Effekt und der Clayden-Effekt

Eine hochintensive kurzzeitige Belichtung mit Lichtquanten sollte im Prinzip eine der Exposition mit Korpuskularstrahlung analoge photographische Wirkung haben, wenn die eingangs gegebene Vorstellung über die Entstehung des latenten Bildes zutrifft.

Charakteristisch für die Exposition mit Korpuskularstrahlung (oder die durch Sekundärelektronen wirksamen Röntgen- und γ-Quanten) ist der Umstand, daß in der Zeit des Korpuskel-Durchgangs durch das Sil-

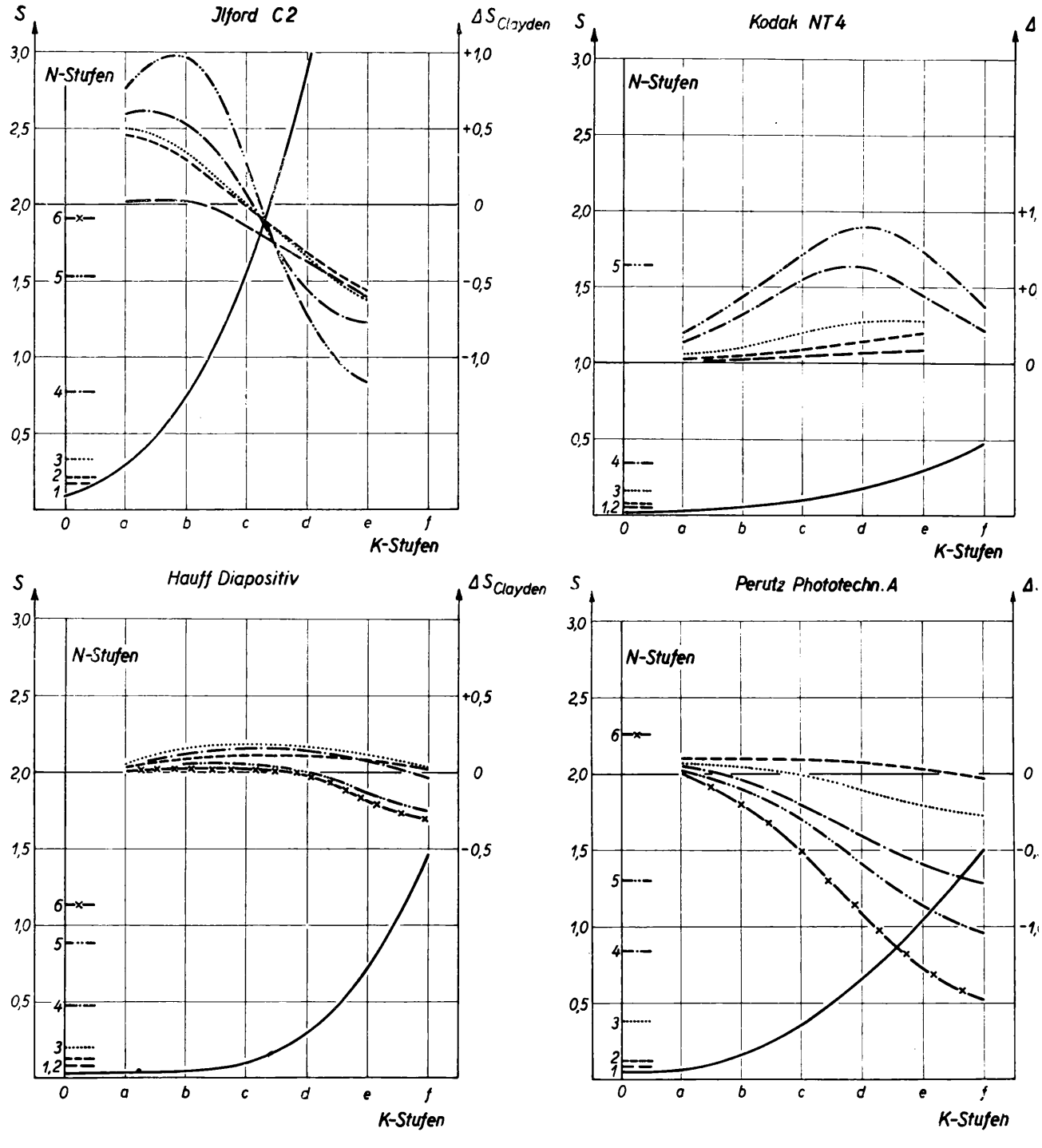


Abb. 4 a—d. Clayden-Effekt verschiedener Emulsionen.

K-Stufen: Kurzzeitbelichtung hinter Stufenkeil (a—f) mit Funkenblitz;
N-Stufen: Normalzeitbelichtung ($t = 10$ sec) hinter Stufenkeil (1—6) mit Nitralicht.

berbromidkorn (von $< 10^{-8}$ sec Dauer) der gesamte photolytische Primärvorgang abläuft, der in der Ionisierung und Bildung von Leitfähigkeitselektronen besteht. Bei stark ionisierenden Teilchen treten dabei Raumladungseffekte im Kristall[9] auf. Im Gegensatz dazu ist die Dauer der Strahlenwirkung bei den üblichen Belichtungszeiten mit Lichtquanten von der Größenordnung 10^{-2} bis 1 sec. Wenn, nach Eggert und Noddack, die Absorption mehrerer (10—100) Lichtquanten zur Entwickelbarkeit eines Kornes notwendig ist, beträgt die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Quantenabsorptionen im Korn 10^{-4} bis 10^{-2} sec. Diese Zeit ist noch groß gegenüber der Bildungsdauer des latenten Bildes, die bei Normaltemperatur, durch den Ionenwanderungsprozeß begrenzt, größenordnungsmäßig 10^{-4} bis 10^{-5} sec beträgt, wie man aus der Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Kurzzeit-Effektes weiß.

Mit Hilfe einer Kondensatorentladung bei einer Spannung von 4,5 kV und 80 μF Kapazität* über eine Hochdruck-Funkenstrecke in Argon von 4 atm** erhielten wir über den erwähnten Monochromator einen intensiven Lichtblitz der Wellenlänge 436 mμ, dessen Lichtemission nach unseren Untersuchungen und den Angaben von G. Glaser[10] in der Zeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec abläuft, oszillierend in abklingenden Impulsen von etwa 10^{-6} sec Dauer. Die in Abb. 3a—d wiedergegebenen Schwärzungskurven K wurden hinter einem Stufenkeil durch diese Kurzzeit-Lichtimpulse erhalten. Die aufgestrahlte Energie Jt ist für die N- und K-Belichtungen nach Messung mit einer Vakuum-Photozelle gleich groß gewählt, die Kurven sind also direkt vergleichbar. Auch bei K-Belichtungen zeigt sich gegenüber dem Herschel-Effekt dasselbe Verhalten der einzelnen Emulsionen wie bei der N-Belichtung.

[9] M. Blau, Physic. Rev. **75**, 279 [1949].

* Freundlicherweise gestiftet durch die Firma Robert Bosch, Stuttgart.

Der Kurzzeit-Effekt selbst äußert sich bei der sehr wenig lichtempfindlichen Kernspur-Emulsion Ilford C2 als Empfindlichkeitsverringerung, ohne die starke Gradationsänderung, die in den optischen Emulsionen zu beobachten ist.

Nachbelichtungswirkungen erlaubt in einfacher Weise auch die Verwendung nichtgefilterten weißen Lichtes; wir haben damit für eine große Zahl von Emulsionen die gesamte Wirkungsfläche des Clayden-Effektes bestimmt; die bisher betrachteten Emulsionen sind auch hier wieder charakteristisch. Abb. 4 (a—d) enthält in Parameterdarstellung den beobachteten Clayden-Effekt. Als K-Stufen sind mit dem ungefilterten Licht einer Funkenblitzlampe von hohem Blau- und Ultraviolettgehalt hinter einem Stufenkeil, von a—f zunehmend, intensitätsabgestufte Kurzzeitbelichtungen aufgestrahlt. Die ausgezogene Kurve ist die Schwärzungskurve (S_K) der K-Belichtung. Senkrecht dazu sind mit ungefiltertem Licht einer Nitralampe üblicher Farbtemperatur in gleicher Weise N-Stufen (1—6) mit der Belichtungszeit von 1—2 min gemacht. Die Schwärzungswerte (S_N) der einzelnen N-Stufen sind in verschiedener Strichmarkierung an der linken Seite abgetragen. Die gestrichelten Kurven geben in Parameterdarstellung (Parameter = N-Belichtung) den Clayden-Effekt in der Form

$$\Delta S_{\text{Clayden}} = S_{\text{gemessen}} - (S_K + S_N),$$

indem von der wirklich gemessenen Schwärzung die zu erwartende Summenschwärzung der N- und K-Belichtung abgezogen wird.

Gegenüber dem Clayden-Effekt liegt dasselbe Verhalten der verschiedenen Emulsionstypen wie gegenüber dem Herschel-Effekt vor.

** Herrn Dr. Glaser, Physikalisches Institut Stuttgart, danken wir an dieser Stelle für die Überlassung der Lichtquelle.

[10] G. Glaser, Optik **7**, 33 [1950].

Die Quantenausbeute der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen als Funktion der Wellenlänge und der Sensibilisierung

Von Hermann Hoerlin

Aus den Ansco Research Laboratories, Binghamton, New York

(Z. Naturforschg. **6 a**, 344–349 [1951]; eingegangen am 21. Mai 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen wurde an zwei hochempfindlichen Emulsionen im Wellenlängenbereich von 1,3 AE bis 0,01 AE untersucht. Die Zahl der von einem absorbierten Quant entwickelbar gemachten Bromsilberkörner nimmt mit wachsender Energie der Photo- und Rückstoßelektronen zu. Im kurzwelligen Gebiet werden jedoch nicht alle getroffenen Körner zur Entwicklung gebracht. Der Schwellenwert, d. h. die kinetische Energie, die an das Durchschnittskorn abgegeben werden muß, um es entwicklungsfähig zu machen, wurde bestimmt und mit entsprechenden Werten für Licht verglichen. Die Verteilung des latenten Bildes auf Kornoberfläche und Korninneres wird gezeigt. Es erweist sich, daß in den für Aufnahmen mit direkten Röntgenstrahlen bestimmten Emulsionen die im Korninnern absorbierte Energie in wirksamer Weise für die Bildung von Oberflächenkeimen herangezogen wird. Sensibilisierung von Röntgenemulsionen mit komplexen Goldsalzen ergibt eine stark wellenlängenabhängige Vergrößerung der Empfindlichkeit.

Die Kenntnis der Quantenausbeute einer photochemischen Reaktion ist von praktischer und theoretischer Bedeutung in der photographischen Forschung. Die Notwendigkeit einer quantitativen Bestimmung zunächst der Zahl der von einem absorbierten Quant photolytisch gebildeten Silberatome und dann der Anzahl der Silberatome, die gebraucht werden, um ein Korn entwickelbar zu machen, führte in den Jahren 1921 bis 1927 zu einer Reihe wichtiger Arbeiten; in diesen wurde zuerst die Ausbeute bei Einwirkung von Licht auf Bromsilberschichten und später auch bei Belichtung mit Röntgenstrahlen untersucht. Eggert und Noddak[1] zeigten, daß in Übereinstimmung mit dem photochemischen Äquivalentgesetz jedes absorbierte Quant im sichtbaren Wellenlängenbereich ein Silberion zu metallischem Silber reduziert. Die Zahl der Silberatome, die in einem Korn gebildet werden müssen, um es entwickelbar zu machen, wurde von Meidinger[2] unter Heranziehung der von Eggert und Noddak gefundenen Quantenäquivalenz für eine Negativ-Emulsion (Agfa Spezial) bestimmt. Meidinger zeigte, daß für das Durchschnittskorn etwa 100, für das höchstempfindliche Korn vielleicht nur eines und für die unempfindlichsten Körner bis zu 1000 Silberatome gebildet werden müssen, um sie entwickelbar zu machen. Bei Belichtung mit sichtbarem Licht muß demnach die entsprechend gleiche Anzahl Quanten absorbiert werden.

Für die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen ist nach Glocker[3] der Teil der absorbierten Energie maßgebend, welcher in die kinetische Energie von Photo- und Rückstoßelektronen verwandelt wird. Eggert und Noddak[4] fanden, daß ein Röntgenquant mittlerer Wellenlänge (0,45 AE) etwa 1000 Silberatome produziert, und daß im allgemeinen jedes absorbierte Quant ein Korn entwickelbar macht. Eggert und Noddak wiesen auch auf die Möglichkeit hin, daß bei Belichtung mit härterer Strahlung das primär gebildete Photoelektron aus dem Korn austreten und ein oder mehrere Nachbarkörner entwickelbar machen kann. Später wurde dann von Eggert und Schopper[5] die größere Körnigkeit entwickelter photographischer Schichten nach Belichtung mit harter Strahlung demonstriert, mit lokaler Kornanhäufung (Klumpen) erklärt und damit indirekt die frühere Annahme bewiesen.

[1] J. Eggert u. W. Noddak, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1921**, 631; Referat in Naturwiss. **15**, 57 [1927].

[2] W. Meidinger, Z. physik. Chem. **114**, 89 [1925].

[3] R. Glocker, Z. Physik **40**, 483 [1926].

[4] J. Eggert u. W. Noddak, Z. Physik **43**, 222 [1927]; **51**, 796 [1928].

[5] J. Eggert u. E. Schopper, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **37**, 221 [1938].

I. Quantenausbeute versus Wellenlänge

Die schnelle Entwicklung der industriellen Röntgenphotographie im letzten Jahrzehnt bewog den Verfasser, die Messung der Quantenausbeute über einen größeren Wellenlängenbereich auszudehnen. Zu diesem Zweck wurden zwei hochempfindliche Röntgenfilme in dem Bereich von 1,3 AE bis 0,01 AE unter kontrollierten Bedingungen belichtet und die Anzahl der Körner, die pro absorbiertes Quant zur Entwicklung kam, mit einer Methode bestimmt, welche in ihren Einzelheiten an anderer Stelle[6] beschrieben wurde.

Als Strahlungsquellen dienten für die weiche Strahlung eine Diffraktionsröhre, für Strahlung mittlerer Härte eine industrielle Röntgenapparatur und für die härteste Strahlung 200 mg Radium hinter 2 cm Blei. In jedem Fall wurde die Strahlung stark gefiltert und die effektive Wellenlänge mit der Halbwertsmethode bestimmt; die Effektivwellenlänge 0,06 AE wurde z. B. durch Filtrierung der heterogenen 250 kV Strahlung mit 2 mm Pb, 8 mm Cu, 2 mm Fe erhalten. Die einfallende Energie wurde mit geeichten Ionisationskammern gemessen; die absorbierte Energie einschließlich des in charakteristische und Streu-Strahlung umgewandelten Anteils mit Hilfe der bekannten Absorptionsformel und den von Victoreen[7] gegebenen linearen Schwächungs-Koeffizienten berechnet. Die Zahl der absorbierten Quanten wurde durch Division mit den Werten für die Energie des Einzelquants erhalten. Da für Röntgenbelichtung die numerischen Schwärzungskurven über einen großen Bereich geradlinig verlaufen, kann jede beliebige Schwärzung innerhalb dieses Bereiches zur quantitativen Auswertung benutzt werden. Im Versuchsfalle wurde die Anzahl der Quanten bestimmt, die bei normaler, vom Hersteller empfohlenen Entwicklung eine Schwärzung von 1,5 (Schleier abgezogen) auf einem 1 cm² großen Flächenelement ergaben. Diese Werte sind für die beiden gewählten handelsüblichen Röntgenfilme, deren allgemeine Eigenschaften im folgenden kurz beschrieben werden, in Abb. 1 wiedergegeben.

Ansco „Non Screen" Film ist für Belichtung ohne Verstärkungsfolien bestimmt; die Emulsion hat hohe Empfindlichkeit für direkte Röntgenstrahlung und verhältnismäßig geringe Lichtempfindlichkeit; der Film ist zweiseitig begossen und hat eine Gesamtschichtdicke von 56 Mikrons; die Silberhalogenid-Konzentration beträgt 54%; mittlerer Korndurchmesser 0,75 Mikrons. Ansco „High Speed Medical" Film ist hauptsächlich für Aufnahmen mit Calciumwolframat-Verstärkungsfolien geeignet; diese Emulsion hat höchste Empfindlichkeit für blaues Licht und gute Empfindlichkeit für direkte Röntgenstrahlen; die Gesamtschichtdicke des ebenfalls doppelseitig begossenen Filmes ist 30 Mikrons; die Silberhalogenid-Konzentration beträgt 49 %; mittlerer Korndurchmesser ist ebenfalls 0,75 Mikrons, jedoch sind Kornform und Korngrößenverteilung etwas verschieden.

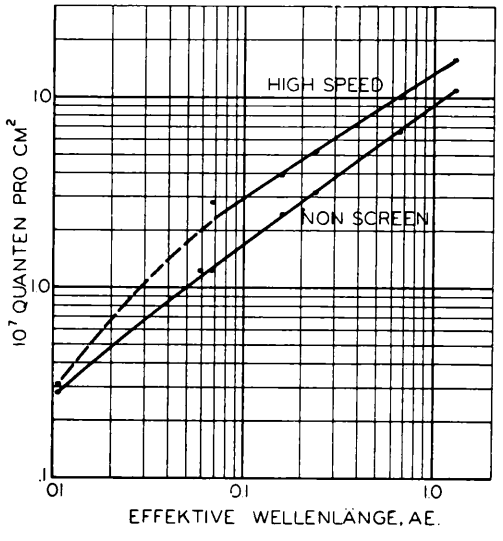


Abb. 1. Anzahl der pro cm² absorbierten Quanten zur Erzielung von S = 1,5.

Es zeigt sich, daß für Non Screen Film 11×10^7 Quanten der Wellenlänge 1,3 AE dieselbe photographische Wirkung erzielen wie $1{,}2 \times 10^7$ Quanten der kürzeren Wellenlänge 0,06 AE. Für High Speed Film sind die entsprechenden Werte um den Faktor 1,5 größer. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die durch die harten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen eine annähernd 10-mal größere Anzahl Körner entwickelbar machen als die weicheren Strahlen. Durch Kornzählung in einer Serie von dünn begossenen Schichten wurde nun die Zahl der entwickelten Körner pro cm² bestimmt, die zum Aufbau einer Schwärzung 1,5 benötigt werden; es wurden Werte von 10^8 für Non Screen Film und $1{,}5 \times 10^8$ für High Speed

[6] H. Hoerlin, J. optic. Soc. America **39**, 891 [1949]. Ähnliche Arbeiten wurden von D. Bromley u. R. H. Herz, Proc. physic. Soc. **63**, 90 [1950], ausgeführt; auch S. R. Pelc, Proc. physic. Soc. **57**, 523 [1945], hat über Untersuchungen der Quantenausbeute mit zwei diskreten Wellenlängen berichtet.

[7] J. A. Victoreen, J. applied Physics **14**, 95 [1943].

Film gefunden. Demnach werden im Wellenlängenbereich von 1,3 AE für jedes absorbierte Quant im Mittel ein Korn und im Bereich von 0,06 AE gegen 10 Körner entwickelbar gemacht.

Im Gammastrahlenbereich wurde wegen der gleichen Größenordnung der Massenabsorptions-Koeffizienten von Bromsilber und Gelatine bei der Berechnung der absorbierten Quanten die Absorption der Primärstrahlen in der Gelatine berücksichtigt. Die in der Gelatine ausgelösten Sekundärelektronen tragen natürlich ebenfalls zur Belichtung des Silberbromids bei. Die Reichweiten der von den Gammastrahlen in der Emulsion ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen sind jedoch erheblich größer als die Dicke der photographischen Schicht. Außerdem war unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Zahl der aus der Schicht hinausgestreuten Elektronen nicht im Gleichgewicht mit den hineingestreuten Teilchen. Deshalb kann die Zahl der von einem harten Gammastrahlenquant entwickelbar gemachten Körner nur annäherungsweise angegeben werden; sie beträgt 40 bis 50 für beide Filme.

II. Schwellenwert der Elektronen-Empfindlichkeit

Berechnet man die Reichweite der Elektronen in der photographischen Emulsion auf Grund der von Bethe[8] angegebenen Werte für Luft sowie der Annahme eines relativen Bremsvermögens von 3500 für Bromsilber und von 530 für Gelatine, so findet man, daß ein von einem 0,06 AE angeregtes K-Elektron eine Reichweite von etwa 60 Körnern hat, von denen nur etwa 10 entwickelbar gemacht werden. Augenscheinlich ist die Ionisierung über den größeren Teil der Elektronenspur zu schwach, um in jedem Korn genügend Entwicklungskeime zu erzeugen; es werden vor allem, aber nicht ausschließlich, die Körner am Ende der Spur entwickelbar gemacht. Demnach muß für jede Emulsion in ähnlicher Weise wie bei Belichtung mit sichtbarem Licht ein Schwellenwert der Entwickelbarkeit für Elektronenenergie existieren. Dieser Schwellenwert kann auf Grund der vorliegenden Daten mit einer Methode bestimmt werden, die ebenfalls an anderer Stelle[9] in ihren Einzelheiten beschrieben wurde. Der Schwellenwert wurde definiert als der Energieverlust pro Korn am Beginn derjenigen Elektronenspuren, in denen gerade noch alle *getroffenen* Körner entwickelbar gemacht werden. Die Auswertung ergab, daß an das durchschnittliche Non Screen Korn 1,9 keV und an das High Speed Korn 2,2 keV Ionisierungsenergie abgegeben werden müssen (Tab. 1).

Strahlung	Non Screen Film		High Speed Film	
	Schwellenwert keV	Benötigte Silberatome	Schwellenwert keV	Benötigte Silberatome
Röntgen	1,9	250	2,2	290
Licht, 4250 AE	0,37*	125	0,024	8

* Energie des Lichtquants: 2,9 eV.

Tab. 1. Schwellenwerte des Durchschnittskornes und Anzahl der zur Entwicklung notwendigen Silberatome für Non Screen und High Speed Film.

Der Gedanke ist nun naheliegend, diese Werte mit entsprechenden Energien für Belichtung mit sichtbarem Licht zu vergleichen; sie wurden für blaues Licht der Wellenlänge 4250 AE bestimmt und sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Es ist sowohl anschaulicher als auch vom photographischen Standpunkt aus bedeutungsvoller, den Schwellenwert anstatt in Energie-Einheiten durch die Menge der reduzierten Silberionen auszudrücken. Die analytische Bestimmung des durch normale Röntgenbelichtung photolytisch gebildeten Silbers ist schwierig; um einen brauchbaren Wert für die Energie für die Reduzierung eines Silberions durch schnelle Elektronen zu gewinnen, wurde daher auf vergleichbare Werte zurückgegriffen. Aus den Arbeiten von Eggert und Noddak und ebenso von Günther und Tittel[10], die im Bereiche des Auskopiereffekts durchgeführt wurden, kann unter Berücksichtigung der in der Gelatine absorbierten Energie auf Werte von ca. 10—30 eV pro reduziertem Silberion geschlossen werden. Die verwendeten Emulsionen waren jedoch weniger empfindlich als die hier benützten neueren Filme; außerdem ist es fraglich, ob Werte, die im Gebiete starker Überexposition erhalten wurden, auf den normalen Belichtungsbereich extrapoliert werden können. Es wurden daher die Ergebnisse von neueren Experimenten verwendet, die von Van Heerden[11] und von Hofstadter, Milton und Ridgway[12]

[8] H. A. Bethe, Handbuch der Physik **24** 1, 522 [1933]. Wird die Reichweite mit der von R. Glocker, Z. Naturforschg. **3a**, 147 [1948], angegebenen Formel berechnet, so erhält man etwas kleinere Werte.

[9] H. Hoerlin u. F. W. H. Mueller, J. optical Soc. America **40**, 246 [1950].

[10] P. Günther u. H. Tittel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem **39**, 646 [1933].

[11] J. P. Van Heerden, The Crystal Counter, Dissertation, Utrecht 1945.

[12] Hofstadter, Milton u. Ridgway, Physic. Rev. **72**, 977 [1947].

mit Kristallzählern gemacht worden waren; in diesen Arbeiten wurde die durch schnelle Elektronen zur Erzeugung eines Ionenpaares in Silberchlorid benötigte Energie gemessen. Auf Grund des von Van Heerden gefundenen Wertes von 7,6 eV pro Ionenpaar und unter Vernachlässigung einer zwar möglichen, aber nicht sehr wahrscheinlichen Rekombination ergeben sich dann Schwellenwerte von 250 Silberatomen für das Non Screen Korn und 290 Silberatomen für High Speed. Die entsprechenden Werte bei Belichtung mit blauem Licht sind 125 Atome für Non Screen und nur 8 Atome für High Speed.

Dieser Vergleich erlaubt zwei wesentliche Schlußfolgerungen. Erstens sind beide Emulsionen energiemäßig erheblich empfindlicher für sichtbares Licht als für Röntgenstrahlen. Zweitens ist, bei größenordnungsmäßig *gleicher* Röntgenstrahlenempfindlichkeit, die Lichtempfindlichkeit der beiden Emulsionen um mehr als eine Zehnerpotenz verschieden.

III. Verteilung des latenten Bildes im Kornvolumen

Die energiemäßig geringe Empfindlichkeit von Emulsionen für Röntgenstrahlen ist verschiedentlich durch die größere Menge des latenten Bildes im Innern der Körner, wo es für die normale Entwicklung unzugänglich ist, erklärt worden. Um über diesen Punkt in unserem Falle Klarheit zu erhalten, wurde versucht, die normale Empfindlichkeit des Kornes relativ zu der des Korninnern quantitativ zu bestimmen.

Es ist bekannt, daß handelsübliche, sulfithaltige Entwickler hauptsächlich das Oberflächenbild und einen Teil des knapp unter der Oberfläche liegenden Bildes hervorrufen; diese Entwicklung ergibt die normale Empfindlichkeit der Körner. Bevor die Innenentwicklung erfolgen kann, muß zuerst das Oberflächenbild durch Baden in verdünnter Chromsäure weggeätzt werden. Typische Tiefenentwickler sind von Kempf[13] und von Stevens[14] angegeben worden; sie enthalten kleine Mengen eines Lösungsmittels für Silberhalogenide, z. B. Natriumthiosulfat, und zur Verhinderung von Schleierbildung etwas Jodkalium.

Die relativen Empfindlichkeitswerte wurden auf Grund sensitometrischer Kurven bestimmt und sind in Abb. 2 dargestellt. Die Werte für Licht wurden, nicht ganz willkürlich, am kurzwelligen Ende der Wellenlängenskala angefügt. Dafür besteht eine gewisse Berechtigung. Im langwelligen Röntgengebiet werden nämlich die Körner hauptsächlich von Elektronen geringer Energie, aber hoher spezifischer Ionisation belichtet; es werden dabei hunderte, im Extremfall mehr als tausend Ionenpaare, bzw. Silberatome im Korn gebildet*. Andererseits wird bei Belichtung mit kurzwelliger Strahlung ein großer Prozentsatz der

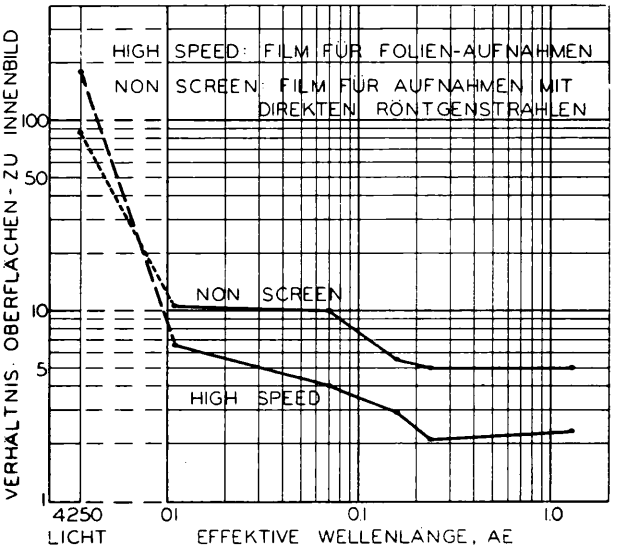


Abb. 2. Empfindlichkeitsverhältnis von Oberflächen- zu Innenbild für Non Screen und High Speed Film.

Bromsilberkristalle im Bereich geringer spezifischer Ionisation der Elektronen getroffen und es werden weniger als hundert Silberatome im Korn produziert. Damit ist man größenordnungsmäßig den Verhältnissen bei Belichtung mit sichtbarem Licht nahegerückt. Es besteht zwar noch ein erheblicher Unterschied zwischen den Intensitäten der Belichtung. Die Belichtungszeit des Einzelkorns ist durch die Geschwindigkeit der Elektronen gegeben; sie beträgt etwa 10^{-13} sec gegenüber $^1/_{25}$ sec für weißes Licht. Auf die Bedeutung eines solchen Intensitäts-Unterschiedes und den Zusammenhang mit der Reziprozitätsregel hat Larson[15] hingewiesen.

* Auf den Mechanismus der Silberbildung durch Elektronen und Ionenleitung soll hier nicht eingegangen werden; es wird vielmehr auf die Literatur über die Entstehung des latenten Bildes, insbesondere auf die Theorien von Gurney u. Mott, Mitchell und der Pohlschen Schule, Stasiw u. Teltow, verwiesen.

[13] A. Kempf, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **36**, 235 [1937].
[14] G. W. W. Stevens, Photographic J. **82**, 42 [1942].
[15] E. T. Larson, Photographic Sci. and Techn. **17B**, 19 [1951].

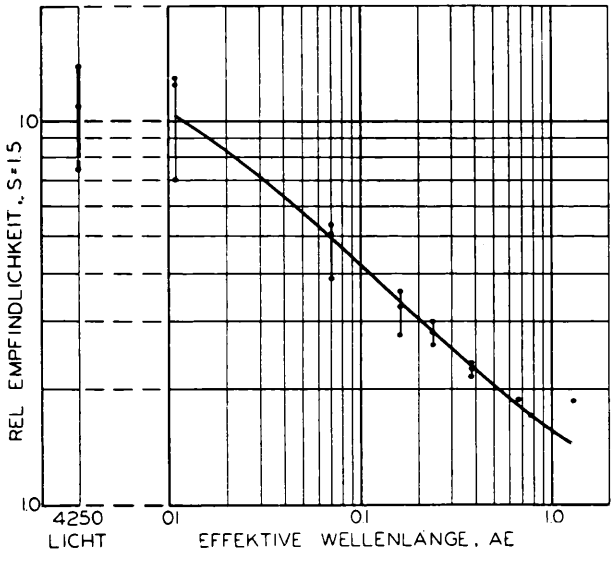


Abb. 3. Empfindlichkeit der goldsensibilisierten Emulsion relativ zur unsensibilisierten Emulsion als Funktion der Wellenlänge.

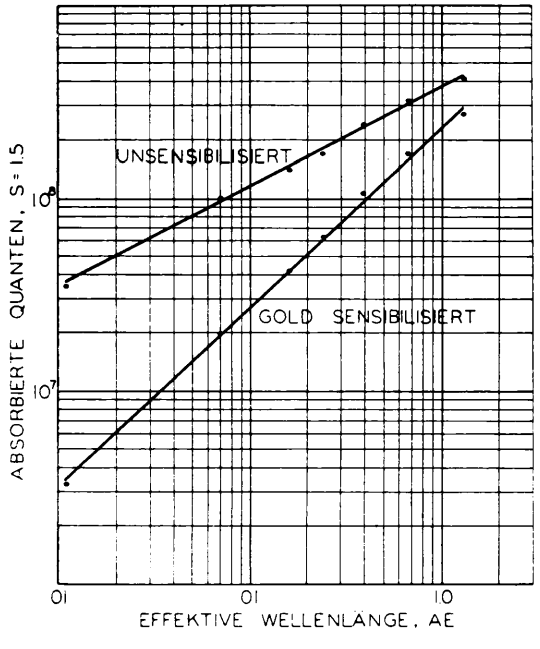


Abb. 4. Zahl der pro cm² absorbierten Quanten zur Erzielung von S = 1,5 für unsensibilisierte und goldsensibilisierte Emulsion.

Abb. 2 zeigt nun ein interessantes Verhalten der beiden Filme. Bei Belichtung mit Licht überwiegt weitaus das Oberflächenbild; das Verhältnis Oberflächen- zu Innenbild ist am größten in dem für Folienstrahlung hergestellten Film. In beiden Emulsionen existiert jedoch im Röntgenbereich ein stärkeres Innenbild als im sichtbaren Gebiet; wie man es für hohe Röntgenempfindlichkeit fordern muß, hat hier die Non Screen Emulsion das bessere Verhältnis von entwickelbarem Oberflächenbild zu praktisch nutzlosem Innenbild. Anscheinend vermag die Herstellung und Aktivierung dieser Emulsionen die Verteilung des latenten Bildes in der theoretisch erwünschten Richtung zu beeinflussen.

Der Gedanke liegt nahe, das Verhalten der Emulsionen durch Verschiedenheiten in der Zahl und Größe der Sensibilisierungskeime oder „Elektronenfallen" zu erklären. Demnach müßte High Speed eine kleine Anzahl großer Keime und Non Screen eine größere Anzahl kleiner Keime vorweisen. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse wohl etwas komplizierter.

IV. Sensibilisierung mit komplexen Goldsalzen

Die Literatur enthält verhältnismäßig wenig Hinweise auf Sensibilisierungsmethoden für Röntgenemulsionen. Sheppard und Trivelli[16] fanden keine Unterschiede der Röntgenempfindlichkeiten zwischen Emulsionen, von denen eine mit inert gemachter, die andere mit hochempfindlicher Gelatine präpariert worden waren; die Lichtempfindlichkeiten waren jedoch sehr verschieden. Eggert[17] fand eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Röntgenempfindlichkeit von der Kornmasse; sie ist durch eine lineare Funktion von $m^{2/3}$ dargestellt. Für eine gegebene Emulsionsart, d. h. unter Konstanthaltung aller übrigen Herstellungsfaktoren, und innerhalb eines gegebenen Spektralbereiches hat dieses Gesetz seine Gültigkeit bewahrt.

Erst neuerdings wurde eine Reihe von Arbeiten über spezifische Röntgensensibilisierungsmethoden bekannt. Mueller[18] konnte durch Zusatz von kleinen Mengen von Blei- und Thalliumverbindungen die Empfindlichkeit einer Röntgenemulsion um ein Mehrfaches steigern, unter gleichzeitiger Verringerung der Lichtempfindlichkeit. Angeregt durch Muellers Beobachtungen hatte Koslowsky[18] kurz darauf gefunden, daß ein Zusatz von einem komplexen Goldsalz, z. B. $NH_4Au(SCN)_4$, zu einer Emulsion deren

[16] S. E. Sheppard u. A. P. H. Trivelli, Photographic **J. 66**, 505 [1926].
[17] J. Eggert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 750 [1930].
[18] R. Koslowsky u. F. W. H. Mueller, Agfa-Film-Fabrik Wolfen, 1936. Bibliography of Scientific and Industrial Reports, U.S. Dept. of Commerce, Washington, Vol. 8, p. 873, PB. 70053, fr. 831—50.

Lichtempfindlichkeit wesentlich steigert. Diese Sensibilisierungsmethode war zunächst von Koslowsky und Mueller in den Agfa Laboratorien in Wolfen und später in den Ansco Laboratorien in Binghamton, N.Y., weiter ausgearbeitet worden[19]. Ihre Anwendungsmöglichkeit auf Emulsionen für Aufnahmen mit direkten Röntgenstrahlen wurde erst später von Mueller und dem Verfasser[9] in gemeinsamer Arbeit erkannt. Ihre Wirkung sei im folgenden kurz beschrieben.

Zwei feinkörnige Versuchsemulsionen wurden unter gleichen Bedingungen präpariert, wobei jedoch einer Emulsion während der zweiten Reifung eine kleine Menge* der komplexen Goldverbindung zugefügt wurde. Die Gesamtschichtdicke der zweiseitig begossenen Filme war 40 Mikron, die Bromsilberkonzentration 56% und der durchschnittliche Korndurchmesser 0,4 Mikron.

Die Filme wurden im eingangs erwähnten Strahlungsbereich belichtet und ihre relative Empfindlichkeit bestimmt; s. Abb. 3. Es zeigt sich eine wellenlängenabhängige Empfindlichkeitszunahme für den sensibilisierten Film. Während die Zunahme im 1,3-AE-Band nur etwa 50% beträgt, ist die sensibilisierte Emulsion im 0,06-AE-Band etwa 5-mal und im Gammastrahlenbereich 10-mal empfindlicher. Die Lichtempfindlichkeit wurde gleichzeitig um den Faktor 11 erhöht.

Die Zahl der zur Erzielung der Schwärzung 1,5 benötigten absorbierten Quanten wurde ebenfalls bestimmt; die Werte sind in Abb. 4 mitgeteilt. In der unempfindlichen Emulsion werden im 1,3-AE-Bereich nur $^2/_3$ der von einem Quant getroffenen Körner zur Entwicklung gebracht; diese Zahl erhöht sich auf 4 für das 0,06-AE-Quant und auf etwa 10 für Gammastrahlen. Die entsprechenden Werte für die mit Gold sensibilisierte Emulsion sind: ein Korn für 1,3 AE, 16 Körner für 0,06 AE und etwa 80 Körner für Gammastrahlen.

Strahlung	Unsensibilisierter Versuchsfilm		Goldsensibilisierter Film	
	Schwellenwert keV	Benötigte Silberatome	Schwellenwert keV	Benötigte Silberatome
Röntgen	6	790	1,2	160
Licht, 4250 AE	2	660	0,18	60

Tab. 2. Schwellenwerte des Durchschnittskornes und Anzahl der zur Entwicklung notwendigen Silberatome für unsensibilisierte und goldsensibilisierte Emulsion.

Die Schwellenwerte der Empfindlichkeit für Elektronenbelichtung betragen 6 keV für das umsensibilisierte und 1,2 keV für das sensibilisierte Korn. Die Zahl der zur Entwicklung benötigten Silberatome ist in Tab. 2 angegeben.

Eine Bestimmung des Verhältnisses von latentem Oberflächenbild zu Innenbild zeigte, daß die Wirkung der Goldsensibilisierung hauptsächlich darin besteht, die im Innern der Körner absorbierte Energie zur Bildung von entwickelbaren Oberflächenkeimen nutzbar zu machen. Die dabei im Kristall auftretenden physikalisch-chemischen Vorgänge haben bisher noch keine befriedigende Deutung im Rahmen der modernen Theorien des latenten Bildes gefunden.

[19] F. W. H. Mueller, J. optic. Soc. America **39**, 494 [1949].

* Die verwendeten Mengen sind so klein, daß ihr Einfluß auf die Massenabsorption vernachlässigt werden kann.

Ionometric Half Value Layer Meter for Measurements of the Quality of X-Rays*

By R. H. HERZ

Research Laboratories, Kodak Ltd., Wealdstone, Harrow, Middx. (England)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 350—352 [1951]; eingegangen am 15. Mai 1951)

To Mr. John Eggert for his 60th birthday

An instrument is described which permits the measurement of the quality of X-rays in terms of the half value layer (HVL) of a suitable filter material. It consists of two ionization chambers adjustable in volume, which are connected in opposition and linked with an X-ray dose measuring device. The chambers are so adjusted that one chamber is twice as sensitive as the other. The filtration of the X-ray beam entering the larger chamber is adjusted until a balance position is reached as indicated by zero deflection of the electrometer needle of the measuring device.

The determination of the quality of a heterogeneous X-ray beam is an essential requirement in most quantitative investigations on the photographic action of X-rays, as the sensitivity of photographic material depends on the X-ray wavelength applied. The beam emitted by an X-ray tube is characterized by a wide spectrum of wavelengths and several methods have been employed in order to estimate the photographically effective mean wavelength of an X-ray beam. Such methods consist of a spectral analysis of the beam by means of an X-ray spectrograph, of a measurement of the varying potential across the electrodes of the X-ray tube or of an estimate of the penetrating power of a beam by means of a filter analysis. In this paper a simplified version of the latter method is suggested which has proved to be suitable and convenient in research work of the kind indicated above.

Analysis by filters and half value layer[1—8]

The percentage transmission of the flux of X-rays through a filter of a given material and thickness is directly related to the quality. The quality of a heterogeneous beam is commonly referred to by the half value layer (HVL) and this is defined as that thickness of a given filter material which reduces the flux of the incident radiation by half.

Although the HVL may be used to determine the quality of a heterogeneous X-ray beam, it does not necessarily follow that X-ray beams having the same HVL have the same wavelength distribution. For any heterogeneous X-ray beam, it is found that if it is progressively filtered, its HVL increases with increasing filtration up to a filtration at which the X-ray beam becomes almost homogeneous. The practical procedure for determining the HVL can be carried out for instance, by interposing increasing filter thickness of the same material, say copper, between the X-ray tube and an ionization chamber. By plotting the logarithm of the dosage rate of X-rays transmitted against the thickness of the absorber a logarithmic absorption curve is obtained. The HVL is then found by interpolation of that thickness of filter which has reduced the initial dosage rate by 50 per cent. The slope of the absorption curve decreases with increasing filtration, since the radiation suffers differential absorption for the rays of different wavelengths present, the softer components of the X-ray beam being more readly absorbed.

The procedure for determining the HVL as described above is laborious, as many successive

* Communication No. 1406 H from the Kodak Research Laboratories.

[1] L. S. Taylor and G. Singer, Radiology **22**, 4 445 [1934].

[2] L. S. Taylor, G. Singer and C. F. Stoneburner, Bur. Standards J. Res. **11**, 2, 292 [1933].

[3] W. Binks, Brit. J. Radiol. **9**, 107 [1936].

[4] R. B. Wilsey, Radiology **17**, 700 [1931].

[5] E. D. Trout and Z. J. Atlee, Amer. J. Roentgenol. **47**, 5, 785 [1942].

[6] W. V. Mayneord and J. E. Roberts, Brit. J. Radiol. **8**, 41 [1935].

[7] L. A. W. Kemp, Brit. J. Radiol. **19**, 233 [1946].

[8] H. Holthusen u. R. Braun, Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlen-Dosierung. Gg. Thieme, Leipzig 1933.

absorption measurements have to be made. It also suffers from the disadvantage of possible fluctuations of the mains supplying the X-ray unit in consecutive measurements which may influence the shape of the absorption curve. In order to overcome the difficulties mentioned above a special half value layer meter has been constructed, the design of which is described in the following section.

Construction of half value layer meter

Basis principle

The apparatus (see circuit Fig. 1) consists of an X-ray dosemeter of almost conventional design which

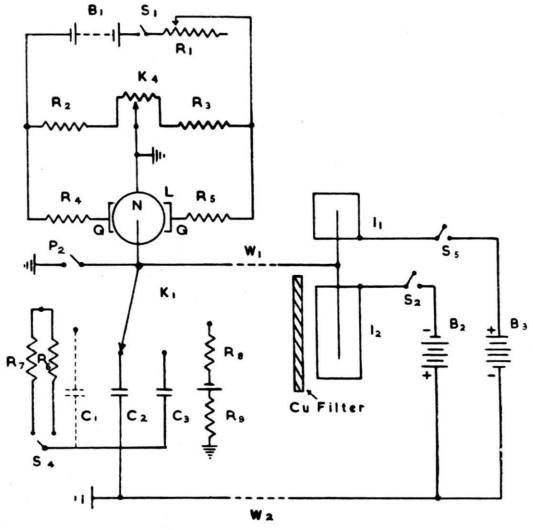


Fig. 1. Circuit of HVL meter. B_1, 54 volt battery for electrometer quadrant potential; B_2, B_3, 54 volt batteries for chamber potentials; R_1, variable resistance for adjusting sensitivity of Lindeman electrometer; R_2, R_3, 75,000 Ω; R_4, R_5, 100,000 Ω; R_6, 10,000 MΩ; R_7, 1,000 MΩ; R_8, R_9, 100.000 Ω; L, Lindeman electrometer; N, Electrometer needle; Q, Quadrants; K_4, Potentiometer for balance control of needle; K_1, High insulating switch; C_1, Cable capacity; C_2, 0,001 μF; C_3, 0,01 μF; C, Weston standard cell; P_2, Earthing switch; I_1, I_2, Ionization chambers.

is provided with two ionization chambers which are adjustable in volume, and the method makes use of the fact that the sensitivity of the ionization chamber is proportional to its volume. The chambers are therefore so adjusted that one has double the volume of the other, and both are connected in a bridge circuit to the flexible cable of the X-ray dosemeter. The chamber potentials are of opposite signs, so that their wall-electrodes are connected to the plus and minus poles of independent batteries. The inner electrodes are both connected through the highly insulated cable to the needle of a Lindeman electrometer, which is mounted in the measuring apparatus.

If the chambers are simultaneously exposed to X-rays, the electrometer needle moves to one side owing to the greater charge from the larger chamber relative to that of the smaller chamber. In order to obtain an X-ray beam corresponding to a given HVL, say 2 mm Cu, the larger chamber is covered with this thickness of copper. The kilovoltage of the X-ray unit is then altered until the currents due to the ionization in the two chambers are equal and opposite, and the needle of the electrometer reads zero.

If however, the HVL corresponding to a given X-ray beam is to be determined, the filtration over the larger chamber is altered, until the electrometer needle is in balance. Then the thickness of metal over this chamber corresponds to the HVL of the incident radiation. This latter method is less convenient but rarely required for photographic purposes, as usually the generation of an X-ray beam corresponding to a given HVL is wanted.

Circuit and Apparatus

Fig. 1 shows the circuit of the actual dosemeter on the left of the dotted lines at W_1, W_2 and that of the two ionization chambers including batteries etc. on the right

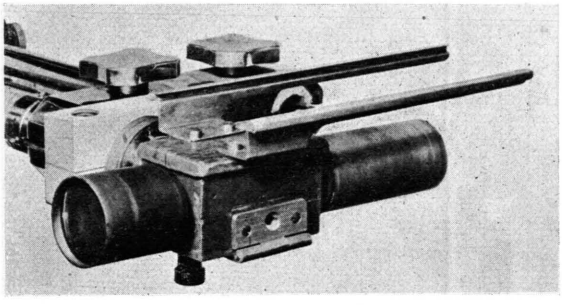


Fig. 2. Junction box with two adjustable ionization chambers and filter supporting device.

of W_1, W_2. Details of the circuit are given in the caption to Fig. 1.

Besides the dosemeter control box the HVL meter apparatus consists of:

(a) The junction box which can be screwed into the terminal of the highly insulated flexible cable and which provides the mechanical and electrical connection of the two chambers with the dosemeter control (see Fig. 2).

(b) The two ionization chambers which are adjustable in volume by movable lids. Their volumes are about 90 and 45 cc respectively.

The chambers are constructed as „thimble chambers" and are made of „Catalin", a plastic material. They are

cylindrical in shape, the walls being 1 mm thick and coated inside with „Aquadag", a colloidal graphite. The conductive coating serves as an outer electrode and makes contact with a brass screw in the bottom of the chambers and protruding to the outside. The inner electrode consists of a graphite rod which is held by a small brass bush. The latter is inserted into the bottom but insulated from it by amber. The movable lids consist of discs of catalin which screw into the cylindrical walls so that the volume of the chambers can be adjusted:

(c) Two 54 V batteries supplying the chamber potential (at saturation).

(d) Two brass rods mounted on the junction box which serve as support for the filters of the larger chamber.

Calibration

The sensitivity of ionization chambers of similar construction and electrical field distribution is proportional to their volume. In the circuit described, the capacities of the two chambers are added together but the sensitivities of the chambers are still proportional to their volumes.

Some difficulties were encountered in the construction of the chambers to specified dimensions, owing to their thin walls. In order to obtain the sensitivity of 1:2 for the two chambers the following method has been adopted. By exposing the chambers to X-rays, measurements have been made with the 45 cc chamber when the 90 cc chamber was covered with 4 mm lead, and with the 90 cc chamber whilst the 45 cc chamber was covered with 4 mm lead. The measurements were carried out by giving definite X-ray doses as measured with a Victoreen X-ray dosemeter. By adjusting the volumes of the chambers by the movable lids, the sensitivity ratio of 1:2 could be easily achieved. A check was then made to assure that the sensitivity ratio of 1 : 2 was identical for soft and hard radiation. This condition was fulfilled.

Accuracy and results

Comparative measurements were made using the HVL meter and the method of succesive absorption measurements. The results illustrated in Fig. 3 show the relationship between HVL and filtration of a 120 KV X-ray beam as obtained from a 140 KV Siemens-Schuckert X-ray unit (Villard circuit using 1 rectifying valve).

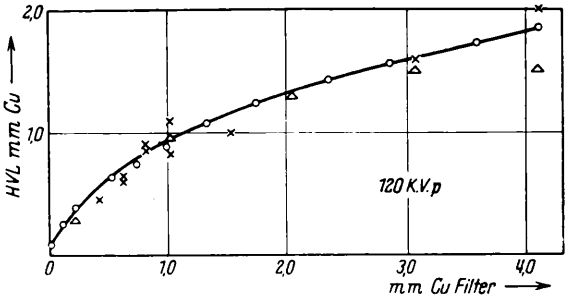


Fig. 3. Relationship between HVL and filtration of an X-ray beam generated at 120 KVp (○ values obtained by HVL meter; × values obtained by successive absorption measurements).

The accuracy of the method cannot readily be assessed since there is no more accurate method of measuring HVL's with which it could be compared. The reproducibility of the determination of the HVL in terms of Cu filter thickness for a given constant voltage was found to be ± 5 per cent.

The sensitivity of the method depends on the filtration used and cannot be readily expressed, because of the difficulty of measuring very small changes of kilovoltage on the voltmeter of the X-ray control table. It can be said however, that once a balance point of the electrometer needle is reached the measuring system is immediately thrown out of balance by making the smallest voltage adjustment.

Über einige in der Theorie der Farbenphotographie gebräuchliche Farbräume

Von EHRHARD HELLMIG

Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Agfa-Photofabrik

(Z. Naturforschg. 6a, 352 360[1951]; eingegangen am 4. April 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Es wird gezeigt, daß der auf den Farbmaßzahlen *x*, *y*, Y aufgebaute Rösch-Farbraum keine affine Transformation des trichromatischen Farbraumes (IBK-Raumes) bzw. des Luther-Raumes darstellt. Er ist also kein Vektorraum der Farben. Die Farben anteiliger Mischung liegen im Rösch-Farbraum auf gebogenen Linien, nur ausnahmsweise — nämlich für Farbkomponenten gleichen Farbgewichtes, gleicher Helligkeit oder gleicher Farbart — liegen die anteiligen Mischungen auf Geraden.

Es werden die Gleichungen für die Mischlinien im Rösch-Raum mitgeteilt und als Beispiel die Transformation eines additiven Farbkörpers aus dem trichromatischen in den Rösch-Farbraum anschaulich dargestellt. Der affine Zusammenhang zwischen dem trichromatischen und dem Luther-Farbraum wird im einzelnen untersucht.

1. Allgemeines, Definitionen

Wie das Anwachsen der einschlägigen Literatur beweist, werden für die Untersuchung der Leistungsfähigkeit von Verfahren der farbigen Reproduktion, insbesondere auf dem Gebiete der Farbenphotographie, in steigendem Maße die Grundlehren der Farbvalenzmetrik* [1–5] herangezogen. Grundsätzlich geht man hierbei so vor, daß man von einer Zahl von Originalfarben, die z. B. auf einer Farbentafel in Form von Farbflächen angeordnet sind, ausgeht und die Wiedergabe dieser Farben durch das betreffende Farbreproduktionsverfahren, die sog. Bildfarben, durch Rechnung ermittelt.

Die Kennzeichnung sowohl der Bild- als auch der Originalfarben erfolgt hierbei in bekannter Weise durch ein Tripel von Zahlen, die sog. Farbmaßzahlen der betreffenden Farbe, deren es bekanntlich mehrere verschiedene Gruppen gibt (s. z. B. [6,7]). Je nach der verwendeten Gruppe erfolgt die — meist übliche — graphische Darstellung der Farben in dem zugehörigen „Farbraum". So wurde beispielsweise von Frieser und Reuther[1] (Abb. 6, 7 und 9) der sog. „Luther-Raum" (s. 2.22) zur graphischen Darstellung der Farben verwandt, während sich Schultze und Hörmann[2,3], Sproson[4], Clarkson und Vickerstaff[5] und MacAdam[8] des sog. „Rösch-Raumes" (s. 2.3) bedienen. Neugebauer[9–11] macht wiederum mit Vorliebe von einem „allgemeinen Vektorraum der Farben" Gebrauch. Es ist aus diesem Grunde oft schwierig, die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt deshalb den Zweck, die Beziehungen zwischen den genannten, bisher benützten Farbräumen darzustellen und einige ihrer Eigenarten aufzuweisen. Dabei wird von dem „trichromatischen Farbraum" („IBK-Farbraum") als Grundlage ausgegangen, da dieser auf internationaler Basis[7] genormt wurde.

2. Die Farbräume

Im folgenden soll, weil für das weitere Verständnis der Arbeit erforderlich, eine kurze Charakterisierung der verschiedenen Farbräume erfolgen, wobei wir uns auf das Normblatt DIN 5033 stützen.

* Bisherige Bezeichnung: Farbreizmetrik.

[1] H. Frieser u. R. Reuther, Z. techn. Physik **19**, 77 [1938].

[2] W. Schultze u. H. Hörmann, Z. wiss. Photogr. Photcphysik Photochem. **43**, 13 [1948].

[3] W. Schultze u. H. Hörmann, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **44**, 77 [1949].

[4] W. N. Sproson, Photographic J. **89B**, 108 [1949].

[5] M. E. Clarkson u. T. Vickerstaff, Photographic J. **88B**, 26 [1948].

[6] M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart, Verl. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1940.

[7] Normblatt DIN 5033.

[8] D. L. MacAdam, J. opt. Soc. America **28**, 466 [1938].

[9] H. E. I. Neugebauer, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **36**, 73 [1937].

[10] H. E. I. Neugebauer, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **36**, 171 [1937].

[11] H. E. I. Neugebauer, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **40**, 177 [1941].

2.1 Der trichromatische Farbraum

Im trichromatischen Farbraum erfolgt die Kennzeichnung einer Farbe bekanntlich durch die drei „Farbnormwerte" X, Y, Z (in der Reihenfolge rot, grün, blau); diese definieren die „Farbnormvalenz". Der trichromatische Farbraum ist ein „Vektorraum", was soviel heißt, daß „Farben" in Form von Vektoren dargestellt und bei der additiven Mischung als solche behandelt werden können. Der Farbvektor ist der Repräsentant der Farbnormvalenz. Aus der Tatsache der vektoriellen Addition von Farben folgt, daß Farben anteiliger Mischung auf der Verbindungsgeraden ihrer Farborte (Endpunkte der Farbvektoren) liegen. Der aus drei „Primärfarben" (Vektoren $\mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{F}_2$, $\mathfrak{F}_3$)[12] aufgebaute „Farbkörper" ist ein Parallelepiped (Abb. 1); in ihm liegen alle mit diesen drei Primärfarben (durch Verdunkelung) herstellbaren Farben.

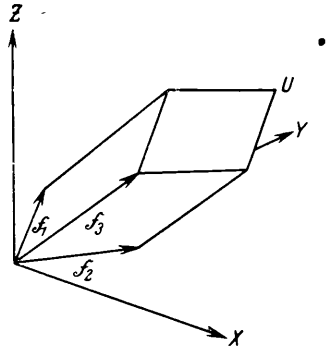


Abb. 1. Der aus den Primärfarben $\mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{F}_2$, $\mathfrak{F}_3$ aufgebaute Farbkörper für additive Farbmischung im IBK-Vektorfarbraum (Parallelepiped).

Durch die Anwendbarkeit der Gesetze der Vektoraddition ist dieser Farbraum so übersichtlich und geeignet für farbvalenzmetrische Betrachtungen. Der trichromatische Farbraum ist ein Spezialfall aller jener Farbräume, die unter dem Sammelbegriff

2.2 Der allgemeine Vektorraum der Farben

zusammengefaßt werden.

2.21 Allgemeines

Man versteht unter einem allgemeinen Vektorraum der Farben einen Farbraum, der mit dem trichromatischen Farbraum durch eine lineare Transformation L_1, L_2, L_3 seiner Koordinaten X, Y, Z zusammenhängt:

$$L_i(X, Y, Z) = \alpha_i X + \beta_i Y + \gamma_i Z, \quad i = 1, 2, 3. \qquad (1)$$

Die L_i sind dann die Koordinaten in dem neuen L_1-, L_2-, L_3-Farbraum, die α_i, β_i, γ_i sind Konstante (von X, Y, Z unabhängig). Alle Farbräume, die der Transformation (1) folgen, bezeichnet man bekanntlich auch als „affin" zum trichromatischen Farbraum und auch zueinander. Sie sind deshalb sämtlich wieder „Vektorräume" und als solche untereinander gleichberechtigt.

Beim Übergang von einem solchen Raum in einen anderen bleiben nach (1) nicht nur gerade Linien erhalten (z. B. Linien anteiliger Farbmischung), sondern sogar Streckenverhältnisse (wodurch sie sich von den projektiven Transformationen unterscheiden). Selbstverständlich ist in allen affinen Farbräumen der Farbmischkörper aus drei Primärfarben wieder ein Parallelepiped.

2.22 Der Farbraum nach Luther[13]

hängt mit dem trichromatischen Farbraum X, Y, Z durch die Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned} M_1 &= -X + Y, \\ M_2 &= Y - Z, \\ S &= X + Y + Z \text{ oder } = Y \end{aligned} \qquad (2)$$

zusammen. Durch Vergleich mit (1) erkennt man, daß er ein Spezialfall der allgemeinen Vektorräume der Farben und insbesondere affin zum trichromatischen Farbraum ist.

Die Luther-Maßzahlen M_1, M_2, S (oder Y) sind die beiden „Farbmomente" und das Farbgewicht (oder die Helligkeit).

Man rechnet leicht nach, daß durch (2) (mit S als senkrechter Achse) das durch die Achsenabschnitte 1, 1, 1 und den Nullpunkt gebildete Dreikant (Abb. 2a) im Luther-Raum in ein Dreikant mit den Eckpunkten

$$P_1'\colon -1, 0, 1 \quad P_2'\colon +1, +1, +1 \quad P_3'\colon 0, -1, +1$$

und dem Nullpunkt 0, 0, 0 übergeht (Abb. 2b). Das Dreieck $P_1' P_2' P_3'$ liegt, da S in allen Fällen gleich 1 ist, parallel zur $M_1 M_2$-Ebene (Grundfläche) und ist, wie man leicht ersieht, gleichschenkelig ($P_1' P_2' = P_3' P_2' = \sqrt{5}$). Es ist das bekannte gleichschenklige Luthersche Farbdreieck mit den senkrecht auf-

[12] Nach der älteren Bezeichnung „Eichreize" oder „Eichfarben"[7].

[13] R. Luther, Z. techn. Physik 8, 540 [1927].

einanderstehenden p,q-Achsen im Unbunt-Punkt U, welche durch die beiden Eckpunkte P_1' und P_3' laufen. Die Lage der transformierten X-bzw. Y-bzw. Z-Achse

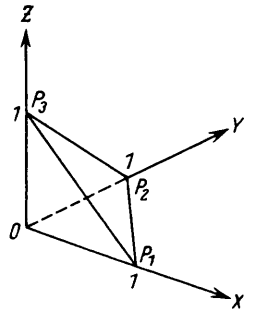


Abb. 2a

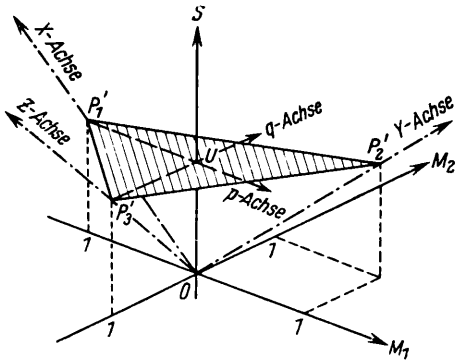


Abb. 2b

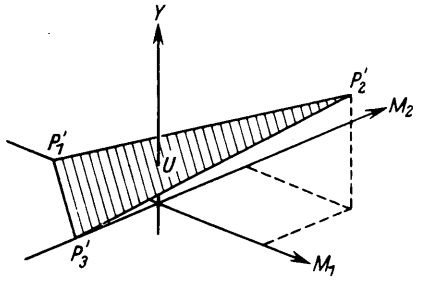


Abb. 2c

Abb. 2. Lage des (gleichseitigen) IBK--Farbdreieckes $P_1P_2P_3$ und der Koordinatenachsen X, Y, Z im trichromatischen Farbraum (Abb. 2a) und im Farbraum nach Luther mit dem Farbgewicht S (Abb. 2b) bzw. der Helligkeit Y (Abb. 2c) als senkrechter Achse. Nur im Fall 2b geht das IBK- Farbdreieck in das bekannte gleichschenklige, zur M_1M_2-Ebene parallel liegende Farbdreieck $P_1'P_2'P_3'$ nach Luther über.

ergibt sich leicht als Verbindungsgerade der Punkte P_1', P_2', P_3' mit dem Nullpunkt $M_1 = M_2 = S = 0$ (Abb. 2b; strichpunktiert). Man kann damit unter Benutzung dieses schiefwinkligen XYZ-Koordinatensystems einen im Luther-Raum gegebenen Farbort ohne weiteres auf die XYZ-Achsen beziehen, wobei nur zu beachten ist, daß als jeweilige Achseneinheit die Strecke OP_1' bzw. OP_2' bzw. OP_3' zu nehmen ist.

Nimmt man als 3. Koordinate nicht S, sondern Y, so ergeben sich als Koordinaten der Eckpunkte des Dreieckes

$$P_1'\colon -1, 0, 0 \quad P_2'\colon +1, +1, +1 \quad P_3'\colon 0, -1, 0,$$

woran man erkennt, daß das transformierte Dreieck $P_1'P_2'P_3'$ nicht mehr parallel zur Grundfläche liegt (Abb. 2c). Es geht hieraus hervor, daß man in diesem Raum (mit Y als 3. Koordinate) den Zusammenhang zwischen dem räumlichen Farbort und dem Farbtafelort nicht mehr in der bekannten Weise durch Zentralprojektion von O aus auf eine parallel zur Grundfläche liegende Ebene (wie in Abb. 5) herstellen kann.

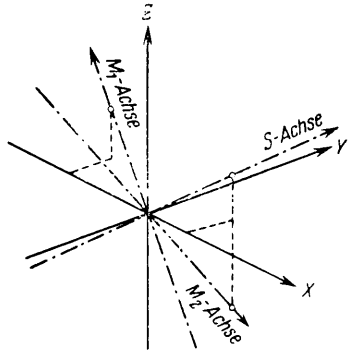


Abb. 3. Die Lage der M_1-, M_2- und S-Achse (Luther-Raum) im trichromatischen Farbraum X, Y, Z.

Die zu (2) reziproke Transformation lautet

$$X = 1/3\,(S - 2\,M_1 + M_2)\,,$$
$$Y = 1/3\,(S + M_1 + M_2)\,,$$
$$Z = 1/3\,(S + M_1 - 2\,M_2)\,.$$

Die M_1M_2S-Achsen laufen, wie man leicht ermittelt, im trichromatischen Farbraum durch die Punkte (s. Abb. 3) -2, 1, 1; 1, 1, -2; 1, 1, 1. Maßeinheit auf der M_1- bzw. M_2- bzw. S-Achse: $^1/_3 \rfloor 6$, $^1/_3 \rfloor 6$, $^1/_3 \rfloor 3$ in X, Y, Z-Einheiten.

Durch Bezug auf diese Achsen lassen sich von jedem trichromatischen Farbort sofort die Luther-Koordinaten finden.

2.3 Der Farbraum nach Rösch

2.31 Allgemeines

Zu einer beliebten und für viele Zwecke sehr geeigneten räumlichen Darstellung der Farben kommt man nach einem Vorschlag von Rösch[14], wenn man als Farbmaßzahlen die Farbwertanteile und als dritte

[14] S. Rösch, Physik. Z. **29**, 83 [1928].

Koordinate die Helligkeit benutzt[15,16]. Seit Einführung des IBK-Systems ist es üblich geworden, an Stelle der von Rösch noch benützten Ives'schen Farbwertanteile die genormten IBK-Farbwertanteile x, y und die valenzmetrische Helligkeit Y zu benützen. Die Transformation des trichromatischen Farbraumes in den Rösch-Farbraum erfolgt nach den Gleichungen:

$$x = \frac{X}{S}, \quad y = \frac{Y}{S}, \quad Y = Y, \tag{3}$$

worin $S = X + Y + Z$ das Farbgewicht bedeutet. In diesem Farbraume erfüllen, wie leicht ersichtlich, die Farben mit der Helligkeit $Y = 0$ die gesamte Farbebene, im Gegensatz zu dem vorhergehenden Farbraum, wo alle diese Farben in einem Punkte, dem Ursprung des Raumkoordinatensystems, vereinigt sind.

2.32 Nicht-affiner Charakter des Rösch-Raumes

2.321 *Allgemeines über die Farbmischlinien*

Man erkennt schon aus dem oben Gesagten, daß der Rösch-Raum „etwas anderes" als die affinen Räume darstellt, denn bei diesen müssen ja Punkte (die man sich als Schnittpunkte von Geraden vorstellen möge) wieder in Punkte übergehen. In der Tat ersieht man aus den Transformationsgleichungen (3), daß der Rösch-Raum nicht zu den affinen Räumen gehört, wie Richter[17] irrtümlich behauptet, da ja der Koeffizient $1/S$ von X bzw. Y keine Konstante, sondern eine von den Farbkoordinaten X, Y, Z abhängige Größe ist.

Lediglich für den Sonderfall, daß $S = \text{const}$ ist, liegt eine lineare Transformation vor (s. u.). Da also der Rösch-Raum *kein* Vektorraum der Farben ist, können in ihm die Gesetze der additiven Farbmischung in vektorieller Form nicht dargestellt werden. Man kann also weder erwarten, daß die anteiligen, additiven Farbmischungen auf räumlichen Geraden liegen, noch, daß ein additiver Farbmischkörper gerade Kanten habe oder gar ein Parallelepiped sei. Diese Erwartung wird auch vollauf bestätigt. Wenn man z. B. die Transformation einer Ebene (Geraden)

$$\alpha X + \beta Y + \gamma Z + \delta = 0 \tag{4}$$

aus dem trichromatischen Farbraume in den Rösch-Raum verfolgt, so ergibt sich durch Einsetzen von (3) in (4) im Rösch-Raume

$$(\alpha - \gamma)\, x + (\beta - \gamma)\, y + \gamma + \delta \frac{y}{Y} = 0, \tag{5}$$

was wegen des Gliedes $\delta \frac{y}{Y}$ keine Linearform mehr in x, y und Y ist. Hieraus ist ersichtlich, daß bis auf einige, weiter unten diskutierte Ausnahmen alle *Ebenen im trichromatischen Farbraume in gekrümmte Flächen* und alle *Geraden in gebogene Linien im Rösch-Raume* übergehen. Insbesondere liegen also im Rösch-Raum anteilige Farbmischungen im allgemeinen auf gebogenen Linien (innerhalb ihrer Mischungsebene).

Diese Tatsache schränkt die Übersichtlichkeit und die Brauchbarkeit des Rösch-Körpers für farbvalenzmetrische Aufgaben außerordentlich ein. Das bedarf im Hinblick auf die in Amerika allgemein eingeführte und auch anderweitig sehr beliebte Anwendung des Rösch-Farbraumes besonderer Betonung.

Man erkennt an (5) aber auch sofort die Sonderfälle, in denen Gerade aus dem trichromatischen Farbraum in Gerade im Rösch-Raum übergehen. Das ist der Fall, wenn

1. $Y/y = S = \text{const}$ ist. Derartige Farben liegen im trichromatischen Farbraum auf parallelen Ebenen zu der durch die Endpunkte der Achseneinheits-Vektoren gehenden Ebene $P_1 P_2 P_3$ der Abb. 2a. Im Rösch-Raume liegen diese Farben gemäß obiger Gleichung in Ebenen, die dem durch die X-Achse gehenden Ebenenbüschel angehören (Abb. 4).

2. $Y = \text{const}$ ist; d. h., wenn Farben gleicher Helligkeit gemischt werden. Im Rösch-Raume liegen diese Farben in einer zur XZ-Ebene parallelen Ebene. Die Streckenteilverhältnisse auf dieser Mischlinie bleiben im Rösch-Raume nicht die gleichen wie im

[15] Es dürfte zweckmäßig sein, einen auf den Farbwertanteilen und der Helligkeit aufgebauten Farbraum, der in der Literatur noch keinen Namen hat, mit dem Namen von Rösch zu verknüpfen, da er erstmalig von R. vorgeschlagen wurde. In [14], S. 84, schreibt Rösch: „Hier wurde eine andere, für unsere Zwecke besser geeignete Darstellung gewählt: Über dem Farbdreieck als Grundfläche werden senkrecht nach oben die Helligkeiten aufgetragen." Den auf dem IBK-System beruhenden Rösch-Raum könnte man, wo eine genauere Bezeichnung erforderlich ist, als Rösch-IBK-Raum bezeichnen.

[16] Als gleichbedeutend mit dieser räumlichen Darstellung ist die weit verbreitete Darstellung der Farben in der *Farbebene* (Farbendreieck) zu betrachten, die durch eine gesonderte Angabe der valenzmetrischen Helligkeiten (Tabelle) ergänzt ist.

[17] M. Richter[6], S. 114.

trichromatischen Farbraume (keine affine Transformation!)

Hierzu tritt als weiterer, trivialer Fall

3. $\delta = 0$; das sind im trichromatischen Farbraume Geraden durch den Koordinatenursprung. Sie stellen also Farben gleicher Farbart dar. Solche Farben liegen im Rösch-Raume in der Senkrechten über dem betreffenden Farbort x, y.

Einen tieferen Einblick in die Verhältnisse gewinnt man, wenn man die Zusammenhänge geometrisch anschaulich verfolgt. Zu diesem Zwecke ist in der Abb. 5 ein Schnitt durch die (senkrechte) Achse des Luther-Farbraumes gegeben, auf der das Farbgewicht

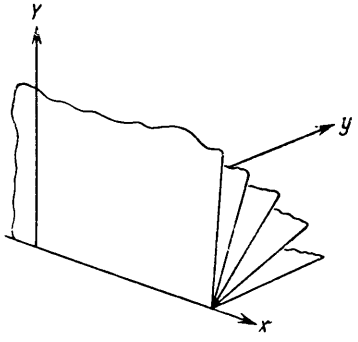


Abb. 4. Die Farben gleichen Farbgewichtes (S = const) liegen im Rösch-Raum in einer Ebene durch die x-Achse.

$S = X + Y + Z$ über der Momentenebene $\mathfrak{E}_1$ aufgetragen ist. Die Projektion einer beliebigen Farbe vom Zentrum O (Schwarzpunkt) aus auf die Farbtafelebene $\mathfrak{E}_2$ gibt den Farbort F_1' in der Lutherschen Farbebene $\mathfrak{E}_2$ (vgl. Abb. 2b). Trägt man über F_1' die Helligkeit Y der Farbe $\mathfrak{F}_1$ auf, so erhält man den Farbort F_1'' der Farbe F_1' im Rösch-Farbraume. Entsprechend ist der Farbort der weiteren Farbe $\mathfrak{F}_2$ und der anteiligen Mischfarbe $\mathfrak{F}$ im Luther-Raume geometrisch in die Farborte F_2'' und F'' transformiert. Man erkennt an der Abbildung ohne weiteres, daß das Streckenverhältnis $a : b$ zwischen den drei Punkten F_1, F und F_2 im Luther-Körper aus projektiven Gründen in ein anderes Streckenverhältnis $a' : b'$ der Farbtafelpunkte in der Ebene übergeht. Wenn beispielsweise der Farbtafelpunkt F in der Mitte zwischen F_1 und F_2 liegt — wie in der Abb. 5 dargestellt — so ist das für F' zwischen F_1' und F_2' nicht mehr der Fall. Wohl aber liegt die Helligkeit von F nach den Gesetzen über anteilige Farbmischung in diesem Falle in der Mitte zwischen den Helligkeiten von F_1 und F_2. Die Auftragung dieser Helligkeit über den außerhalb der Mitte liegenden Farbort F' führt dann, wie leicht ersichtlich, zur Abweichung von der Geradlinigkeit. Als Mischlinie entsteht die durch die Punkte F_1'', F'', F_2'' laufende Kurve.

Auch an der Abb. 5 können die oben erwähnten Ausnahmefälle leicht verfolgt werden: Liegt F_1F_2 parallel zur Farbtafelebene $\mathfrak{E}_1$ bzw. $\mathfrak{E}_2$, so ist $a : b = a' : b'$. Setzt man $a/a+b = \alpha$ und beachtet, daß die Helligkeit der Mischfarbe $Y = Y_2 + \alpha(Y_1 - Y_2)$ ist, so erkennt man, daß

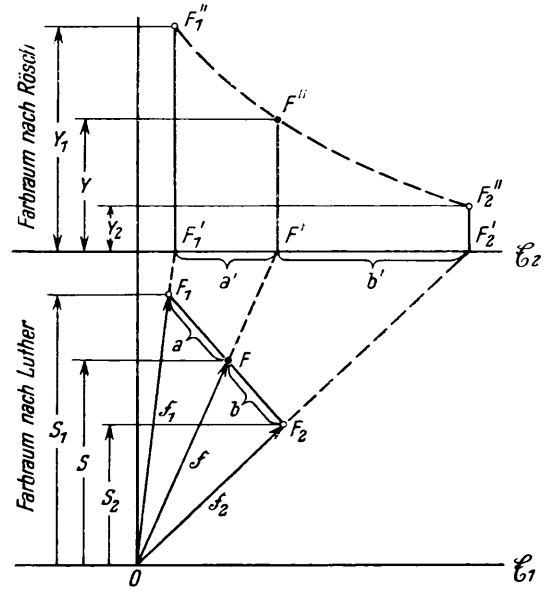


Abb. 5. Geometrisch-anschauliche Transformation einer Farbmischlinie F_1FF_2 aus dem Luther-Raum in den Farbraum nach Rösch (Linie $F_1''F''F_2''$).

$F_1''F''F_2''$ in einer geraden Linie liegen müssen. Das entspricht dem obigen Fall 1, wo S = const ist.

Für die beiden anderen Fälle (gleiche Helligkeit bzw. gleiche Farbart) ist die Geradlinigkeit der Mischlinie unmittelbar ersichtlich. [17a]

[17a] Man kann sich leicht, z. B. an (5) überzeugen, daß die grundsätzlichen Ergebnisse über die Krümmung der Farbmischlinien bestehen bleiben, wenn in Abb. 5 über der Farbtafelebene $\mathfrak{E}_2$ die Farbwertsumme $S = X+Y+Z$ (an Stelle von Y) aufgetragen wird. Auch die obengenannten Ausnahmen 1. bis 3. bleiben bestehen, nur haben Y und S ihre Rolle vertauscht. Das heißt: In diesem neuen System sind jetzt die Mischlinien von zwei anteilig gemischten Farben gleicher Farbwertsumme (S = const) parallele Geraden zur Ebene $\mathfrak{E}_2$, von Farben gleicher Helligkeit (Y = const) zu $\mathfrak{E}_2$ geneigte Geraden. Zum letzten Fall s. S. Rösch, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **13**, 133 (Fig. 46) [1929]. Auf die Krummlinigkeit der Farbmischlinien im allgemeinen Falle und die Nichtaffinität dieses Farbraumes wurde von R. nicht hingewiesen.

2.322 *Die Form der Farbmischlinien im Rösch-Körper*

Bedeuten nun, wie in Abb. 6 bezeichnet,

Y_1, Y_2, Y die Helligkeiten der Farbkomponenten F_1, F_2 und der Mischfarbe F,

$Q = S_1/S_2$ das Verhältnis der Farbgewichte von F_1 und F_2,

e den Abstand der Mischfarbe vom Farbpunkt der Komponente F_1, bezogen auf den Abstand der beiden Komponenten,

α den Anteil der Farbe $\mathfrak{F}_1$ an der Mischfarbe $\mathfrak{F}$, also

$$\mathfrak{F} = \alpha\,\mathfrak{F}_1 + (1-\alpha)\,\mathfrak{F}_2,$$

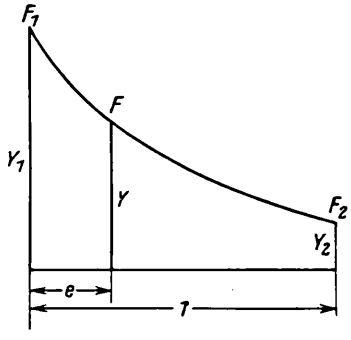


Abb. 6. Zur Ableitung der Gleichung für die Farbmischlinie F_1FF_2 im Farbraum nach Rösch.

so folgt aus den Gleichungen

$$Y = \alpha\,Y_1 + (1-\alpha)\,Y_2 \quad \text{(Schwerpunktsatz)}$$

$$e\,\alpha\,S_1 = (1-e)(1-\alpha)\,S_2 \quad \text{(Momentensatz für } F_1 \text{ und } F_2\text{)}$$

die Gleichung

$$\frac{1-e}{e} = Q\,\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

und daraus endgültig

$$Y = Y_2 + (Y_1 - Y_2)\,\frac{1-e}{Q\,e+1-e}\,.^{18} \qquad (6)$$

Auch an dieser Gleichung erkennt man wieder, daß die Mischlinien i. a. nicht linear in e sind. Nur wenn

1. $Q = 1$, d. h. $S_1 = S_2 = \text{const}$ (gleiches Farbgewicht),
2. $Y_1 = Y_2$ (gleiche Helligkeit) ist,

geht (6) in eine lineare Gleichung in e über[19].

[18] Diese Gleichung leitete Herr Dr. Manfred Richter (Farbforschungslabor Berlin-Dahlem) ab (briefl. Mitteilung vom 3. August 1947).

Um den Verlauf der Mischlinien im Rösch-Körper genauer verfolgen zu können, beachten wir, daß die Veränderlichkeit von Y in (6) durch die Funktion

$$z(e) = \frac{1-e}{Q\,e+1-e} \qquad (7)$$

zustande kommt. Für zwei festgewählte Komponenten ist Q als jeweilige Konstante (Parameter) anzusehen. Die durch (7) gegebene Funktion z hat mit verschiedenen Werten von Q die in Abb. 7 wiedergegebene Gestalt.

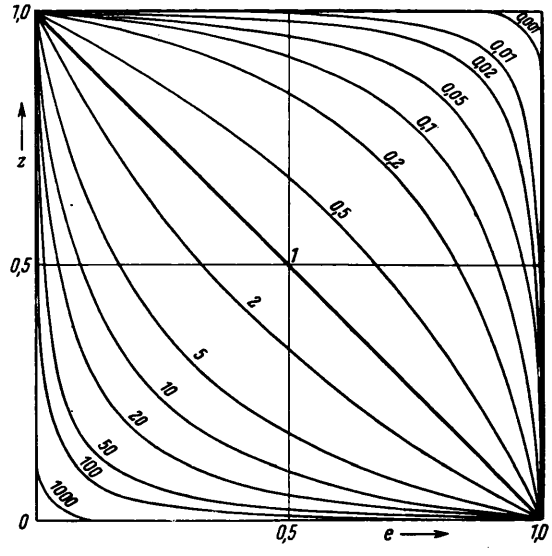


Abb. 7. Verlauf der Funktion $z = \dfrac{1-e}{Q\,e+(1-e)}$ für verschiedene Q; nach ihr verlaufen die Linien anteiliger Farbmischung im Farbraum nach Rösch. Die Kurvenschar ist spiegelsymmetrisch zu jeder der beiden Diagonalen.

Die Mischungslinien haben für $Q > 1$ nach oben konkaven, für $Q < 1$ nach oben konvexen und für $Q = 1$ geradlinigen Verlauf.

Beachtet man, daß gleichzeitig mit (7) die weitere Gleichung

$$e(z) = \frac{1-z}{Q\,z+1-z}$$

gilt, in der also z mit e vertauscht ist, so ersieht man hieraus die (Spiegel)-Symmetrie der Kurvenschar zur Hauptdiagonalen $z = e$. Des weiteren folgt aus (7) die Gleichung

$$1-e = \frac{z}{Q'(1-z)+z}\,; \qquad Q' = \frac{1}{Q}\,.$$

[19] Der 3. Sonderfall gleicher Farbart ist in (6) nicht enthalten, da hierfür der als endlich vorausgesetzte Abstand zwischen F_1 und F_2 gleich Null wird.

In ihr ist z gegenüber $1-e$ und e mit $(1-z)$ vertauscht und gleichzeitig Q mit Q'. Das bedeutet Spiegelsymmetrie an der Nebendiagonalen $z = 1-e$ des Quadrates. Hierbei geht jede Kurve der Schar (Parameter Q) in die Kurve mit dem reziproken Parameter $Q' = 1/Q$ über.

2.323 *Beispiele*

2.3231 *Transformation des Farbkörpers für additive Farbmischung* (Abb. 1) *in den Rösch-Raum*

Die Primärfarben $\mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{F}_2$, $\mathfrak{F}_3$ der Abb. 1 stellen sich im Rösch-Raume als Strecken dar, die mit der Länge Y_1, Y_2, Y_3 über den zugehörigen Farborten aufgetragen sind. Ihre Endpunkte entsprechen den Spitzen der Farbvektoren. Die übrigen Kanten des Parallelepipedes der Abb. 1 gehen i. allg. in geschwungene Linien über, die sich in der Spitze U treffen, so daß im Rösch-Raume insgesamt ein domähnliches Gebilde entsteht (Abb. 8).

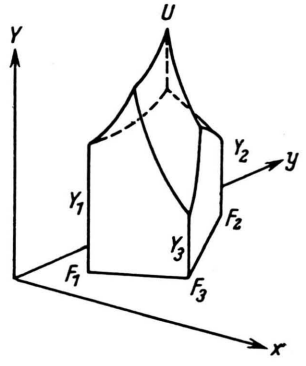


Abb. 8. Der aus den Primärfarben F_1, F_2, F_3 aufgebaute Farbkörper für additive Farbmischung im Rösch-Farbraum (schematisch, vgl. Abb. 1).

Man kann der Darstellung unmittelbar entnehmen, daß von einer bestimmten minimalen Helligkeit ab, nicht mehr alle Farbarten des durch die Fußpunkte F_1, F_2, F_3 festgelegten Farbmischdreieckes ermischbar sind, da sich der Farbkörper nach oben immer mehr einengt. Wegen des gekrümmten Charakters der „Dachflächen" sind dann die entsprechenden Begrenzungslinien für Schnitte parallel zur Grundfläche weder von dreieckiger noch geradliniger Gestalt wie oft fälschlich dargestellt wird — (s. z. B. [4,5]), sondern von polygonaler, in der Regel krummlinig begrenzter Form.

2.3232 *Vergleich des Farbkörpers nach Luther-Nyberg und nach Rösch*

Man kann die Eigenart von Farbräumen kaum anschaulicher und eindrucksvoller demonstrieren als an bestimmten Teilausschnitten dieser Räume. Ein solcher präzise begrenzter Teilraum ist bekanntlich der Optimalfarbkörper — auch Pigmentfarbkörper genannt[13,20,21]. Je nach dem Farbraume, in dem er dargestellt wird, nimmt er eine verschiedene Gestalt an[22], für den Luther- und Rösch-Raum ist er in Abb. 9 und Abb. 10 wiedergegeben. Durch Vergleich der beiden

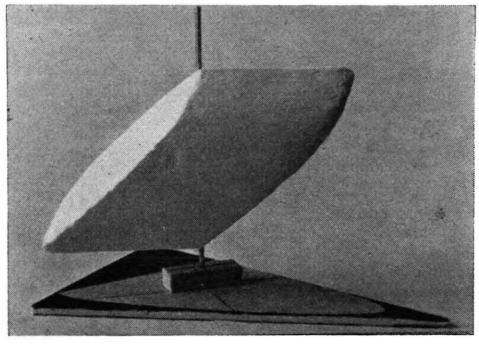


Abb. 9. Der Optimalfarbkörper im Farbraum nach Luther (entnommen aus Richter[6], Fig. 66).

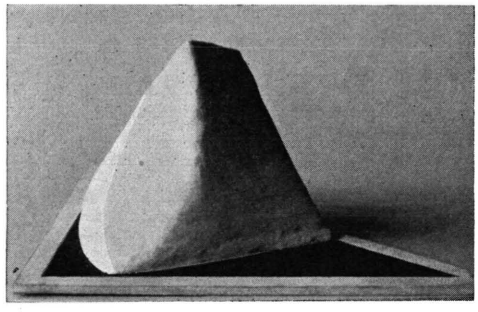


Abb. 10. Der Optimalfarbkörper im Farbraum nach Rösch (entnommen aus Richter[6], Fig. 69).

[20] N. D. Nyberg, Z. Physik **52**, 406 [1928].

[21] D. L. MacAdam, J. opt. Soc. America **25**, 361 [1935].

[22] Genauer gesagt handelt es sich also nicht um verschiedene Farbkörper (z. B. Farbkörper nach Luther oder Farbkörper nach Rösch), sondern um den gleichen Farbkörper — eben den Optimalfarbkörper — der in verschiedenen Räumen dargestellt ist. Man sollte also genauer von einem „Optimalfarbkörper im Luther- usw. -raum" sprechen. Hierdurch wird der wahre Sachverhalt, daß die den Farbkörpern fälschlich zugeschriebenen, gestaltlichen Eigenschaften in Wirklichkeit Eigenschaften des betr. Farbraumes sind, klar zum Ausdruck gebracht. Nur die kürzere Ausdrucksweise rechtfertigt gelegentlich die ungenauere Bezeichnung.

Farbkörpermodelle findet man eine Anzahl der obigen Ergebnisse bestätigt[23].

Der Schwarzpunkt des Luther- Farbkörpers ist in die Grundfläche des Rösch-Farbkörpers übergegangen (s. 2.31). Auch kann man beobachten, wie Ebenen am Luther-Farbkörper zu krummen Flächen am Rösch-Farbkörper werden. Beispielsweise geht „die ebene Fläche, die die blauvioletten Optimalfarben im Luther-Körper bilden (Abb. 9, mittlere, hellbeleuchtete Fläche) in die deutlich konkave Fläche im Rösch-Körper über (Abb. 10, nach links vorn weisende Fläche). Die ebenfalls ebene Fläche des Modells der Abb. 9, die die dunkleren, gelben Optimalfarben enthält, geht in die allerdings senkrecht stehende, ebene Flanke des Rösch-Körpers über der langwelligen Zwischenstrecke des Spektralfarbenzuges über.

[23] Nach der obengenannten, brieflichen Mitteilung.

Zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte in Ionenkristallen

Von H. PICK und R. W. POHL

Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **6 a** 360—363 [1951]; eingegangen am 4. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Vergleich des photographischen Elementarprozesses mit photochemischen Dissoziationsprozessen an Alkalihalogeniden und MgO werden die Gründe für die Eignung des AgBr als photographische Grundsubstanz besprochen.

Eggert und Noddack[1] haben 1923 gezeigt, daß bei Belichtung photographischer Platten Silber ausgeschieden wird, und daß die Zahl der Ag-Atome von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der absorbierten Lichtquanten ist. Dieses wichtige Ergebnis war nur verständlich, wenn der optischen Dissoziation keine nennenswerte Wiedervereinigung folgte. Dieser kurze Beitrag soll sich mit den dazu notwendigen Bedingungen befassen; dabei werden photochemische Reaktionen in Modellsubstanzen mit herangezogen werden.

Seit den Untersuchungen Sheppards[2] weiß man, daß die Stabilisierung der Reaktionsprodukte durch Zusätze gitterfremder Bausteine, insbesondere Ag_2S, wesentlich gefördert wird. Bei den Versuchen von Eggert und Noddack hat wohl sicher eine solche „Sensibilisierung" durch Ag_2S vorgelegen. Trotzdem ist es zweckmäßig, zunächst einmal den Fall zusatzfreier Kristalle zu behandeln. Auch diese lassen sich ja photochemisch zersetzen, sobald man hinreichend kurzwelliges Licht zur Absorption bringt. Der Absorptionsakt führt zur Abspaltung beweglicher Elektronen und Defektelektronen (holes), die nach kurzer Zeit der Freiheit an geeigneten Gitterstellen gebunden werden. Sie geben sich dann durch ihre optischen Absorptionsbanden zu erkennen, wenn man genügend große Schichtdicken für die Beobachtung anwendet. Doch liegen dafür die Bedingungen gerade beim AgBr nicht günstig, weil die Absorption des Grundgitters

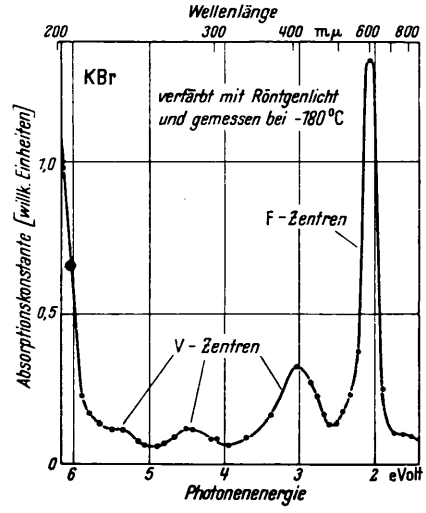


Abb. 1. Absorptionsspektrum der V-Zentren und der F-Zentren nach photochemischer Zersetzung von KBr durch Röntgenlicht bei −180° C, gemessen von H. Dorendorf.

[1] J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik **20**, 299 [1923].

[2] S. E. Sheppard, A. P. Trivelli u. R. P. Loveland, J. Franklin Inst. **200**, 51 [1925].

Farbkörpermodelle findet man eine Anzahl der obigen Ergebnisse bestätigt[23].

Der Schwarzpunkt des Luther- Farbkörpers ist in die Grundfläche des Rösch-Farbkörpers übergegangen (s. 2.31). Auch kann man beobachten, wie Ebenen am Luther-Farbkörper zu krummen Flächen am Rösch-Farbkörper werden. Beispielsweise geht „die ebene Fläche, die die blauvioletten Optimalfarben im Luther-Körper bilden (Abb. 9, mittlere, hellbeleuchtete Fläche) in die deutlich konkave Fläche im Rösch-Körper über (Abb. 10, nach links vorn weisende Fläche). Die ebenfalls ebene Fläche des Modells der Abb. 9, die die dunkleren, gelben Optimalfarben enthält, geht in die allerdings senkrecht stehende, ebene Flanke des Rösch-Körpers über der langwelligen Zwischenstrecke des Spektralfarbenzuges über.

[23] Nach der obengenannten, brieflichen Mitteilung.

Zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte in Ionenkristallen

Von H. PICK und R. W. POHL

Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **6 a** 360—363 [1951]; eingegangen am 4. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Vergleich des photographischen Elementarprozesses mit photochemischen Dissoziationsprozessen an Alkalihalogeniden und MgO werden die Gründe für die Eignung des AgBr als photographische Grundsubstanz besprochen.

Eggert und Noddack[1] haben 1923 gezeigt, daß bei Belichtung photographischer Platten Silber ausgeschieden wird, und daß die Zahl der Ag-Atome von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der absorbierten Lichtquanten ist. Dieses wichtige Ergebnis war nur verständlich, wenn der optischen Dissoziation keine nennenswerte Wiedervereinigung folgte. Dieser kurze Beitrag soll sich mit den dazu notwendigen Bedingungen befassen; dabei werden photochemische Reaktionen in Modellsubstanzen mit herangezogen werden.

Seit den Untersuchungen Sheppards[2] weiß man, daß die Stabilisierung der Reaktionsprodukte durch Zusätze gitterfremder Bausteine, insbesondere Ag_2S, wesentlich gefördert wird. Bei den Versuchen von Eggert und Noddack hat wohl sicher eine solche „Sensibilisierung" durch Ag_2S vorgelegen. Trotzdem ist es zweckmäßig, zunächst einmal den Fall zusatzfreier Kristalle zu behandeln. Auch diese lassen sich ja photochemisch zersetzen, sobald man hinreichend kurzwelliges Licht zur Absorption bringt. Der Absorptionsakt führt zur Abspaltung beweglicher Elektronen und Defektelektronen (holes), die nach kurzer Zeit der Freiheit an geeigneten Gitterstellen gebunden werden. Sie geben sich dann durch ihre optischen Absorptionsbanden zu erkennen, wenn man genügend große Schichtdicken für die Beobachtung anwendet. Doch liegen dafür die Bedingungen gerade beim AgBr nicht günstig, weil die Absorption des Grundgitters

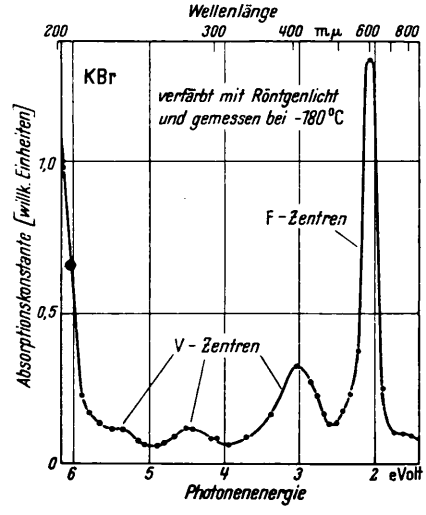


Abb. 1. Absorptionsspektrum der V-Zentren und der F-Zentren nach photochemischer Zersetzung von KBr durch Röntgenlicht bei −180° C, gemessen von H. Dorendorf.

[1] J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik **20**, 299 [1923].

[2] S. E. Sheppard, A. P. Trivelli u. R. P. Loveland, J. Franklin Inst. **200**, 51 [1925].

bis ins sichtbare Spektralgebiet hineinreicht. Günstig hingegen liegen die Bedingungen bei den seit Jahren ausgiebig untersuchten Alkalihalogeniden und dem MgO, mit dem wir uns neuerdings befaßt haben. Im KBr beispielsweise bekommt man nach Einstrahlung von Röntgenlicht bei kleinen Temperaturen (−180° C) primäre Reaktionsprodukte mit dem in Abb. 1 dargestellten Absorptionsspektrum[3]. So entsteht — in chemischer Ausdrucksweise — die mit F bezeichnete Bande durch neutrales Alkali, die V-Banden durch Halogen. In physikalischer Ausdrucksweise hat man die F-Bande Elektronen zuzuordnen, die Halogen-Ionen ersetzen, und die V-Banden im einzelnen noch nicht geklärten Elektronendefekten. Eine Erwärmung auf −140° C genügt bereits für eine weitgehende Wiedervereinigung der Reaktionsprodukte, d. h. zur Entfärbung des Kristalles.

Strahlt man hingegen das Röntgenlicht bei größeren Temperaturen, etwa bei Zimmertemperatur, ein, so entsteht zwar nach wie vor die F-Bande, die Elektronenbindung bleibt also ungeändert. Die Bindung der Defektelektronen hingegen ändert sich erheblich, weil sich das Halogen — in chemischer Ausdrucksweise — zu größeren Assoziaten vereinigt (Abb. 2). In diesem Stadium ist eine thermische Wiedervereinigung sehr erschwert. Sie gelingt erst bei Temperaturen von etwa 100°.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das MgO. Hier erzeugt absorbiertes Röntgenlicht schon bei −180° C sehr stabile Reaktionsprodukte, deren Spektrum in Abb. 3 wiedergegeben ist[3a]: Die hohe Doppelbande (Maxima bei 5,6 und 4,25 eVolt) ist einer Bindung des Sauerstoffs zuzuordnen, eine breite, der Doppelbande weitgehend unterlagerte Absorption, die in diesem Bilde nur zwischen 1 und 3,5 eVolt gut erkennbar ist, gehört zu einer Bindung des Magnesiums. Das ist in der Dissertation von Weber[4] beschrieben, der die Banden durch thermisches Hineindiffundieren von Sauerstoff und von Magnesium bei 1100 bis 1200° C hergestellt hat. Eine nähere Analyse dieses Spektrums, z. B. auch bei kleinen Temperaturen, spricht dafür, daß einige der in ihm enthaltenen Banden Assoziaten zugeordnet werden müssen, im Gegensatz zu den einfachen Bindungen, wie sie in Abb. 1 zur F- und zu der langwelligen V-Bande gehören.

Beim zusatzfreien AgBr liegen die Dinge beobachtungsmäßig nicht so günstig wie beim MgO: Man

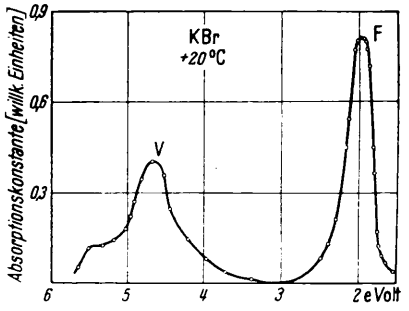


Abb. 2. Wie Abb. 1, jedoch bei + 20° C.

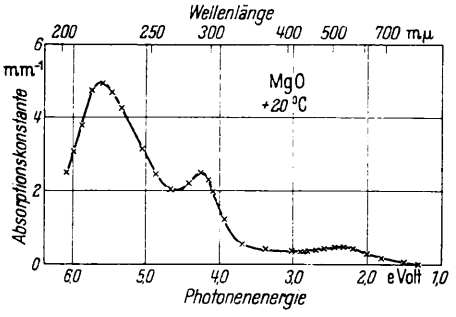


Abb. 3. Absorptionsspektrum von MgO nach photochemischer Zersetzung durch Röntgenlicht bei + 20°. Bei Temperaturerniedrigung auf −180° bleibt der Verlauf des Absorptionsspektrums praktisch ungeändert.

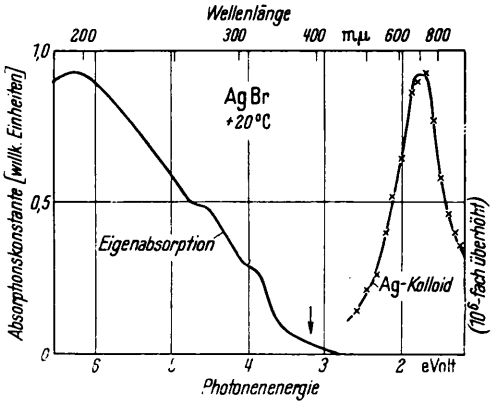


Abb. 4. Absorptionsspektrum von KBr nach photochemischer Zersetzung durch Einstrahlung im Gebiet des Ausläufers der Eigenabsorption (↓). Die Kolloidbande ist um den Faktor 10^6 gegenüber der Eigenabsorption erhöht.

kann nur die vom Ag herrührende Bande beobachten (Abb. 4), die vom Halogen herrührende hingegen fällt in den Bereich der Grundgitterabsorption des AgBr[5].

[3] R. Casler, P. Pringsheim u. Ph. Yuster, J. chem. Physics **18**, 1564 [1950]. H. Dorendorf u. H. Pick, Z. Physik **128**, 166 [1950]; H. Dorendorf, Z. Physik **129**, 317 [1951].

[3a] I. P. Molnar u. C. D. Hartman, Phys. Rev. **79**, 1015 [1950].

[4] H. Weber, erscheint demnächst in der Z. Physik, kurze Mitteilung: Naturwiss. **38**, 140 [1951].

[5] R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606 [1930].

Man hat aber schon bei den ersten Beobachtungen der vom Ag herrührenden Bande feststellen können, daß es sich ähnlich wie beim MgO um Assoziate handelt[6]. AgBr gehört also zu den Substanzen, die bei Bestrahlung bei Zimmertemperatur stabile Reaktionsprodukte liefern. Der Grund der Stabilisierung liegt in diesem Fall vor allem in der Vereinigung der primär entstehenden Reaktionsprodukte zu Assoziaten *.

Die beim AgBr vorliegende Neigung der primären photochemischen Reaktionsprodukte zur Assoziation ist auch für die Überführung des latenten zum sichtbaren photographischen Bild von entscheidender Wichtigkeit[7]. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um die Fortsetzung der optischen Dissoziation im Print-out-Effekt handelt oder um den Beginn der chemischen Entwicklung während der Induktionsperiode. In beiden Fällen werden nämlich Bromionen des Gitters durch Elektronen ersetzt — chemisch gesprochen Silberionen neutralisiert. Die primären photochemischen Reaktionsprodukte wirken dabei als Kondensationskeime, so daß sich Komplexe zunehmender Größe bilden, die dann schließlich in Silberpartikel mit metallischer Bindung übergehen.[8]

Soweit die Beobachtungen an zusatzfreien Kristallen. Es mag verwunderlich erscheinen, daß bereits an unsensibilisiertem AgBr eine Quantenausbeute von fast 1 für den Dissoziationsprozeß gefunden wurde, ein Wert, der durch einen Sensibilisator kaum übertroffen werden kann. Um die Wirksamkeit eines Sensibilisators zu verstehen, muß man sich dazu folgendes klarmachen: In den großen mechanisch deformierten ** Einkristallen, wie sie Hilsch und Pohl[5] benutzten, finden sich die primären Reaktionsprodukte aus relativ großen Kristallbereichen zu größeren Assoziaten zusammen und werden dadurch stabilisiert. In den sehr kleinen Körnern der photographischen Emulsion kann eine solche Stabilisierung nicht eintreten, wenn nur einige wenige Lichtquanten absorbiert worden sind. In diesem Fall muß der Sensibilisator zur Hilfe kommen.

Die Einführung „sensibilisierender" gitterfremder Bausteine kann nämlich erheblich zur Stabilisierung der photochemischen Reaktionsprodukte beitragen.

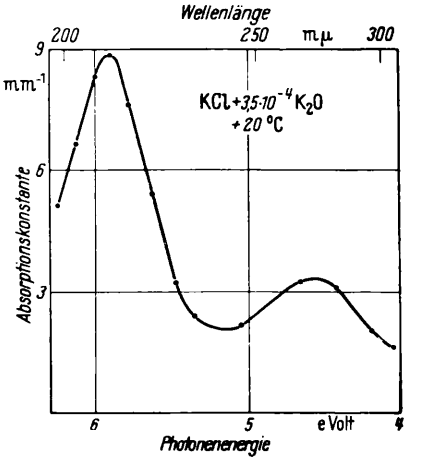


Abb. 5a. Absorptionsspektrum, herrührend von K_2O in KCl. Diese Messung von Rosemarie Hahn.

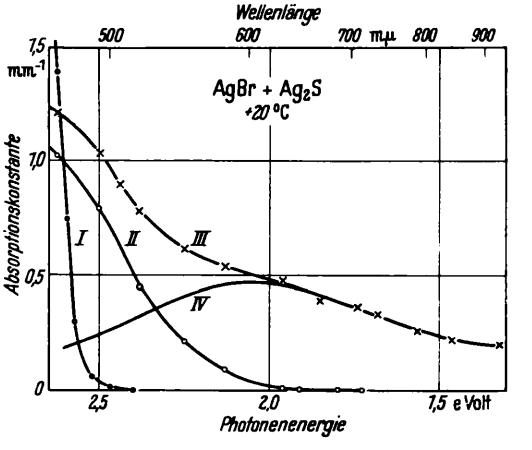


Abb. 5b. Absorptionsspektrum von AgBr mit Ag_2S. I: Langwelliger Ausläufer der Eigenabsorption des reinen AgBr. II: Verlauf der zusätzlichen, vom Ag_2S herrührenden Absorption. III: Verlauf des zusätzlichen Absorptionsspektrums nach Lichtabsorption unterhalb von 500 mμ. IV: Die neu entstandene Kolloidbande, Differenz der Kurven II und III.

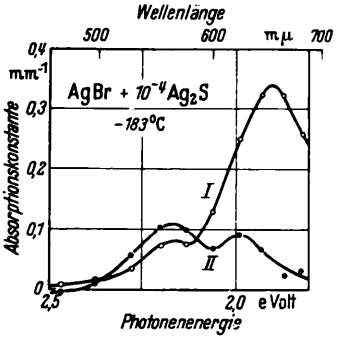


Abb. 6. Photochemische Zersetzung von AgBr + Ag_2S bei —120° C. I: Nach der Lichtabsorption bei 436 mμ. II: Nach vorübergehender Erwärmung auf + 20° C.

[6] R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik 77, 421 [1932]; W. Umrath, Diss. Göttingen 1933.

* An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Verhältnis der Ionenradien in MgO und AgBr das gleiche ist.

[7] H. Pick, Naturwiss., im Druck [1951].

[8] D. W. Pashley, Photographic Sensitivity, Butterworth Scientific Publications Ltd. London 1951, S. 39—45.

** Das Verfahren ist in der gedruckten Dissertation von Umrath[6] beschrieben.

„Sensibilisierend" wirken solche fremden Bausteine, in denen der optische Absorptionsvorgang so verläuft, daß zwar bewegliche Elektronen geliefert, aber keinen zum ungestörten Gitterverband gehörenden Anionen Elektronen weggenommen werden, daß also keine Defektelektronen (Elektronenfehlstellen oder holes) im Gitter entstehen. Als gutes Beispiel derartiger Sensibilisatoren nennen wir für Kaliumchlorid kleine Beimengungen von K_2O, für Silberbromid kleine Beimengungen von Ag_2S. Beide Sensibilisatoren sind im Kristallgitter durch ihr optisches Absorptionsspektrum nachzuweisen. Doch sind auch hier die Verhältnisse in der Modellsubstanz KCl mit K_2O günstiger[9] als beim AgBr mit Ag_2S[10]. Das zeigt die Abb. 5, in der zwar im KCl, aber nicht im AgBr, die Absorption des Zusatzes gut von der Grundgitterabsorption getrennt ist.

Beim AgBr mit Ag_2S deutet man den Verlauf des photochemischen Primärprozesses etwa folgendermaßen: Die vom Sensibilisator absorbierten Lichtquanten liefern bewegliche Elektronen. Es entstehen einwertige Schwefelionen (S^-). Diese spielen nunmehr die Rolle normaler Gitteranionen, es entstehen also keine Defektelektronen. Die Elektronen werden zunächst in einer Bindung festgelegt, die der der F-Zentren in den Alkalihalogeniden zum mindesten ähnlich ist. Diese Bindung hat nur bei kleinen Temperaturen große Lebensdauer. Dann kann man auch das zugehörige Absorptionsspektrum beobachten. Man findet es in Abb. 6 (Stasiw[11]). Bei großen Temperaturen vereinigen sich die „F-Zentren" zu Assoziaten (Kolloiden). Man erhält die schon lange bekannte Bande, die in Abb. 4 reproduziert ist.

Zusammenfassend und rückblickend kann man also sagen: Die Eignung des AgBr als photographische Grundsubstanz verdankt man vor allem der Tatsache, daß die photochemischen Primärprodukte sich leicht zu Assoziaten vereinigen. Die Wirksamkeit des Sensibilisators (Ag_2S) beruht darauf, daß bei der optischen Dissoziation nur eine Sorte beweglicher Partner gebildet wird.

[9] R. Hahn, Diplomarbeit Göttingen, unveröffentlicht. S. Akpinar, Ann. Physik (5) **37**, 429 [1940].
[10] O. Stasiw u. J. Teltow, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1941**, 100.
[11] O. Stasiw, Z. Physik **130**, 39 [1951].

Zwei neue experimentelle Belege für die gemischte Fehlordnung und die Störstellenassoziation in Silberbromid

Von O. Stasiw und J. Teltow

Aus dem Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zweigstelle Dresden

(Z. Naturforschg. **6 a** 363—366 [1951]; eingegangen am 24. April 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Schwärzung von AgBr-Gelatine-Emulsionen, die bei —190° C belichtet wurden, hängt von der Lagerungszeit zwischen Belichtung und Entwicklung und von der Art des Entwicklers ab. AgBr-Kristalle mit Ag_2S-Zusatz, die bei —190° fluoreszieren, zeigen bei bestimmter Wärmevorbehandlung ein Nachleuchten. Beide Effekte werden mit Hilfe des Fehlordnungsmodells gedeutet.

So unzweifelhaft die Gesamtbilanz der photochemischen Zersetzung von Silberbromid seit dem Nachweis der Gültigkeit des Äquivalenzgesetzes durch Eggert und Noddack[1] feststand, soviel Mühe und Scharfsinn war in der Folgezeit aufzuwenden, um die einzelnen Phasen dieses Reaktionsmechanismus in ihrer Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen klar herauszuarbeiten. Entscheidende Fortschritte in der Klärung dieser Fragen verdankt man einerseits den experimentellen Arbeiten der Pohlschen Schule über Alkalihalogenidkristalle, andererseits den neuen Erkenntnissen vom Realbau der Kristalle, insbesondere der durch Frenkel, Schottky und Wagner entwickelten Vorstellung der Fehlordnung, d. h. einer den thermodynamisch-statistischen Gesetzen unterworfenen Fehlbesetzung einzelner Gitterplätze. Denn gerade diese gittereigenen Fehlstellen spielen im Verein mit gitterfremden Bausteinen die maßgebliche

[1] J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik **31**, 922 [1925].

„Sensibilisierend" wirken solche fremden Bausteine, in denen der optische Absorptionsvorgang so verläuft, daß zwar bewegliche Elektronen geliefert, aber keinen zum ungestörten Gitterverband gehörenden Anionen Elektronen weggenommen werden, daß also keine Defektelektronen (Elektronenfehlstellen oder holes) im Gitter entstehen. Als gutes Beispiel derartiger Sensibilisatoren nennen wir für Kaliumchlorid kleine Beimengungen von K_2O, für Silberbromid kleine Beimengungen von Ag_2S. Beide Sensibilisatoren sind im Kristallgitter durch ihr optisches Absorptionsspektrum nachzuweisen. Doch sind auch hier die Verhältnisse in der Modellsubstanz KCl mit K_2O günstiger[9] als beim AgBr mit Ag_2S[10]. Das zeigt die Abb. 5, in der zwar im KCl, aber nicht im AgBr, die Absorption des Zusatzes gut von der Grundgitterabsorption getrennt ist.

Beim AgBr mit Ag_2S deutet man den Verlauf des photochemischen Primärprozesses etwa folgendermaßen: Die vom Sensibilisator absorbierten Lichtquanten liefern bewegliche Elektronen. Es entstehen einwertige Schwefelionen (S^-). Diese spielen nunmehr die Rolle normaler Gitteranionen, es entstehen also keine Defektelektronen. Die Elektronen werden zunächst in einer Bindung festgelegt, die der der F-Zentren in den Alkalihalogeniden zum mindesten ähnlich ist. Diese Bindung hat nur bei kleinen Temperaturen große Lebensdauer. Dann kann man auch das zugehörige Absorptionsspektrum beobachten. Man findet es in Abb. 6 (Stasiw[11]). Bei großen Temperaturen vereinigen sich die „F-Zentren" zu Assoziaten (Kolloiden). Man erhält die schon lange bekannte Bande, die in Abb. 4 reproduziert ist.

Zusammenfassend und rückblickend kann man also sagen: Die Eignung des AgBr als photographische Grundsubstanz verdankt man vor allem der Tatsache, daß die photochemischen Primärprodukte sich leicht zu Assoziaten vereinigen. Die Wirksamkeit des Sensibilisators (Ag_2S) beruht darauf, daß bei der optischen Dissoziation nur eine Sorte beweglicher Partner gebildet wird.

[9] R. Hahn, Diplomarbeit Göttingen, unveröffentlicht. S. Akpinar, Ann. Physik (5) **37**, 429 [1940].
[10] O. Stasiw u. J. Teltow, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1941**, 100.
[11] O. Stasiw, Z. Physik **130**, 39 [1951].

Zwei neue experimentelle Belege für die gemischte Fehlordnung und die Störstellenassoziation in Silberbromid

Von O. Stasiw und J. Teltow

Aus dem Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zweigstelle Dresden

(Z. Naturforschg. **6 a** 363—366 [1951]; eingegangen am 24. April 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Schwärzung von AgBr-Gelatine-Emulsionen, die bei —190° C belichtet wurden, hängt von der Lagerungszeit zwischen Belichtung und Entwicklung und von der Art des Entwicklers ab. AgBr-Kristalle mit Ag_2S-Zusatz, die bei —190° fluoreszieren, zeigen bei bestimmter Wärmevorbehandlung ein Nachleuchten. Beide Effekte werden mit Hilfe des Fehlordnungsmodells gedeutet.

So unzweifelhaft die Gesamtbilanz der photochemischen Zersetzung von Silberbromid seit dem Nachweis der Gültigkeit des Äquivalenzgesetzes durch Eggert und Noddack[1] feststand, soviel Mühe und Scharfsinn war in der Folgezeit aufzuwenden, um die einzelnen Phasen dieses Reaktionsmechanismus in ihrer Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen klar herauszuarbeiten. Entscheidende Fortschritte in der Klärung dieser Fragen verdankt man einerseits den experimentellen Arbeiten der Pohlschen Schule über Alkalihalogenidkristalle, andererseits den neuen Erkenntnissen vom Realbau der Kristalle, insbesondere der durch Frenkel, Schottky und Wagner entwickelten Vorstellung der Fehlordnung, d. h. einer den thermodynamisch-statistischen Gesetzen unterworfenen Fehlbesetzung einzelner Gitterplätze. Denn gerade diese gittereigenen Fehlstellen spielen im Verein mit gitterfremden Bausteinen die maßgebliche

[1] J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik **31**, 922 [1925].

Rolle sowohl bei der Ablösung der Photoelektronen wie auch bei ihrer „Kondensation" mit Silberionen zu einem entwickelungsfähigen Keim im Korn der Emulsion bzw. zu einem etwa 10^7 Atome umfassenden metallischen Ag-Kolloidteilchen beim Print-out-Effekt der Emulsionen oder bei der Verfärbung makroskopischer Kristalle.

Die vorliegende Arbeit will an zwei weiteren Beispielen zeigen, wie es mit Hilfe der Fehlordnungstheorie gelingt, Ordnung in das experimentelle Material zu bringen und es unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu interpretieren. Deshalb gibt § 1 einen ganz knappen Überblick über die nach dem heutigen Stand unserer Kenntnis in Silberbromid vorhandenen Störstellen und ihre Eigenschaften. In §§ 2 und 3 werden dann neue Tieftemperaturbeobachtungen zur photographischen Empfindlichkeit von AgBr-Emulsionen und zur Lumineszenz von Silberbromidkristallen mit As_2S-Zusatz mitgeteilt und mit Hilfe des Fehlordnungsmodells gedeutet.

§ 1: Zur Fehlordnung von AgBr

Zunächst seien die einzelnen Störstellenarten mit einer kurzen Begründung und ihren wichtigsten Eigenschaften aufgezählt. Die Störstellensymbole entsprechen im wesenlichen den Vorschlägen von Schottky. Insbesondere ist mit $^{\cdot}$ bzw. $'$ die Überschußladung der betreffenden Störstelle relativ zum Idealgitter bezeichnet. Es bedeuten: $_{\circ}$ Ion auf Zwischengitterplatz, $_{\square}$ durch Entfernung des betreffenden Ions von seinem Gitterplatz gebildete Leerstelle, G Fremdion auf Gitterplatz, das also ein Ag^+- bzw. Br^--Ion substituiert hat. Nebeneinandergesetzte Störstellensymbole bezeichnen räumlich unmittelbar benachbarte Störstellenaggregate.

$Ag^{\cdot}_{\circ}$ Silberion auf Zwischengitterplatz, und

$Ag'_{\square}$ Silberion-Leerstelle. Beide zusammen bedeuten Frenkelsche Fehlordnung im Kationenteilgitter, die als Anteil einer allgemeineren Gesamtfehlordnung experimentell als gesichert betrachtet werden kann[2]. Konzentration im zusatzfreien AgBr bei 20° C etwa 10^{-6}, relativ große Beweglichkeit (Diffusionskoeffizient bei 20° für $Ag^{\cdot}_{\circ}$ etwa 10^{-5}, für $Ag'_{\square}$ 10^{-6} cm² sec^{-1}).

$Br^{\cdot}_{\square}$ Bromion-Leerstelle. Bedeutet mit $Ag'_{\square}$ zusammen Schottkysche Fehlordnung. Beweglichkeit um etwa 4 Zehnerpotenzen kleiner als bei $Ag'_{\square}$, daher durch Abschrecken Einfrieren höherer Gleichgewichtskonzentrationen möglich. Schon bei Raumtemperatur kann die Einstellung von Gleichgewichten, an denen $Br^{\cdot}_{\square}$ beteiligt ist, infolge Diffusionshemmung Stunden in Anspruch nehmen. Die experimentelle Beobachtung solcher Relaxationseffekte, die im Rahmen der Frenkelschen Fehlordnung nicht gedeutet werden können, bildet das Hauptargument zugunsten einer gemischten Fehlordnung in AgBr[3].

S'_G Schwefelion auf (Bromion-) Gitterplatz. Nächstliegende Annahme für den Einbau des S^{--} in AgBr-Ag_2S-Mischkristallen sowie in mit S-haltiger Gelatine gereiften Emulsionen.

$Ag^{\cdot}_{\circ}$ S'_G und $S'_G\,Br^{\cdot}_{\square}$ assoziierte Störstellen („Komplexe"), zu deren Gunsten (schon infolge elektrostatischer Anziehung) das Gleichgewicht bei 20° C und darunter auf Kosten der freien S'_G verschoben ist[3]. Eine rasche Einstellung dieses Gleichgewichts ist aber nur im Falle der $Ag^{\cdot}_{\circ}\,S'_G$ möglich. Der durch Ag_2S-Zusatz in AgBr bewirkte langwellige Ausläufer der Eigenabsorption[4] wird — wenigstens bei 20° C und darunter — fast ausschließlich den Komplexen $Ag^{\cdot}_{\circ}\,S'_G$ zugeschrieben, da bei diesen Temperaturen freie S'_G praktisch nicht mehr vorhanden sind und da die Absorption der $S'_G\,Br^{\cdot}_{\square}$ vermutlich im Eigenabsorptionsgebiet des AgBr-Gitters liegt[5].

Anschließend formulieren wir plausible Reaktionsgleichungen für den photochemischen Elementarprozeß im Gebiet der Ausläuferabsorption, bei der also ein Elektron vom Komplex emittiert wird:

$$Ag^{\cdot}_{\circ}\,S'_G + h\nu \rightarrow Ag^{\cdot}_{\circ}\,S_G + e' \qquad (1)$$

$$Ag^{\cdot}_{\circ}\,S_G \rightarrow Ag^{\cdot}_{\circ} + S_G \qquad (2)$$

$$S'_G\,Br^{\cdot}_{\square} + e' \rightarrow S'_G\,Br_{\square} \qquad (3)$$

$$S'_G\,Br_{\square} + Ag^{\cdot}_{\circ} \rightarrow Ag^{\cdot}_{\circ}\,S'_G\,Br_{\square}\,. \qquad (4)$$

Gemäß der 2. Gleichung bleibt vom Komplex infolge Wegdiffusion des $Ag^{\cdot}_{\circ}$ nur ein S-Ion mit Elektronendefekt übrig, so daß (infolge Fortfalls der Anziehungskraft des $Ag^{\cdot}_{\circ}$) die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit dem Photoelektron stark herabgesetzt ist. Die Gl. (3) beschreibt den Einfang des Photoelektrons. Das Endprodukt in Gl. (4) ist äquivalent einem an S'_G gebundenen neutralen Silberatom,

[2] J. Teltow, Ann. Physik (6) **5**, 71 [1949].
[3] O. Stasiw, Z. Physik **127**, 522 [1950].
[4] O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik (5) **40**, 181 [1941].
[5] O. Stasiw, Z. Physik **1951**, im Druck.

kann daher als Vorstufe des latenten Bildes aufgefaßt werden. Unterhalb — 120° C versagen Gl. (2) und (4) infolge zu geringer Beweglichkeit des $Ag^{\cdot}_{\ddot{\circ}}$. Rekombinationen sind dann häufig, d. h. die Photochemie tritt zugunsten der Lumineszenz in den Hintergrund, wie experimentell beobachtet.

Ein Absorptionsakt im Grundgitter (Photochemie bzw. Fluoreszenz im Eigenabsorptionsgebiet) kann in seinen Auswirkungen auf die Gl. (2)—(4) zurückgeführt werden, wenn man annimmt, daß die Anregungsenergie strahlungslos auf den $Ag^{\cdot}_{\ddot{\circ}}\,S'_G$-Komplex übertragen wird oder daß dieser das Defektelektron bindet. Doch ist hierbei eine schlechtere Ausbeute zu erwarten, da Photo- und Defektelektron vorher rekombinieren können.

Eine derartige Vorstufe des latenten Bildes ist bei den Alkalihalogeniden schon seit längerer Zeit bekannt[6]: es sind die atomaren Farbzentren, die durch geeignete Wärmebehandlung zu groben, „kolloidalen" Metallpartikeln zusammenflocken. Bei den Silberhalogeniden jedoch wurde ein solches atomares Vorstadium erst kürzlich[5] experimentell greifbar: Bei Belichtung von AgBr-Kristallen mit Ag_2S-Zusatz bei —120° entstehen neue, bisher nicht beobachtete Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet. Sie lassen sich den in (3) und (4) auftretenden Komplexen zuordnen; der Mechanismus der Bildung der einzelnen Banden und ihre Temperaturabhängigkeit sind dann mit den Gln. (3) und (4) vollständig im Einklang.

§ 2: Zur photographischen Empfindlichkeit von AgBr-Emulsionen bei —190°

Handelsübliches Bromsilberpapier (in unserem Falle Mimosa Luxus Bromosa L 301) wird mit der Hg-Linie 436 mμ (Hg-Niederdrucklampe, spektrale Zerlegung) bei gleichbleibender Intensität und Belichtungszeit (etwa $^1/_{10}$ sec) bestrahlt und unter einheitlichen Bedingungen entwickelt.

Die Abhängigkeit der Schwärzung von a) der Temperatur, bei der die Belichtung erfolgte, b) der Lagerungszeit zwischen Belichtung und Entwicklung, c) normaler bzw. Tiefenentwicklung (T.E.) mittels Chromsäurebads und Oxalatentwicklers[7], ist in Tab. 1 wiedergegeben. Quantitave Angaben folgen in späteren Arbeiten, in denen u. a. der Intensitätseinfluß untersucht werden soll.

[6] R. W. Pohl, Physik. Z. **39**, 36 [1938] (zusammenfassender Bericht).

[7] R. Debot, Bull. Soc. Sci. Liège **10**, Nr. 1, 90 [1941]. Vgl. den Bericht von I. M. Keller u. K. Maetzig, Z. wiss. Photogr. **43**, 138 [1948].

Nr.	Temperatur bei der Belichtg.	Entwicklung erfolgt	Schwärzung
1	20°	Sofort	Normal
2	20°	Nach einigen Tagen	Normal, kein Unterschied gegen 1
3	—190°	Sofort	Etwa 5-mal kleiner als bei 1, d. h. gleiche Schwärzung erfordert 5-fache Belichtungszeit
4	—190°	Nach einigen Tagen	Steigt mit der Lagerungszeit an, erreicht nach 7 Tagen die Hälfte des Normalwertes von 1
5	20°	Sofort, T.E.	Sehr gering, etwa $^1/_{20}$ der normalen Schwärzung von 1
6	—190°	Sofort, T.E.	Keine Änderung gegenüber 3
7	—190°	Nach einigen Tagen, T.E.	Sehr gering, wie 5

Tab. 1. Abhängigkeit der Schwärzung von Temperatur, Lagerungszeit und Entwicklung.

Deutung: Es werde angenommen, daß auch im Kristallgitter des Emulsionskorns komplexe Störstellen mit ähnlichen Eigenschaften vorliegen, wie wir sie im AgBr-Kristall mit Ag_2S-Zusatz annehmen, mit Schwefel oder vielleicht auch Sauerstoff als „Komplexbildner"; sie dürften bei der Reifung entstehen.

Infolge der Verschiebung nach kürzeren Wellen, die sowohl Eigenabsorption wie Ausläufer mit abnehmender Temperatur erfahren, wird das 436-mμ-Licht bei Zimmertemperatur hauptsächlich im Grundgitter, bei —190° dagegen zu einem erheblichen Anteil von diesen Störstellen absorbiert.

Bei 20° entstehen demnach primär neben den Photoelektronen Defektelektronen in fast gleicher Anzahl, die die Ausbeute verringern, ausgenommen das Gebiet nahe der Kornoberfläche, wo die Gelatine sie einfangen kann. Nur in diesem Gebiet können daher die Photoelektronen unbehindert nach Gln. (3) und (4) reagieren, daher entsteht bei 20° das latente Bild vorwiegend an der Kornoberfläche (Versuch 5).

Bei —190° dagegen dürfte die „Bromakzeptor-Wirkung" der Gelatine versagen. Daher ist das bei —190° entstandene latente Bild zwar schwächer (Versuch 3), aber homogen im Korn verteilt (Versuch 6); es rührt im wesentlichen nur noch von den Absorptionsakten an den komplexen Störstellen her. Bei Lagerung können die entsprechend Gl. (4) gebildeten Vorkeime an die Oberfläche diffundieren und so eine

Empfindlichkeitssteigerung bewirken (Versuch 4)[8], die sich allerdings nur bei normaler Oberflächenentwicklung und nicht bei Tiefenentwicklung bemerkbar macht (Versuch 7).

§ 3: Lumineszenz von AgBr-Kristallen mit Ag_2S-Zusatz

Aus einer im Gang befindlichen größeren Untersuchung über die Abhängigkeit der AgBr-Lumineszenz von Zusätzen seien nur die folgenden experimentellen Befunde herausgegriffen:

Der hohen photochemischen Empfindlichkeit, die etwa 0,02 Mol.-% Ag_2S in AgBr-Kristallen hervorrufen, entspricht eine intensive gelbe Lumineszenz bei $-190°$. Diese Lumineszenz hängt jedoch entscheidend von der Wärmevorbehandlung ab. Werden nämlich die Kristalle nach Temperung bei $+380°$ von dieser Temperatur unmittelbar auf $-190°$ abgeschreckt, so fluoreszieren sie intensiv ohne eine Spur von Nachleuchten. Schreckt man dagegen in 2 Stufen ab, mit einer eingeschalteten Lagerungszeit bei Zimmertemperatur, so zeigt sich neben der gelben Fluoreszenz ein deutliches Nachleuchten, das sowohl durch Rotlicht wie durch Erwärmung ausgeleuchtet werden kann. Die Helligkeit des Nachleuchtens nimmt mit der Lagerungsdauer von einigen Minuten bis zu einigen Stunden zu, danach infolge Entmischungserscheinungen[9] wieder ab.

Deutung: Aus den in § 1 erwähnten Beweglichkeiten der Störstellen geht hervor, daß die $S'_G Br^{\cdot}_{\square}$-Komplexe zu ihrer Bildung bei Zimmertemperatur eine Zeitdauer von Minuten bis Stunden benötigen. Sie sind daher in den gelagerten Kristallen vorhanden, fehlen jedoch in den von $380°$ auf $-190°$ abgeschreckten. Nimmt man an, daß diese Komplexe entsprechend Gl. (3) als Speicher (Haftstellen) für die Photoelektronen wirken, so ist damit erklärt, warum nur gelagerte Kristalle phosphoreszieren. Zugleich ergibt sich die Folgerung, daß die auch in den ungelagerten Kristallen noch vorhandenen Störstellen, insbesondere $Br^{\cdot}_{\square}$ und $Ag^{\cdot}_{\circ} S'_G$, nicht Photoelektronen einzufangen und zu binden vermögen.

[8] Zur erleichterten Diffusion assoziierter Störstellen vgl. auch: E. Schöne, O. Stasiw u. J. Teltow, Z. physik. Chem. **197**, 145 [1951].

[9] J. Teltow, Z. physik. Chem., Abt. (B) **195**, 213 [1950].

Spectral Sensitivity and Chemical Sensitization of Photographic Emulsions

By Martin Biltz

Communication No. 1395 from the Kodak Research Laboratories, Rochester, New York, USA.

(Z. Naturforschg. **6 a**, 366—368 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

To Professor John Eggert for his 60th birthday

The article describes some earlier results and a few recent ones of experiments on the spectral sensitivity of photographic emulsions and considers the consequences of these results, especially with regard to the action of chemical sensitizers.

On April 4, 1938, J. Eggert gave a lecture before the Faraday Society in Bristol on „The Spectral Sensitivity of Photographic Layers“[1]. This lecture was based on experiments carried out in the „Wissenschaftliches Zentral-Laboratorium der Photographischen Abteilung der I.G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa)“ of which he was director at that time. The first part of that paper is entitled „The Spectral Sensitivity of Unsensitized Layers“, a heading which might be considered to be rather strange, even contradictory. How can something which is not sensitized be sensitive? However, apparently everyone in the audience was well versed in photographic science, and therefore, no one had any doubt as to the subject which Professor Eggert was treating. He wished to exclude photographic emulsions containing organic dyes which absorb light outside the absorption region of the silver halides, and extend the spectral sensitivity of the emulsions to longer wave lengths. He did not exclude chemically sensitized emulsions, i.e., emulsions the sensitivity of which is increased by substances which do not appreciably increase their

[1] J. Eggert and M. Biltz, Trans. Faraday Soc. **34**, 892 [1938]; Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 23 [1939]; Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **39**, 140 [1940].

Empfindlichkeitssteigerung bewirken (Versuch 4)[8], die sich allerdings nur bei normaler Oberflächenentwicklung und nicht bei Tiefenentwicklung bemerkbar macht (Versuch 7).

§ 3: Lumineszenz von AgBr-Kristallen mit Ag_2S-Zusatz

Aus einer im Gang befindlichen größeren Untersuchung über die Abhängigkeit der AgBr-Lumineszenz von Zusätzen seien nur die folgenden experimentellen Befunde herausgegriffen:

Der hohen photochemischen Empfindlichkeit, die etwa 0,02 Mol.-% Ag_2S in AgBr-Kristallen hervorrufen, entspricht eine intensive gelbe Lumineszenz bei $-190°$. Diese Lumineszenz hängt jedoch entscheidend von der Wärmevorbehandlung ab. Werden nämlich die Kristalle nach Temperung bei $+380°$ von dieser Temperatur unmittelbar auf $-190°$ abgeschreckt, so fluoreszieren sie intensiv ohne eine Spur von Nachleuchten. Schreckt man dagegen in 2 Stufen ab, mit einer eingeschalteten Lagerungszeit bei Zimmertemperatur, so zeigt sich neben der gelben Fluoreszenz ein deutliches Nachleuchten, das sowohl durch Rotlicht wie durch Erwärmung ausgeleuchtet werden kann. Die Helligkeit des Nachleuchtens nimmt mit der Lagerungsdauer von einigen Minuten bis zu einigen Stunden zu, danach infolge Entmischungserscheinungen[9] wieder ab.

Deutung: Aus den in § 1 erwähnten Beweglichkeiten der Störstellen geht hervor, daß die $S'_G Br^{\cdot}_{\square}$-Komplexe zu ihrer Bildung bei Zimmertemperatur eine Zeitdauer von Minuten bis Stunden benötigen. Sie sind daher in den gelagerten Kristallen vorhanden, fehlen jedoch in den von $380°$ auf $-190°$ abgeschreckten. Nimmt man an, daß diese Komplexe entsprechend Gl. (3) als Speicher (Haftstellen) für die Photoelektronen wirken, so ist damit erklärt, warum nur gelagerte Kristalle phosphoreszieren. Zugleich ergibt sich die Folgerung, daß die auch in den ungelagerten Kristallen noch vorhandenen Störstellen, insbesondere $Br^{\cdot}_{\square}$ und $Ag^{\cdot}_{\circ} S'_G$, nicht Photoelektronen einzufangen und zu binden vermögen.

[8] Zur erleichterten Diffusion assoziierter Störstellen vgl. auch: E. Schöne, O. Stasiw u. J. Teltow, Z. physik. Chem. **197**, 145 [1951].

[9] J. Teltow, Z. physik. Chem., Abt. (B) **195**, 213 [1950].

Spectral Sensitivity and Chemical Sensitization of Photographic Emulsions

By Martin Biltz

Communication No. 1395 from the Kodak Research Laboratories, Rochester, New York, USA.

(Z. Naturforschg. **6 a**, 366—368 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

To Professor John Eggert for his 60th birthday

The article describes some earlier results and a few recent ones of experiments on the spectral sensitivity of photographic emulsions and considers the consequences of these results, especially with regard to the action of chemical sensitizers.

On April 4, 1938, J. Eggert gave a lecture before the Faraday Society in Bristol on „The Spectral Sensitivity of Photographic Layers"[1]. This lecture was based on experiments carried out in the „Wissenschaftliches Zentral-Laboratorium der Photographischen Abteilung der I.G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa)" of which he was director at that time. The first part of that paper is entitled „The Spectral Sensitivity of Unsensitized Layers", a heading which might be considered to be rather strange, even contradictory. How can something which is not sensitized be sensitive? However, apparently everyone in the audience was well versed in photographic science, and therefore, no one had any doubt as to the subject which Professor Eggert was treating. He wished to exclude photographic emulsions containing organic dyes which absorb light outside the absorption region of the silver halides, and extend the spectral sensitivity of the emulsions to longer wave lengths. He did not exclude chemically sensitized emulsions, i.e., emulsions the sensitivity of which is increased by substances which do not appreciably increase their

[1] J. Eggert and M. Biltz, Trans. Faraday Soc. **34**, 892 [1938]; Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 23 [1939]; Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **39**, 140 [1940].

light absorption. Peculiar as it might seem, however, only the action of chemical sensitizers as optical sensitizers was treated in the first part of his paper; namely, the unexpectedly high sensitivity of unsensitized emulsions in the wave-length region where the light absorption of silver bromide is very low. In spite of its brevity, it is only three printed pages, the part of the lecture devoted to this subject stimulated further investigations which are described in three subsequent papers (Part II[2], III[3], and IV[4]) from the Agfa Laboratory. Although all of these papers deal with unsensitized photographic emulsions, two of them (Parts II and III) bear the general title of the Faraday lecture, whilst the title of the last one (Part IV) indicates that the range of investigation is restricted to unsensitized emulsions. The findings of the original paper[1] which provoked further interest in the subject was an unexpected break in the spectral-sensitivity curve at a wave length which, for pure silver bromide emulsions, is in the neighborhood of 490 mμ. A curve showing this break is given as curve a in Fig. 1. It was suspected that this break was due to substances in the emulsion other than silver halides*, and the subsequent papers deal with methods of suppressing and enhancing this additional sensitivity as a means of studying the nature of these ingredients. Strong evidence was obtained that they are identical with, or at least closely related to, chemical sensitizers contained in photographic emulsions for increasing their total sensitivity. An especially great enhancement of the sensitivity beyond 490 mμ was obtained in emulsions containing colloidal silver in close contact with the silver bromide grains[4].

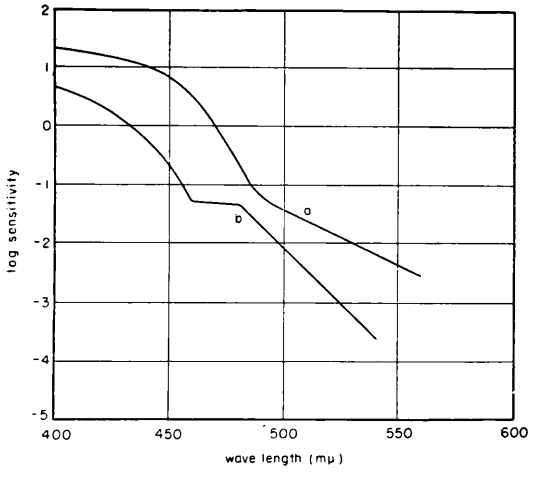


Fig. 1. Spectral sensitivity of a photographic silver bromide emulsion: curve a = at room temperature; curve b = at -195° C.

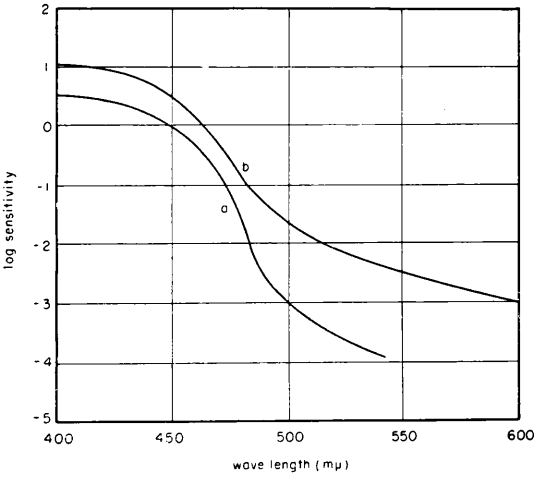


Fig. 2. Spectral sensitivity of photographic silver bromide emulsions at room temperature: curve a = untreated; curve b = treated with silver nitrate.

A similar preferential enhancement of the sensitivity beyond the break, although to a lesser degree, was recently obtained on a silver bromide emulsion which had been treated with silver nitrate as follows: bathing for one minute in $N/10$ solution of silver nitrate, washing in distilled water for 10 min., and drying in a stream of air. Emulsions so treated tend to give excessive fog when developed. This fog can be considerably reduced if the emulsion, prior to development, is bathed in $N/10$ solution of potassium bromide for one minute, and then dried. The results shown in Fig. 2 are in agreement with more qualitative results of previous authors[5–8].

[2] J. Eggert and F. G. Kleinschrod, Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 37 [1939]; Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **39**, 155 [1940].

[3] J. Eggert and F. G. Kleinschrod, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **39**, 165 [1940].

[4] H. Arens, J. Eggert and F. G. Kleinschrod, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. **42**, 33 [1943].

* In the literature, these substances have frequently been called „impurities". This designation is avoided here because they are far from harmful to the emulsion but, on the contrary, are usually beneficial to it.

[5] K. Fajans, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **28**, 499 [1921].

[6] H. Fromherz, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 324 [1928].

[7] H. Fromherz and G. Karagunis, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 346 [1928].

[8] K. Fajans, „Radioelements and Isotopes; Chemical Forces and Optical Properties of Substances," McGraw-Hill Book Co., New York, 1931.

It was the writer's good fortune to be able to combine the experience which he gained during his connection with the work on unsensitized emulsions with experience obtained in the Kodak Research Laboratories on low-temperature sensitivity of photographic emulsions[9–12]. This fact made it comparatively easy to study the change in the spectral sensitivity of such emulsions when the temperature is lowered from room temperature to that of liquid nitrogen (—195° C). Curves showing this change[13] are given in Fig. 1. For a better evaluation of the results of these experiments, the spectral light absorption of the same photographic emulsion was measured at room temperature and at low temperature (—140° C). Tribute is again due Eggert, whose paper[14] was of considerable help in designing the measuring instrument employed. Absorption curves are given in Fig. 3, in which earlier measurements[13] on a pure silver bromide emulsion (solid curves) are supplemented by recent measurements on an emulsion containing 6 moles per cent silver iodide.

We shall now consider the results of these two types of measurements and the conclusions drawn from them. In the first place, it is observed that, in the region of short wave lengths, the low-temperature sensitivity curve is turning downward more rapidly towards longer wave lengths than the room-temperature curve. For example, in Fig. 1, the ratio of the sensitivities at —195 and + 25° C is 0,2 at 400 mμ and 0,01 at 460 mμ. It is very probable that this sensitivity change can be ascribed not to an actual decrease in the sensitivity of the silver bromide, but to a decrease in its light absorption on lowering the temperature. The amount of this decrease becomes greater towards longer wave lengths. This fact explains why the drop in sensitivity on lowering the temperature also increases. It might be added here that the growth of the ratio between room-temperature and low-temperature absorption with increasing wave length is somewhat obscured by experimental difficulties which tend to increase the absorption values measured on photographic emulsions in the region of low absorption. Measurements on large silver bromide crystals indicate that the ratio continues to increase towards longer wave lengths.

The conclusion at which we arrive regarding the low-temperature sensitivity in the region of short wave lengths is analogous to that drawn earlier[1,3] about the shape of the spectral-sensitivity curve at room temperature. Here also proportionality between spectral sensitivity and silver bromide absorption was deduced.

All the emulsions for which the spectral sensitivity at room and liquid-nitrogen temperature has been measured have in common the fact that the efficiency of the foreign substances as optical sensitizers is preserved at —195° C to a considerable degree.

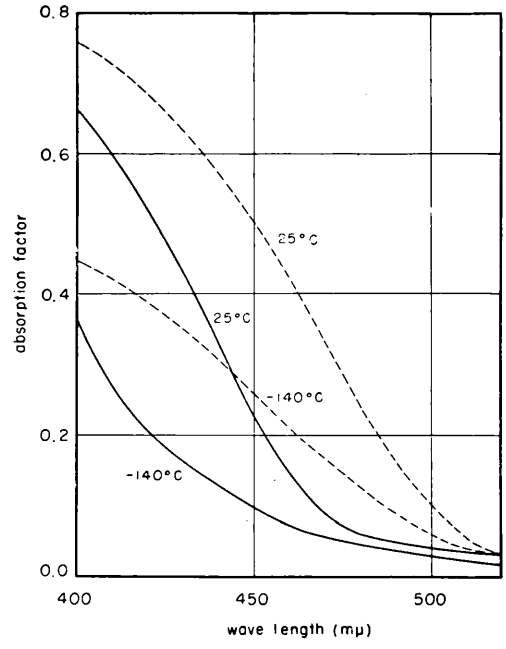


Fig. 3. Spectral light absorption of photographic emulsions at room temperature and at —140° C: Solid curves = silver bromide emulsion; dotted curves = silver bromide emulsion containing 6 moles per cent silver iodide.

Because of the lowered sensitivity arising from the lowered absorption of silver bromide at —195° C, the foreign substances begin to have an influence on the shape of the spectral-sensitivity curve at a wave length as short as 460 mμ (Fig. 1). The separation between curves a and b grows narrower between 460 and 480 mμ. At still longer wave lengths, the sensitizing efficiency decreases, a fact which may be due either to a real loss in efficiency or to decreased light absorption of the foreign substances.

[9] S. E. Sheppard, E. P. Wightman and R. F. Quirk, J. physic. Chem. **38**, 817 [1934].
[10] J. H. Webb, J. opt. Soc. America **25**, 4 [1935].
[11] C. H. Evans and E. Hirschlaff, J. opt. Soc. America **29**, 164 [1939].
[12] C. H. Evans, J. opt. Soc. America **32**, 214 [1942].
[13] M. Biltz, J. opt. Soc. America **39**, 994 [1949].
[14] J. Eggert and W. Neddack, Z. Physik **31**, 922 [1925].

The chemical sensitizers contained in commercial emulsions are not, of course, primarily of practical importance because they selectively enhance the sensitivity at wave lengths beyond 490 mμ but, as has been mentioned earlier, because they increase their total sensitivity. This enhancement of the total sensitivity is effected not by increasing the light

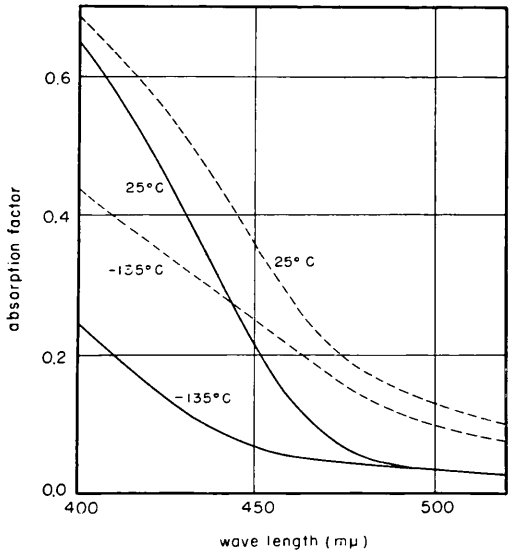


Fig. 4. Spectral light absorption of photographic silver bromide emulsions at room temperature and at —135° C: Solid curves = untreated; dotted curves = treated with silver nitrate.

absorption, as is the case with optical sensitizers, but presumably by changing the structure of the silver bromide grain in the photographic emulsion. As to the nature of this change, several hypotheses have been brought forward[15—19]. Apparently, various kinds of foreign substances are capable of effecting such a change.

Because of the small amount of chemical sensitizers usually contained in photographic emulsions, their existence has, so far, not been established by absorption measurements, although they are easily found by that method in larger crystals[15, 17]. However, in the case of the afore-mentioned sensitization by silver nitrate (Fig. 2), the sensitization was accompanied by an increased optical absorption. The result of a measurement is given in Fig. 4. It is worth noting that both the additional light absorption and the additional sensitivity were removed to a considerable degree, although not completely, when the emulsion after the silver nitrate bath and wash, but prior to exposure, was bathed for one minute in $N/10$ potassium bromide solution, washed in distilled water for 10 min., and dried. This behavior was taken as proof that the increase in absorption and speed was not due to silver formed during the bathing process because silver would not be dissolved by the potassium bromide. The objection that silver could be carried away, together with a solution of silver bromide in potassium bromide formed during the treatment, was disproved by showing that $N/100$ potassium bromide has the same effect, although the solubility of silver bromide in such a solution is lower than that in pure water[20]. Apparently, just as in the case of the conventional chemical sensitization, a change in the structure of the grains is responsible for the increase in sensitivity.

It might be hoped that further investigation in the field briefly outlined in the foregoing paragraphs, especially experiments with emulsions prepared by various methods of chemical sensitization, will give further insight into the mechanism of the photographic process.

[15] O. Stasiw and J. Teltow, Ann. Physik (5) **40**, 181 [1941]; (6) **1**, 261 [1947].
[16] J. W. Mitchell, Philos. Mag. (7) **40**, 249, 667 [1949].
[17] O. Stasiw, Z. Physik **127**, 522 [1950].
[18] W. A. Weyl and T. Forland, „Crystal Chemistry and Optical Properties of Defect Structures", ONR Technical Report No. 2 (Pennsylvania State College, School of Mineral Industries, March, 1949), 99 pp.
[19] W. A. Weyl and D. P. Enright, J. opt. Soc. America **39**, 889 [1949].
[20] A. Moyse, A. Ballard and S. E. Sheppard, of the Kodak Research Laboratories, unpublished work.

Sur la nature des centres de sensibilité des emulsions photographiques

Par A. HAUTOT et H. SAUVENIER
Laboratoire de Physique Générale de l'Université de Liège

(Z. Naturforschg. 6 a, 370—371 [1951]; eingegangen am 19. April 1951)

A Monsieur J. Eggert pour son 60ième anniversaire

On avance que les centres de sensibilité dans les émulsions aux halogénures d'argent sont essentiellement des accidents de cristallisation superficiels ou internes. Ces centres sont créés en cours de maturation physique, la maturation chimique ayant pour rôle principal d'activer la formation des germes d'image latente dans ces centres. On donne deux séries de résultats expérimentaux qui paraissent s'accorder avec ce point de vue.

1.

On considère généralement que l'existence des centres de sensibilité dans les grains de bromure d'argent de l'émulsion photographique est liée à l'action exercée sur les grains par les composés sulfurés de la gélatine et, en conséquence, que la plupart de ces centres sont constitués lors de la maturation chimique. Cependant, plus récemment, un autre point de vue s'est fait jour dans lequel le rôle de la maturation chimique serait plutôt d'activer les centres de sensibilité; dans ce cas, ceux-ci seraient déjà présents à la fin de la maturation physique.

2.

Afin de vérifier ce point important, on a étudié l'effet de la maturation chimique sur des émulsions préparées spécialement. Il s'agit d'émulsions ammoniacales préparées avec la même gélatine et en présence d'un excès de KBr de 10%, dans des conditions variées de précipitation et de maturation physique. Sur le graphique inférieur de la figure 1, on a classé les 16 émulsions étudiées par ordre de sensibilité croissante; la sensibilité est mesurée par l'inertie. Aucune des émulsions auxquelles se rapporte le graphique inférieur n' subi la maturation chimique.

Le graphique supérieur concerne les mêmes émulsions ayant subi la maturation chimique optimum (= arrêtée à l'apparition du voile) à l'aide d'une même gélatine.

Le graphique intermédiaire se rapporte aux mêmes émulsions ayant subi une maturation chimique de durée égale au tiers de la durée optimum.

On constate que la maturation chimique multiplie la sensibilité par un facteur qui ne diffère pas fortement d'une émulsion à l'autre. En désignant par S_0 la sensibilité de l'émulsion non mûrie chimiquement et par S_1 celle de l'émulsion mûrie chimiquement, et en calculant le rapport S_1/S_0 pour 15 émulsions (la 1ère émulsion à grain très fin est difficilement reproductible et n'a pas été incluse dans le calcul), on trouve, comme valeur moyenne,

$$\frac{S_1}{S_0} = 2.21 \pm 0.46$$

pour les émulsions ayant subi la maturation chimique optimum; et

$$\frac{S_1}{S_0} = 1.44 \pm 0.21$$

pour celles qui ont subi la maturation chimique partielle. Ces nombres, qui diffèrent certainement pour d'autres classes d'émulsions, montrent que la matu-

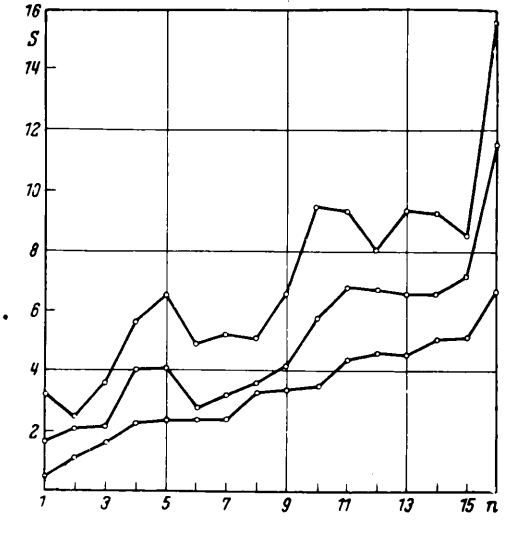


Fig. 1. Variation de la sensibilité de diverses émulsions ammoniacales avec la durée de la maturation chimique.

ration chimique sensibilise à peu près de la même manière des émulsions de sensibilités initiales diverses; on peut donc conclure que la maturation rend les centres de sensibilité plus opérants mais qu'elle ne les crée pas.

D'autres expériences conduisent à la même conclusion. Lorsqu'on irradie une émulsion de manière à produire une image solarisée, chaque grain contient de 10^4 à 10^7 atomes d'argent, selon qu'on arrête l'exposition au début de la solarisation ou du second renversement; avec une telle exposition, la plupart des centres de sensibilité contiennent un germe d'image (ou en ont contenu un avant de solariser). Quel que soit le mécanisme de la solarisation (rehalogénation ou défaut catalytique des germes), son importance dépend étroitement du nombre de germes superficiels par grain, donc aussi du nombre de centres de sensibilité superficiels. La comparaison de l'importance de la solarisation avant et après la maturation chimique permet donc de juger si le nombre moyen de centres de sensibilité superficiels par grain a été modifié par la maturation chimique. Des expériences faites sur ce sujet par Sauvenier[1] révèlent bien de légères différences dans l'importance de la solarisation avant et après la maturation chimique mais permettent cependant d'affirmer que le caractère solarisable ou non solarisable d'une émulsion est fixé, pour une part considérable, à la fin de la maturation physique. Le tableau suivant valide cette conclusion: dans la ligne supérieure figure le rapport de solarisation $\frac{J-\delta}{J}$ pour l'émulsion non mûrie chimiquement et dans la ligne inférieure, le même rapport pour l'émulsion ayant subi la maturation optimum; le tableau concerne 15 émulsions ammoniacales différentes au bromure d'argent; J réprésente la densité maximum (au début de la solarisation) et δ la densité minimum au seuil du second renversement[2].

$\frac{0{,}16_5}{0{,}10}$	$\frac{0{,}30}{0{,}42}$	$\frac{0{,}75}{0{,}92}$	$\frac{0{,}88_5}{0{,}87}$	$\frac{0{,}44}{0{,}42}$	$\frac{0{,}54}{0{,}53}$	$\frac{0{,}63}{0{,}63}$	$\frac{0{,}72}{0{,}73}$
$\frac{0{,}75}{0{,}79_5}$	$\frac{0{,}79_5}{0{,}75}$	$\frac{0{,}84}{0{,}85}$	$\frac{0{,}84}{0{,}76}$	$\frac{0{,}58}{0{,}62}$	$\frac{0{,}78}{0{,}82}$	$\frac{0{,}87}{0{,}90}$	

[1] H. Sauvenier, Sci. Ind. photogr. **19**, 13 [1948].

[2] Le rapport $\frac{J-\delta}{J}$ a été proposé pour mesurer l'importance de la solarisation (cf. A. Hautot et H. Sauvenier, Sci. Ind. photogr. **19**, 281 [1948].

Il paraît donc prouvé que l'importance de la solarisation ne dépend que très peu de la maturation chimique et, par conséquent, que la plupart des centres de sensibilité sont présents dans les grains à la fin de la maturation physique.

4.

Ces faits remettent en cause la nature même des centres de sensibilité. Ceux-ci, étant présents à la fin de la maturation physique, doivent être constitués principalement, et peut-être exclusivement, par des accidents cristallographiques superficiels, tels que des pointes, des arêtes ou des trous à la surface des grains. De tels accidents géométriques peuvent exister aussi dans l'intérieur des grains, sous la forme de failles, de glissements, de tensions ou de surfaces de séparation entre les divers microcristaux dont un grain peut être constitué: ce dernier type de centre de sensibilité interne doit être particulièrement fréquent dans les gros grains formés par le processus de coalescence.

Assurément, la maturation physique s'accompagne déjà d'une certaine maturation chimique puisque la gélatine employée lors de la maturation physique est déjà généralement d'un type quelque peu actif. Cependant, vu la croissance relativement rapide des grains (en moyenne, un plan réticulaire est édifié en 1 seconde dans les conditions usuelles de maturation physique), la maturation chimique qui accompagne inévitablement la maturation physique a une durée relativement courte puisqu'elle affecte seulement les couches superficielles des grains et que, après plusieurs secondes, celles-ci sont devenues internes. On ne pourrait donc guère attribuer à cette maturation chimique relativement très courte la création des centres de sensibilité. Il est donc plausible d'admettre que c'est la croissance irrégulière des grains dans la solution qui détermine principalement l'existence des centres des sensibilité.

L'accroissement ultérieur de la sensibilité des grains sous l'effet de la maturation chimique peut lui-même être attribué à *deux causes*; la formation dans les centres de sensibilité préexistants d'agrégats formés d'électrons et d'ions interstitiels Ag^+, un tel agrégat jouant le rôle de sousgerme au moment de l'exposition lumineuse (hypothèse de Mitchell) et l'accroissement du nombre ou de la mobilité des particules du réseau (défauts de Schottky ou de Frenkel) dont le transfert dans les centres de sensibilité concourt à former les germes d'image latente.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der physikalischen Reifung von chlorsilberarmen photographischen Emulsionen

Von Hans Ammann-Brass

Aus dem Laboratorium für Photographisch-Chemische Industrie, Freiburg (Schweiz)

(Z. Naturforschg. **6a**, 372—374 [1951]; eingegangen am 1. Mai 1951)

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. John Eggert zur Vollendung seines 60. Lebensjahres in Verehrung und Freundschaft gewidmet

Während der physikalischen Reifung einer photographischen Halogensilbergelatine-Emulsion findet eine Teilchenvergrößerung statt, welche sich durch Zunahme der Trübung zu erkennen gibt. Der Verlauf der Reifung hängt u. a. von Gelatine-*Charakter* und -*Konzentration* ab.

Die auffallende Beschleunigung der Trübungszunahme, die in AgCl-Emulsionen mit hohem Gehalt an aktiver Gelatine beobachtet wird, hat dazu geführt, zwei Arten der physikalischen Reifung anzunehmen, nämlich

1. die reine Ostwald-Reifung, und
2. die Teilchenvergrößerung infolge von Koagulation.

Die sich tatsächlich bei der Reifung abspielenden Vorgänge wurden mit Hilfe des Elektronenmikroskopes untersucht. Die Ergebnisse haben die Annahme bestätigt.

Es konnte für den einfacheren Fall der Ostwald-Reifung eine lineare Beziehung zwischen Trübung und mittlerer Korngröße nachgewiesen werden.

Setzt man eine photographische Emulsion nach beendetem Einlauf der Silbernitratlösung in die Halogenidgelatinelösung einer Wärmebehandlung aus, so kann infolge Teilchenvergrößerung des Halogensilbers in Gegenwart der anwesenden Salze (überschüssiges Halogenid, Nitrat, evtl. neben Ammoniak) eine zunehmende Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Der sich dabei abspielende Prozeß des Kornwachstums wird als *physikalische* Reifung bezeichnet. Ihr Fortschreiten läßt sich mit Hilfe der Trübungsmessung verfolgen.

Der Verlauf der physikalischen Reifung hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem von Gelatine-*Charakter* und -*Konzentration*. Der Einfluß der Gelatine tritt bei Chlorsilber-Emulsionen, vor allem bei silbersalz*armen*, besonders markant in Erscheinung. Aus diesem Grunde eignen sich solche Systeme vorzüglich zur Charakterisierung photographischer Gelatine. Zur Unterscheidung von aktiven und inaktiven Sorten können nach einer vom Verfasser an anderer Stelle gegebenen Vorschrift[1] zwei oder mehr relativ chlorsilberarme Prüfemulsionen angesetzt werden, die mit Ausnahme der Gelatinekonzentration in allen Einzelheiten der Ausführung exakt übereinstimmen. Während der Reifung bei 77° C werden den Emulsionen in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen und deren Trübung nach geeigneter Verdünnung im Nephelometer bestimmt.

Als Gelatine möge beispielsweise ein hochaktiver Typ (Nr. 4199) der Gelatinefabrik Winterthur verwendet werden, ihre Konzentration während der Fällung und der nachfolgenden Reifung betrage im einen Falle (A) 0,5%, im anderen Falle (B) dagegen 7,0%. Abb. 1 gibt die Resultate der Trübungsmessungen wieder.

Wird die hochaktive Gelatine Nr. 4199 durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd ihrer aktivierenden Begleitsubstanzen beraubt, so nimmt sie den Charakter einer *völlig inerten* Gelatine an. Wiederholt man mit dieser die oben beschriebenen Emulsionsversuche, so gelangt man zu Abb. 2, die ein völlig verändertes Kurvenbild liefert.

Die Abbildungen kennzeichnen zwei extreme Typen photographischer Gelatinen: Abb. 1 den hochaktiven, Abb. 2 den inaktiven (inerten) Typ.

Das Überschneiden der Kurven A und B in Abb. 1 beweist, daß in dem gewählten Beispiel die Reifung bei der höheren Gelatinekonzentration rascher verläuft als bei der geringeren. Wie aus umfangreichen Untersuchungen mit Sicherheit hervorgeht, begegnet man diesem überraschenden Effekt ausschließlich bei der Prüfung *aktiver* Gelatinen. Die Erscheinung wurde vom Verfasser in folgender Weise zu deuten

[1] H. Ammann-Brass, Kolloid-Z. **110**, 115 [1948].

versucht[2]: Bei inaktiven sowie bei sehr kleinen Konzentrationen aktiver Gelatinen findet eine reine Ostwald-Reifung statt, welche zu Trübungskurven von der Gestalt C oder D in Abb. 2 führt. Da-

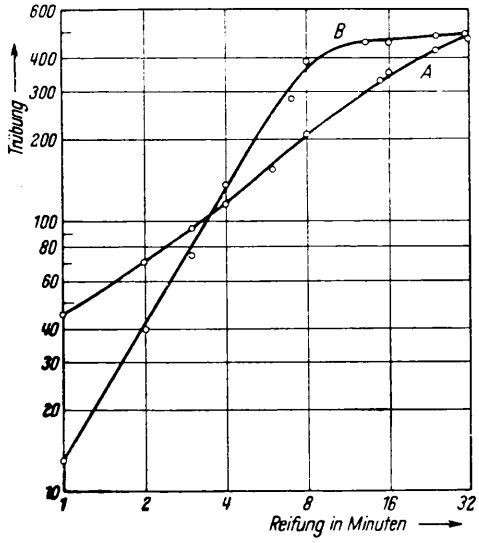


Abb. 1. Abhängigkeit der Trübung von der Reifungsdauer. Hochaktive Gelatine W 4199. Gelatinekonzentration A: 0,5%, B: 7,0%.

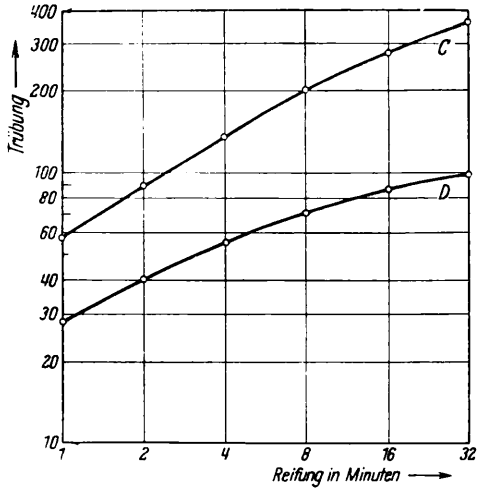


Abb. 2. Abhängigkeit der Trübung von der Reifungsdauer. Gelatine W 4199 inertisiert durch Behandlung mit H_2O_2. Gelatinekonzentration C: 0,5%, D: 7,0%.

gegen verursacht höherer Gehalt an aktiver Gelatine während der Reifung eine *Koagulation* des Chlorsilbers, als deren Folge in extremen Fällen Trübungskurven der Form B in Abb. 1 resultieren.

[2] H. Ammann-Brass, Kolloid-Z. **110**, 174 [1948].

Der beschriebene Effekt steht einerseits in Widerspruch mit der weitverbreiteten Auffassung unter Emulsionsfachleuten, wonach ein hoher Gelatinegehalt stets die Feinkörnigkeit der Emulsion begünstige und zur Herabsetzung der Reifungsgeschwindigkeit führe. Andererseits deckt er sich mit v. Weimarns These[3], nach welcher in hochdispersen Systemen durch gegenseitiges Berühren und Zusammenhaften der kleinen Teilchen eine Beschleunigung des Kristallwachstums eintritt.

Die Annahme einer Koagulation bei der vorliegenden Chlorsilberprüfemulsion stützt sich auf zahlreiche Beobachtungen, auf welche an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann. Es schien wünschenswert, die wahren Verhältnisse durch eine elektronenmikroskopische Untersuchung klarzustellen.

Das Zustandekommen dieses Vorhabens ist der Mitarbeit von Herrn Dr. H. Studer, Leiter des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie im Chemischen Institut der Universität Bern, zu verdanken, der die Herstellung der Präparate sowie die Ausführung der photographischen Aufnahmen bereitwilligst übernommen und damit an der Lösung der gestellten Aufgabe wesentlichen Anteil hat.

Experimentelles

Als Grundlage der Untersuchung dienten die Beispiele, deren Trübungsverlauf aus Abb. 1 bekannt ist.

Um bei der Herstellung der Präparate nicht etwaige Sekundäreffekte im einen oder anderen der Fälle zu begünstigen, wurde der Gelatinegehalt der Prüfemulsionen nach Entnahme der Proben auf denselben Wert gebracht. Durch diese Maßnahme war eine exakte Übereinstimmung der Konzentrationsverhältnisse sichergestellt. Der damit verbundene Nachteil einer erhöhten Unschärfe bei der Aufnahme wurde bewußt in Kauf genommen. Vor dem Aufbringen auf den Objektträger erfuhr die Emulsion — je nach Dispersitätsgrad des Chlorsilbers — eine Verdünnung auf das 20- bis 60-fache. Nach dem Eintrocknen wurde die Emulsion durch wiederholtes Auftupfen von destilliertem Wasser und nachfolgendes Absaugen mit Filtrierpapier von den überschüssigen Salzen befreit. Die Aufnahmen in 3—10000-facher Vergrößerung erfolgten mit dem Elektronenmikroskop von Trüb & Täuber auf dem feinkörnigen Reproline-Film FCK der Firma Typon.

Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung

Die auf den Mikrophotographien abgebildeten Clorsilber-Kristalle weisen durchwegs eine merkliche Zersetzung durch Elektronenbestrahlung auf, wie sie v. Ardenne beschrieb[4].

[3] P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. Verlag Steinkopff, 1911, S. 27.

[4] M. v. Ardenne, Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. **2**, 14 [1940].

A. Gelatinekonzentration 0,5% (Abb. 3)*

Die Aufnahmen der Emulsionsproben zeigen mit zunehmender Reifungszeit (1—32 Min.) ein gleichmäßiges Anwachsen der Chlorsilberkörner, wie es nach der klassischen Vorstellung der Ostwaldschen Reifung zu erwarten ist. Die mittleren Korngrößen

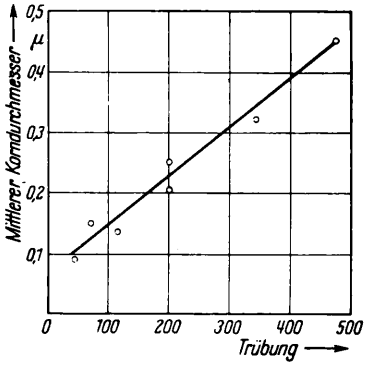


Abb. 4. Zusammenhang zwischen mittlerem Korndurchmesser und Trübung.

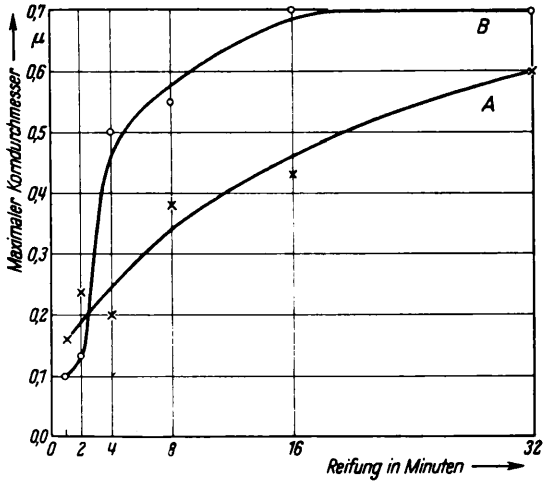


Abb. 6. Zusammenhang zwischen maximaler Korngröße und Reifungsdauer. Gelatinekonzentration A: 0,5%, B: 7,0%.

sind auch nach längerer Digestionsdauer häufig vertreten. Aus der Kornstatistik wurden die Werte für die „mittlere" Korngröße des Chlorsilbers entnommen und zur gemessenen Trübung in Beziehung gesetzt. Abb. 4 zeigt den einfachen Zusammenhang zwischen den beiden Größen.

In dem gegebenen Beispiel läßt sich daher der „mittlere" Korndurchmesser in verhältnismäßig guter Annäherung durch Trübungsmessung bestimmen.

* Abb. 3 und 5, s. Tafel S. 376b.

B. Gelatinekonzentration 7% (Abb. 5)*

Die Reifung läßt sich hier offenbar auf einen grundsätzlich anderen Mechanismus zurückführen. Bei 2 Min. Reifung fallen eine Anzahl größerer Korngruppen auf, welche bei fortgesetzter Erwärmung der Emulsion als Zentren für die Ansammlung der sie umgebenden kleineren Teilchen dienen. Die maximale Korngröße wächst sehr rasch an. Das Diagramm Abb. 6 gibt darüber näheren Aufschluß. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in demselben auch die Werte für die Gelatinekonzentration 0,5% aufgeführt.

Bei der Betrachtung der elektronenmikroskopischen Abbildungen fällt die Armut der Emulsion an mittleren Teilchengrößen auf. Da unter diesen Umständen von einer „mittleren" Korngröße nicht mehr gesprochen werden kann, erübrigt sich auch die Gegenüberstellung dieser Größe und der Trübung.

Schlußfolgerungen

Die zum Abdruck gebrachten Mikrophotographien zeigen mit aller Deutlichkeit, daß bei der Konzentration von 0,5% und 7,0 % zwei sich grundsätzlich unterscheidende Reifungsmechanismen angenommen werden müssen. Bei der Verwendung inerter Gelatinen jeder Konzentration bzw. aktiver Gelatinen in sehr kleiner Konzentration im Emulsionsansatz darf mit Sicherheit auf das Vorliegen einer reinen Ostwald-Reifung geschlossen werden. Das Kornwachstum erfolgt durch Lösen der kleinsten Kriställchen und Abscheidung der Substanz auf den größeren. Hoher Gehalt an aktiver Gelatine während der Fällung und Reifung führt demgegenüber zur Reifungsbeschleunigung infolge Koagulation des Chlorsilbers. (Nach v. Weimarn: sogenannte „Berührungskristallisation"). In diesem Falle erfolgt das Kornwachstum also nicht auf dem Wege über die Lösung, sondern durch Zusammenlagerung der festen Teilchen.

Die begonnenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Reifungsvorganges werden fortgesetzt. Ein ausführlicher Bericht über die Ergebnisse ist für später in Aussicht genommen. Die Durchführung wird durch Mittel aus dem Arbeitsbeschaffungskredit der Eidgenossenschaft ermöglicht.

Die Herren Professoren Dr. R. Signer und Dr. W. Feitknecht haben durch die in ihrem Institut gewährte Gastfreundschaft ihr Interesse an der vorliegenden Arbeit bekundet. Die Firma Typon A.-G. in Burgdorf stellte das Filmmaterial freundlicherweise kostenlos zur Verfügung. Ich spreche hierdurch den Genannten, besonders aber auch Herrn Dr. H. Studer, Bern, meinen aufrichtigen Dank aus.

Studien über den photographischen Entwicklungsprozeß II (Feinkornentwicklung)

Von W. MEIDINGER

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig

(Z. Naturforschg. **6a**, 375—376 [1951]; eingegangen am 30. April 1951)

Herrn Prof. Dr. John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch mikroskopische Beobachtung des Entwicklungsvorganges am einzelnen Halogensilberkorn der photographischen Emulsion wird die charakteristische Wirkungsweise eines (echten) Feinkorn-Entwicklers klargelegt.

In einer früheren Arbeit[1] war gezeigt worden, daß bei der Entwicklung der Bromsilberkörner einer photographischen Schicht (Einkornschicht) die (mittlere) Zeit vom Eindringen des Entwicklers in die Schicht bis zum sichtbaren Einsetzen der Entwicklung (bei mikroskopischer Beobachtung im inaktiven Licht) und die daran sich anschließende (mittlere) Zeit bis zur Durchentwicklung (Reduktion) der Körner sich in sehr charakteristischer Art unterscheiden:

Bei einer unbelichteten Schicht sind nach einem bestimmten Zeitpunkt, etwa nach 5 Min., nur sehr wenige Körner, die sogenannten Schleierkörner, entwickelt und erst nach sehr langen Entwicklungszeiten setzen mehr und mehr Körner mit der Entwicklung ein, bis schließlich alle Körner zu schwarzem Silber reduziert sind. In der belichteten Schicht sind, wiederum nach etwa 5 Min., mit zunehmender Belichtung steigende Mengen von Körnern entwickelt, bis im Gebiet sehr starker Belichtung, im Solarisationsgebiet, die Anzahl der entwickelten Körner wieder abnimmt. Man kann dieses Verhalten der Bromsilberkörner einer photographischen Schicht, wie es Eggert einmal sehr treffend ausdrückte, folgendermaßen charakterisieren: Die mittlere „Lebensdauer" der Körner im Entwickler wird durch die Belichtung verringert.

Demgegenüber ist nun aber die mittlere Zeit vom Einsetzen der Entwicklung an bis zur völligen Durchreduktion der Körner einer Größenklasse stets von der Belichtung unabhängig bzw. konstant, sowohl bei den Schleierkörnern in der unbelichteten Schicht als auch bei normaler Belichtung oder im Solarisationsgebiet.

Bei geeigneten Versuchsbedingungen, (grobkörnige Emulsion; geeigneter, genügend schwacher Entwickler) erscheint das Einsetzen der Entwicklung am Korn ziemlich sprunghaft, so daß die Zeit bis zur Anentwicklung einerseits und die Durchreduktionszeit andererseits recht scharf zu beobachten sind. So kann im Gebiet sehr schwacher Belichtung oder auch im Solarisationsgebiet ein Korn, z. B. etwa 15 Min., ohne jede sichtbare Veränderung im Blickfeld liegen, bis plötzlich ein schwarzer Punkt am Korn sichtbar wird und in einigen Sekunden die Durchentwicklung des Korns vollzogen ist.

Der Aufbau der Schwärzungskurve wird nach diesen Beobachtungen also durch die verschiedene „Lebensdauer" der Körner und nicht etwa von verschiedenen Zeiten für die Durchreduktion der Körner bestimmt.

Es wurde nun auch schon weiter gefunden, daß die Durchreduktionszeiten bei normalen Rapidentwicklern durch Variation der Gesamtkonzentration der Entwicklerflüssigkeit, des Alkaligehaltes oder Bromidgehaltes des Entwicklers in gewissen Grenzen beeinflußbar sind (vgl. z. B. in [1] die Abb. 5 bis 11). Nicht untersucht wurde damals der Einfluß verschiedener Entwicklersubstanzen. Es war daher von Interesse, in der erprobten Art zu untersuchen, ob man insbesondere bei (echten) Feinkornentwicklern charakteristische Unterschiede bei den Anentwicklungszeiten und Durchreduktionszeiten gegenüber Rapidentwicklern feststellen könnte.

Zu diesem Zweck wurden Einkornschichten mit einer möglichst grobkörnigen Emulsion[2] (V 95) hergestellt und stufenweise belichtet. Nach der Entwicklung, einerseits in einem normalen Rapidentwickler (Metol-Hydrochinon-Pottasche; 2 Min. bei 20° C) und andererseits im Agfa-Atomal-Entwickler (4 Min.), wurde zunächst mit Essigsäure die weitere Entwicklung gestoppt und darauf fixiert, gewässert, getrocknet und mikrophotographiert. Ausschnitte der Mikro-

[1] W. Meidinger, Physik. Z. **36**, 312 [1935].

[2] W. Meidinger, Physik. Z. **38**, 565 [1937].

photogramme sind in den Abb. 1 a—c* für den normalen Rapidentwickler und in den Abb. 2 a—c für den Agfa-Atomal-Entwickler wiedergegeben.

Man erkennt — insbesondere bei den großen Körnern — deutlich, daß bei der Rapidentwicklung alle Körner durchreduziert sind, während in allen Fällen bei der Feinkornentwicklung die Körner nur erst zu einem Teil durchreduziert sind, obwohl hier doppelt so lange entwickelt wurde wie bei der Rapidentwicklung. Der Prozentsatz der anentwickelten Körner ist dagegen in beiden Fällen (hier allerdings nach verdoppelter Entwicklungszeit im Feinkornentwickler) etwa gleich, wie auch noch genauer mit Hilfe der früher[1] angegebenen Zählmethode (hier jetzt bei gleichen Entwicklungszeiten) nachgewiesen werden konnte.

Mißt man nun weiter in der früher beschriebenen Weise[1] die mittlere Durchreduktionszeit der großen Körner, so findet man bei der Rapidentwicklung Werte zwischen 5 und 10 Sek., bei der Feinkornentwicklung Zeiten zwischen 5 und 10 Min., also ein Unterschied der Durchreduktionszeiten entsprechend dem Faktor ~ 60.

Oben war bereits erwähnt, daß man die Durchreduktionszeit bei einem Rapidentwickler ebenfalls z. B. durch Variation der Konzentration oder durch verschiedenen Alkaligehalt, beeinflussen kann, doch wird dann auch immer zugleich die „Lebensdauer" der Körner verändert. Nach Abb. 6 in [1] sind z. B. nach 5 Min. Entwicklungsdauer bei der

Entwicklerkonzentration 1	60%
Entwicklerkonzentration 0,5	45%
Entwicklerkonzentration 0,25	40%

aller Körner *an*entwickelt.

* Abb. 1—4 s. Tafel S. 376 a.

Die charakteristische Wirkungsweise eines echten Feinkornentwicklers, wie ihn der Atomal-Entwickler darstellt, liegt offenbar darin, daß bei relativ zur Rapidentwicklung gleicher Anentwicklungsfähigkeit die Reduktionszeit der Körner stark verlängert wird, so daß nach einer entsprechend gemessenen Entwicklungsdauer nur erst kleine Teile der anentwickelten großen Körner zu Silber reduziert sind, diese also nach dem Fixieren in kleinere Silberteilchen aufgeteilt erscheinen, wodurch die Vergröberung der Körnigkeit durch die großen Körner weitgehend aufgehoben wird. Natürlich wird bei zu lang ausgedehnter Entwicklung diese Wirkung des Feinkornentwicklers rückgängig gemacht, da dann auch die großen Körner durchreduziert werden. Weiter ist nach diesen Beobachtungen offensichtlich, daß die Feinkornentwicklung gegenüber der Rapidentwicklung stets weniger Silber liefert, daß man also dementsprechend mit einer verringerten Schwärzung zu rechnen hat, was wiederum bedeutet, daß man eine Einbuße an Empfindlichkeit bei der Feinkornentwicklung in Kauf zu nehmen hat, wie in der Praxis allgemein bekannt ist. Einen Ausgleich in dieser Hinsicht, der sich vor allem bei den normalen, in der Praxis verwendeten dicken Schichten mit 30 bis 40 Kornlagen übereinander bemerkbar machen dürfte, kann man in der erhöhten Deckkraft („photometrische Konstante"; $P = [\mathrm{Ag}]/\mathrm{Schwärzung}$) des feinerkörnigen Silbers gegenüber dem gröberkörnigen bei der Rapidentwicklung annehmen.

Schließlich zeigt die Gegenüberstellung der Abb. 3 a—b für den Rapidentwickler und 4 a—b für den Feinkornentwickler noch einmal sehr instruktiv die Wirkungsweise des Feinkornentwicklers hinsichtlich des praktischen Effektes durch die erzielte Feinkörnigkeit der fertigen fixierten Schicht.

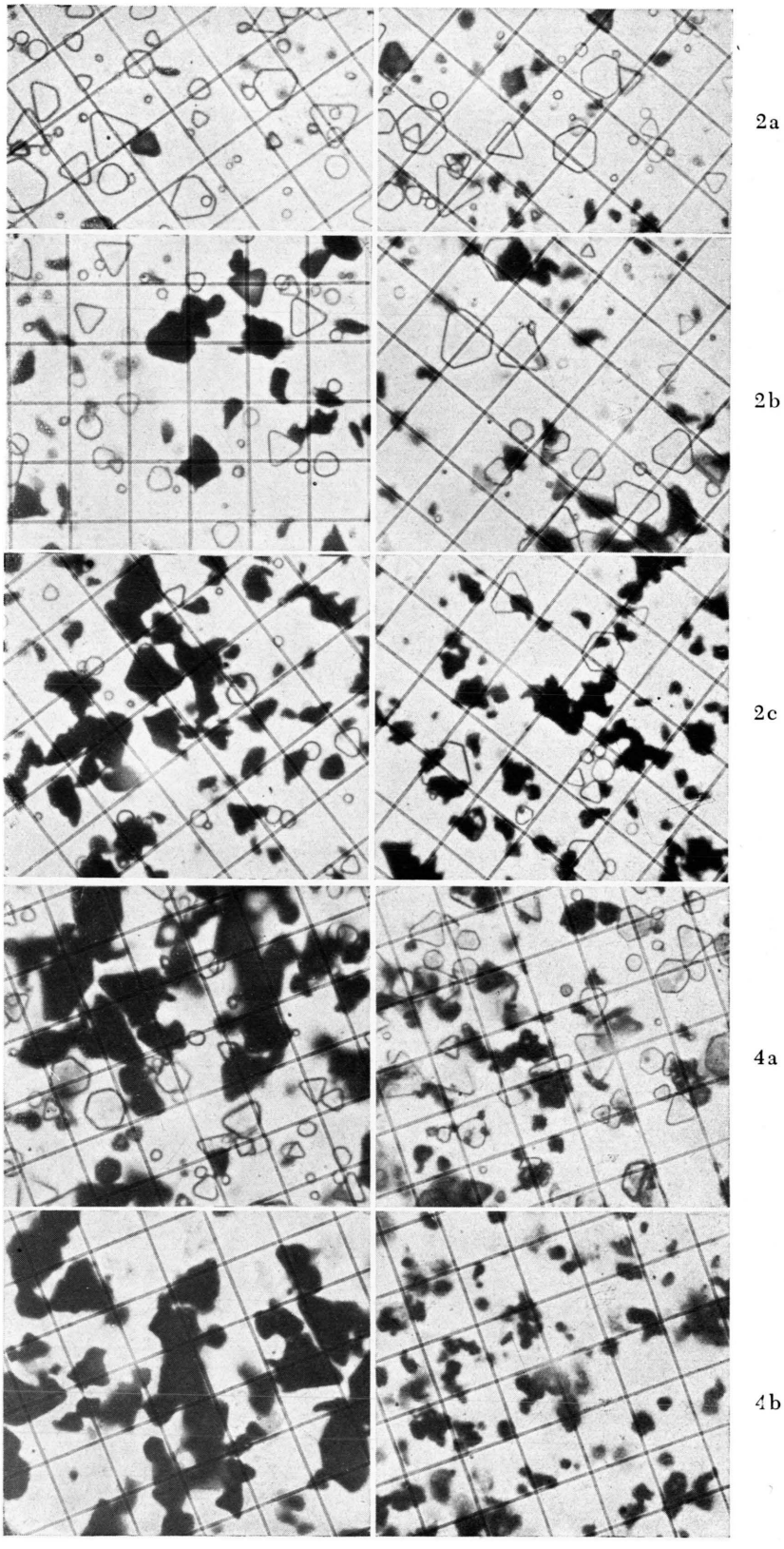


Abb. 1 a—c. Normale Rapidentwicklung (Metol - Hydrochinon - Pottasche, 2 Min. 20° C).

Abb. 2 a—c. Feinkornentwicklung (Agfa-Atomal, 4 Min. 20° C).

Mikrophotogramme von Einkornschichten einer grobkörnigen Versuchsemulsion nach Entwicklung mit einem Rapidentwickler und einem Feinkornentwickler bei verschiedener Belichtung. (Entwicklung mit Essigsäure gestoppt; Schichten *nicht* fixiert, gewässert, getrocknet und mit $\lambda \sim 625$ mμ auf panchromatischer Platte mikrophotographiert; Abbildungsmaßstab etwa 1 : 800.

a) Belichtung 0 (Schleier)
b) Belichtung 10^{-3} Sek.
c) Belichtung ca. 10^{-1} Sek.

} $\lambda = 436$ mμ.

Abb. 3 a—b. Normale Rapidentwicklung (Metol - Hydrochinon - Pottasche, 2 Min. 20° C).

Abb. 4 a—b. Feinkornentwicklung (Agfa-Atomal, 4 Min. 20° C).

Mikrophotogramme von Einkornschichten einer grobkörnigen Versuchsemulsion nach Entwicklung mit einem normalen Rapidentwickler und einem Feinkornentwickler (Agfa-Atomal).

a) unfixierte Schicht, b) fixierte Schicht.

Physikalische Reifung einer Chlorsilber-Emulsion

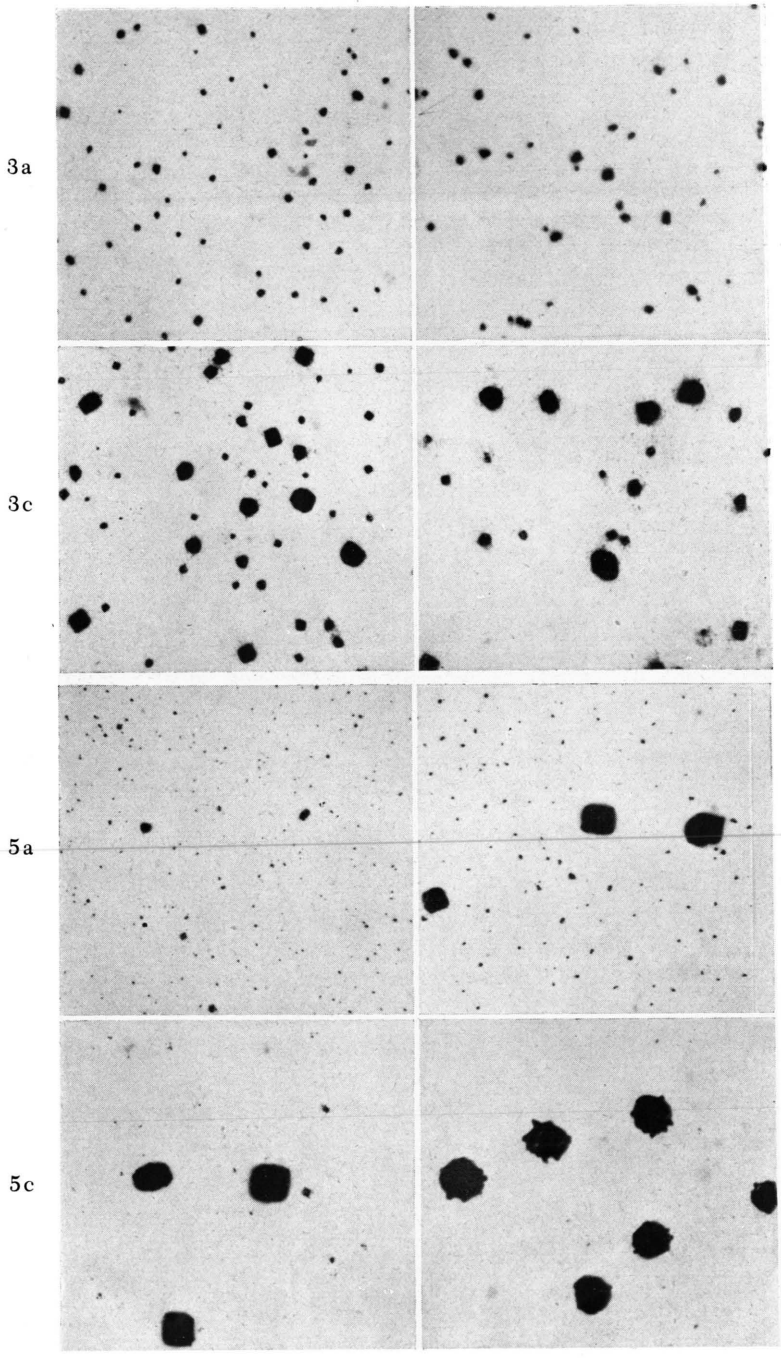


Abb. 3. Hochaktive Gelatine *Winterthur No. 4199*. Konzentration 0,5%. Reifungsdauer: 3a: 2 Min., 3b: 4 Min., 3c: 8 Min., 3d: 16 Min.

Abb. 5. Hochaktive Gelatine *Winterthur No. 4199*. Konzentration 7%. Reifungsdauer: 5a: 2 Min., 5b: 4 Min., 5c: 8 Min., 5d: 32 (!) Min.

Über den Einfluß von Sauerstoff auf die Empfindlichkeit photographischer Schichten

Von HELMER BÄCKSTRÖM

Aus dem Photographischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Stockholm

(Z. Naturforschg. **6 a**, 377—381 [1951]; eingegangen am 21. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

In den Poren der Gelatineschicht eines Filmes ist Luft absorbiert, deren Sauerstoffgehalt die Empfindlichkeit der Schicht vermindert. Nach gleichen Expositionen ist deshalb die Schwärzung der in Luft exponierten Schicht geringer, als wenn die Schicht evakuiert oder mit reinem Stickstoff gesättigt ist. Dies könnte durch Brombildung infolge der Gegenwart von Sauerstoff in der KBr-Hülle der Bromsilberkörner verursacht werden; die Bromatome würden dann Photoelektronen einfangen und dadurch die Lichtausbeute verschlechtern. Die Schwärzungszunahme in Stickstoff und Vakuum scheint bei Korntiefenentwicklung besonders groß zu sein. Auch während der Stabilisierung des latenten Bildes zwischen Exponierung und Entwicklung scheint Sauerstoff eine Wirkung auszuüben.

Während der vierziger Jahre waren wir lebhaft mit einem photographischen Druckeffekt beschäftigt[1]. 1944 und 1946 untersuchte dabei einer meiner damaligen Mitarbeiter, J. Basberg, die Druckabhängigkeit des Herschel-Effektes, worüber einige kurze Mitteilungen publiziert worden sind[2]. Im Zusammenhang hiermit wurden von Basberg und mir auch einige Versuche über den eventuellen Einfluß des Sauerstoffes der Luft auf den Herschel-Effekt und die Eigenempfindlichkeit der photographischen Schicht ausgeführt. Die Resultate dieser Versuche schienen uns interessant; andere Untersuchungen haben uns jedoch gehindert, dieselben weiter zu verfolgen. Jetzt haben wir aber dieses Thema zusammen mit E. Fagerlund wieder aufgegriffen und wir wollen vorläufig einige kurze Angaben darüber machen.

Die Erwägungen, die zu unseren ersten Versuchen über den Einfluß des Sauerstoffes führten, gingen von der Theorie Gurney und Mott's aus[3]. Nach dieser Theorie werden die vom Licht in dem Bromsilberkorn erzeugten Elektronen von Keimen und anderen Störstellen eingefangen, oder sie können zu den Bromatomen zurückkehren, aus welchen sie herausgeschleudert worden waren. Diese Wiedervereinigung von Elektronen und Bromatomen spielt wohl im allgemeinen eine unwesentliche Rolle, wird aber beim Herscheln bei niedrigen Temperaturen (—190° C) von großer Bedeutung[4]. Die Bromatome, die gewöhnlich rasch nach der Kornfläche diffundieren, um dort von der Gelatine aufgenommen zu werden, sind nämlich bei den genannten niedrigen Temperaturen im Kristallgitter festgefroren. Betrachten wir jetzt die Desensibilisatoren, so erklärte schon Lüppo-Cramer die Empfindlichkeitsverminderung durch dieselben mit ihren Oxydationswirkungen. Ich interpretierte dies dadurch, daß ich eine Oxydierung von Br-Ionen der KBr-Hülle an den Bromsilberkörnern annahm. Das latente Bild wird ja von Desensibilisatoren nicht angegriffen, dagegen wird das Aufkommen von neuem Bildsilber stark gehemmt. Nach meiner Meinung würde diese Wirkung daher rühren, daß die durch Belichtung hervorgebrachten neuen Elektronen sich großenteils mit Br-Atomen an der Kornfläche verbinden und nicht den Keimen zuteil werden. So betrachtet, scheint es nun auch möglich,

[1] H. Bäckström, Svenska Vet. Akad. Arkiv f. matem., astronomi o. fysik **35 A**, Nr. 20, 1—36 [1948]; H. Bäckström u. O. Adelsohn, ebenda **35 A**, Nr. 21, 1—40 [1948]; auch H. Bäckström, C. A. Bruno u. M. Müller, The Svedberg Festschrift, Upsala und Stockholm 1944, S. 65—81. H. Bäckström in J. W. Mitchell, Photographic Sensitivity (Conference at Bristol) 1951.

[2] H. Bäckström u. J. Basberg, J. opt. Soc. America **37**, 891—898 [1947]; H. Bäckström u. O. Adelsohn, Svenska Vet. Akad. Arkiv f. matem., astronomi o. fysik **35 A**, Nr. 21 [1948]; H. Bäckström in J. W. Mitchell, Phot. Sensitivity (Conference at Bristol) 1951.

[3] R. W. Gurney u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **164**, 151 [1938]; N. F. Mott, Photographic J. **78**, 286 [1938]; N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1940.

[4] J. H. Webb u. C. H. Evans, Trans. Faraday Soc. **35**, 445 [1939].

daß die Bromsilberkörner schon normalerweise eine kleine Menge freien Broms an den Kornflächen absorbiert halten. Dieses würde durch Einwirkung des Luftsauerstoffes, der die Poren der Gelatineschicht füllt, auf die dünne KBr-Hülle der Bromsilberkörner gebildet werden. Hierdurch würde eine kleine Verminderung der Empfindlichkeit schon normalerweise vorhanden sein. Durch Entfernen der Luft aus der Schicht würde es deshalb möglich sein, diese Verminderung zu beseitigen. Dies könnte z. B. durch Evakuieren geschehen; auch könnten die Poren nachher mit einem indifferenten Gas, beispielsweise Stickstoff, gefüllt werden. Beidenfalls würde man eine größere Empfindlichkeit bekommen und gleichzeitig würde auch die Tendenz der Schicht, bei Rotbeleuchtung einen Herschel-Effekt zu geben, vermindert werden.

Unsere allerersten Versuche in der Mitte der vierziger Jahre schlossen sich ja an unsere Arbeiten über den Einfluß von hohen Drucken auf den Herschel-Effekt an. Der Druckapparat war sehr groß und konnte nicht in einer Vakuumkammer eingeschlossen werden. Wir verfuhren deshalb in folgender Weise. Die Filme wurden in einen Stahlkasten eingelegt und dieser mittels einer Ölpumpe bis etwa 0,1 mm evakuiert. Die Gelatineschicht hält ihre Luft ziemlich fest und gibt sie sehr langsam ab. Die Filmstreifen wurden deshalb etwa 24 Stdn. im Vakuum gelassen; danach wurde durch Pyrogallol gereinigter Stickstoff in die Kammer geleitet, so daß der Gasdruck sich in Übereinstimmung mit dem Außendruck einstellte; die Filme blieben 24 Stdn. unter Stickstoff. Alsdann wurden sie schnell herausgeholt, in den Druckapparat gebracht und unmittelbar exponiert. Zum Vergleich wurden auch Filmstreifen in Luft von gewöhnlichem Druck in demselben Apparat exponiert. Die Entwicklung geschah dann in dem DIN-Entwickler während 5 Min. und bei konstanter Temperatur.

Diese ersten Versuche wurden mit *Gevaert-Dipos-Film* ausgeführt und bezogen sich zunächst auf den Herschel-Effekt. Die Filmstreifen wurden in blauem Licht verschiedene Zeiten (0,3 bis 2,75 Min.) exponiert und dann halbiert. Der eine Teil wurde evakuiert und wie oben mit Stickstoff behandelt; der andere wurde ebenso lange in Luft von gewöhnlichem Druck verwahrt. Dann wurden die beiden Teile 8 Min. durch ein Rotfilter (Absorptionsgrenze bei 7300 Å) exponiert. Auch die Kontrollstreifen wurden in gleicher Weise behandelt, jedoch ohne Rotbelichtung.

Abb. 1 zeigt die Resultate. Die Kurve A bezieht sich auf blau-exponierte Filmproben, die zwischen der Exponierung und der 48 Stdn. später erfolgten Entwicklung in Luft von gewöhnlichem Druck aufbewahrt wurden. Kurve B bezieht sich auf Filme, die in gleicher Weise exponiert, aber dann 24 Stdn. im Vakuum und 24 Stdn. unter Stickstoff verwahrt wurden. Bei der Kurve C sind die Filmstreifen blauexponiert, dann 48 Stdn. in Luft aufbewahrt und zuletzt 8 Min. rot-belichtet worden. Bei der Kurve D schließlich wurden die Filmstreifen zwischen der Blauexponierung und der Rotexponierung 24 Stdn. in Vakuum und 24 Stdn. in Stickstoff verwahrt. Wie ersichtlich, liegen die Schwärzungskurven B und D links von den Kurven A bzw. C. Man könnte den Befund auch so ausdrücken, daß das Entfernen der Luft eine Zunahme der Schwärzung mit sich bringt.

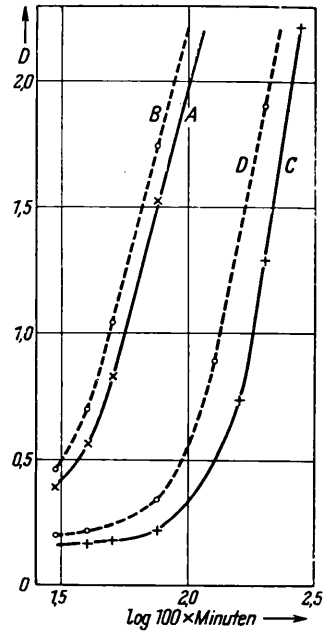


Abb. 1. Schwärzungskurven (Zeitskala) f. Gevaert-Dipos-Film. Die Filmproben wurden in Luft mit blauem Licht exponiert, B und D danach evakuiert (24 Stdn.) und unter Stickstoff verwahrt (24 Stdn.). Vor der Entwicklung wurden die Filmproben C und D rotbelichtet.

Wenn wir zunächst die Kurven A und B betrachten, so sind die entsprechenden Filmproben in beiden Fällen vollkommen gleich exponiert und zwei Tage danach entwickelt worden. In der Zwischenzeit, während welcher sich das latente Bild in Stabilisierung befand, wurden jedoch die Probestücke A in Luft von atmosphärischem Druck, die Filmproben B dagegen im Vakuum bzw. unter Stickstoff verwahrt. Es zeigte sich dabei, daß die Gegenwart von Luft während des Stabilisierungsprozesses eine deutliche Schwärzungsabnahme verursacht, die im Maximum 0,66 beträgt. Eine solche scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein. Nach meiner Arbeitshypothese sollte dieser Effekt daher rühren, daß bei dem Überführen von Silber zwischen den verschiedenen Keimen ein Teil des Silbers dadurch verloren geht, daß freigegebene

Elektronen von freiem Brom an der Kornfläche gebunden werden. Beiläufig sei bemerkt, daß die verschiedenen Meßpunkte längs der beiden Kurven durch voneinander unabhängige Versuche bestimmt wurden. Trotzdem ist die Regelmäßigkeit sehr überzeugend; die Schwärzungen der vakuumbehandelten Probestreifen sind durchgehend höher als die Schwärzungen der luftbehandelten Probestreifen mit derselben Expositionszeit. Wahrscheinlich würde die Differenz noch größer sein, falls die Proben sich schon bei der Exposition in Luft bzw. im Vakuum befunden hätten.

Wenn wir jetzt die Kurve A mit der Kurve C bzw. D vergleichen, so geht deutlich hervor, daß der Gevaert-Dipos-Film für das Herscheln sehr empfindlich ist. Bei den hier vorkommenden Rotbelichtungen wurden die Schwärzungen der Felder mit niedrigen und mittelgroßen Dichten fast vollkommen vernichtet. Die maximale Schwärzungsabnahme durch die Rotbelichtung kann deshalb erst bei größeren Originalschwärzungen (etwa 2,5—3,0) wahrgenommen werden. Die maximale Differenz zwischen den Kurven A und C war dabei 2,03 und zwischen A und D 1,19. Wir haben die Verhältnisse bis zu den Originaldichten 4 verfolgt, aber in Abb. 1 nur den wichtigsten Teil bis etwa $D = 2$ aufgenommen; die genannte Differenz sinkt wieder bei größeren Dichten.

Dieser Vergleich scheint zu zeigen, daß der *Herschel-Effekt kleiner wird, wenn die Luft während der Rotbelichtung entfernt ist;* die Schwärzungsdifferenz wurde ja von maximal $\Delta D = 2{,}03$ zu $\Delta D = 1{,}19$ herabgesetzt. Dieser Effekt würde somit ziemlich groß sein, und es scheint zunächst eigentümlich, daß Blau und Wambacher[5] während ihrer vielen Versuche über den Einfluß von Luft auf den Desensibilisierungsprozeß denselben nicht beobachtet haben. Sie erklären nämlich mehrmals, daß sie nur bei Gegenwart von Desensibilisatoren — besonders Pinakryptolgelb — einen Einfluß der Luft bemerkt hatten. Möglicherweise rührt dies von ihren wenig empfindlichen sensitometrischen Hilfsmitteln und den ebenso wenig wirksamen Luftpumpen (Min.-Druck etwa 6 mm) her. Vnukova[6] hat dagegen angegeben, daß der Herschel-Effekt durch Rotbelichtung in Sauerstoff intensiver als in Luft sein soll, was mit unserer Beobachtung in Einklang steht. Die Richtigkeit dieses Resultats wurde aber etwas später von Thurston und Blair[7] bestritten. Sie arbeiteten mit Gasen von gewöhnlichem Luftdruck, und es scheint nicht sicher, ob die Luft vor dem Einlaß des neuen Gases vollkommen entfernt war; auch benutzten sie gelbe Lichtfilter, die wohl nicht genügend zuverlässig sind. Wie wir a. a. O.[8] mitgeteilt haben, sind die Forderungen an das Filter bei Herschel-Beleuchtungen sehr streng.

Nun werden die Verhältnisse durch den von uns gefundenen Einfluß der Luft auf den Stabilisierungseffekt des photographischen Materials nach der Exposition etwas komplizierter. Der Herschel-Effekt und der Stabilisierungseffekt werden in der gleichen Richtung und durch denselben Mechanismus beeinflußt. In unseren eben genannten Versuchen sind die beiden Effekte nicht separiert. Die Blauexponierung erfolgte freilich in vollkommen ähnlicher Weise für die Filmproben A, C und D, die Stabilisierungsperiode dagegen verlief für A und C in Luft, für D hauptsächlich in Vakuum und in Stickstoff. Die Behandlung der Filmstreifen D ähnelte also mehr der Behandlung der Streifen B als der Streifen A. Die Schwärzungsdifferenz B—D ist im Maximum 1,76, also wenig verschieden von der Schwärzungsdifferenz 2,03 bei A—C, und vielleicht würde sie sich noch mehr dem letzten Wert nähern, falls das Evakuieren der Schicht schneller vor sich gehen könnte. Es scheint also denkbar, daß der Sauerstoff der Luft den Stabilisierungseffekt mehr beeinflußt als den Herschel-Effekt. Jedenfalls werden wir die Verhältnisse bei dem Herschel-Effekt noch näher studieren.

In diesem Frühjahr haben wir die alten Versuche wieder aufgenommen. Wir haben dabei bis jetzt nur den Einfluß der Luft bei gewöhnlicher Exponierung, nicht aber beim Herscheln, untersucht. Statt dessen haben wir den Effekt sowohl bei Kornflächen-Entwicklung als bei Korntiefe-Entwicklung verfolgt.

In Abb. 2 sehen wir zwei typische Kurven für Kodak Process Plate B 20 bei *Kornflächen-Entwicklung.* Die Kurve A bezieht sich auf Exponierungen (weißes Licht) in Luft gewöhnlichen Druckes, Kurve B auf Exponierungen in Vakuum. Wie wir erwartet hatten, liegt die Kurve B im allgemeinen höher als A, was mit unserer Arbeitshypothese in Einklang steht.

[5] M. Blau u. H. Wambacher, Nature [London] **134**, 538 [1934]; S.-B. Akad. Wiss. Wien **143**, 285—301 [1934]; Photogr. Korresp. **1934**, 31—40; Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **33**, 191—197 [1934]; **34**, 253—266 [1935]; M. Blau, Photogr. Korresp. **1935**, 21—28.

[6] A. Vnukova, Nature [London] **138**, 246—247 [1936].

[7] M. Thurston u. J. M. Blair, J. opt. Soc. America **28**, September 1938.

[8] H. Bäckström u. J. Basberg, J. opt. Soc. America **37**, 891—898 [1947].

Es ist aber auch deutlich, daß bei höheren Dichten (über $D = 2{,}75$) das Gegenteil eintritt. Soweit wir bisher gefunden haben, scheint dies bei kornflächenentwickelten Schichten allgemein der Fall zu sein.

Kodak Rapid Panchromatic P 300 zeigte ähnliche Verhältnisse sowohl bei Expositionen durch Orangefilter als durch Blaufilter. Im ersten Falle schnitten die Kurven einander etwa bei der Dichte 2,0, in dem zweiten Falle bei $D = 2{,}5$. — Bei Gevaert-Replica-Film fielen die beiden Kurven in ihrem unteren Teil zusammen, trennten sich aber bei $D \approx 1{,}5$, wobei die Kurve B unter die Kurve A sank.

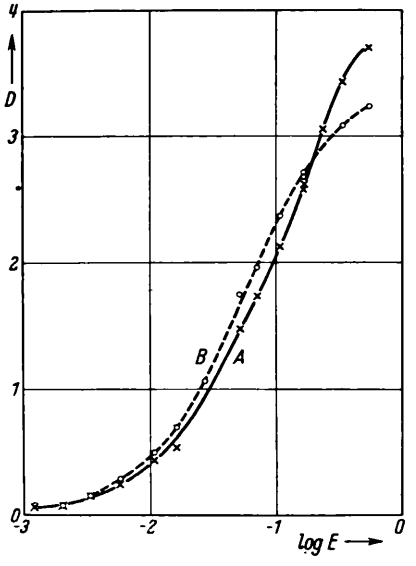


Abb. 2. Schwärzungskurven für Kodak-Process-Plate, kornflächenentwickelt. Die Exponierungen erfolgten für die beiden Kurven gleich, nur daß sich die Filmproben bei A in Luft, bei B im Vakuum befanden.

Wir haben auch einen Ausnahmefall gefunden, wo die Kurve B während ihres ganzen Verlaufs unterhalb der Kurve A liegt. Das gilt für Ilford-Process-Film P 40 (Abb. 3). Wir haben dieses anomale Verhalten durch mehrmalige Versuche festgestellt. Es ist übrigens dabei charakteristisch, daß die beiden Kurven wenigstens bis $D = 4$ steil verlaufen und sich nur allmählich voneinander trennen, daß aber die Kurve B nicht bei höheren Dichten umbiegt.

Bei der *Korntiefe-Entwicklung* scheinen die Verhältnisse sehr regelmäßig zu sein. Die Kurve B liegt höher als die Kurve A, und der Abstand zwischen ihnen ist sehr groß. Als Beispiel werden in Abb. 4 die Verhältnisse bei Kodak-Rapid-Panchromatic-Film, durch Orangefilter exponiert, wiedergegeben. Auch bei Ilford-Process-Film, der bei Kornflächenentwicklung eine Ausnahme bildet, sind die Verhältnisse ähnlich. Nur Gevaert-Replica-Film zeigte zusammenlaufende Kurven. Charakteristisch war aber auch hier, daß bei hohen Dichten die B-Kurve sich über die A-Kurve hob.

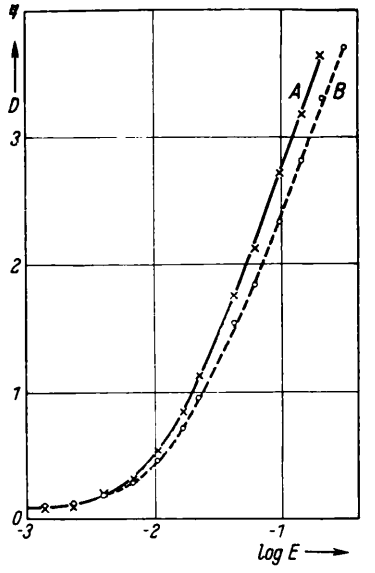


Abb. 3. Schwärzungskurven für kornflächenentwickelten Ilford-Process-Film, in Luft (Kurve A) und im Vakuum (Kurve B) exponiert. In diesem Falle liegt Kurve B unter der Kurve A.

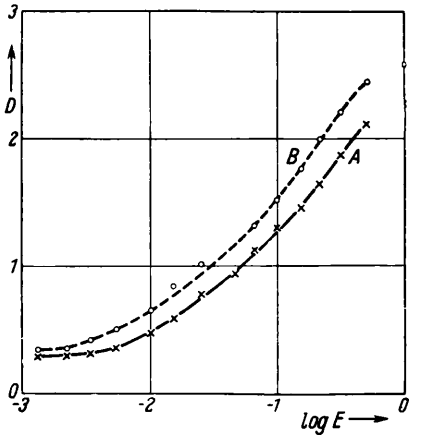


Abb. 4. Schwärzungskurven für Kodak-Rapid-Panchromatic-Film, durch Orangefilter exponiert und korntiefeentwickelt. Bei A wurden die Filmproben in Luft, bei B im Vakuum exponiert.

Unsere Untersuchungen über den Einfluß von Luft auf den photographischen Prozeß befinden sich erst im Anfangsstadium. Es scheint aber aus diesen vorläufigen Versuchen hervorzugehen, daß eine deutliche Einwirkung hauptsächlich in solcher Richtung geht, daß die Luft in der Schicht eine Erniedrigung

der Empfindlichkeit mit sich bringt, die aber durch das Evakuieren der Schicht aufgehoben werden kann. Bei Korntiefe-Entwicklung scheint der Effekt im allgemeinen ziemlich groß auszufallen.

Von Interesse scheint weiter zu sein, daß die Einwirkung der Luft auch während der Stabilisierungsperiode nach der Exposition deutlich merkbar sein kann. Möglicherweise übt die Luft außerdem einen Einfluß auf den Herschel-Effekt aus, auch wenn kein Desensibilisator anwesend ist. Diese Verhältnisse werden wir aber später eingehender untersuchen.

Soweit wir wissen, hat man bisher keinen Einfluß der Luft auf die nach einer Exposition unter gewöhnlichen Umständen erhaltenen Schwärzungen gefunden. Wenigstens haben Blau und Wambacher[5], die sich mit Lufteinflüssen eingehend beschäftigt haben, mehrmals erklärt, daß sie eine solche Einwirkung nur bei desensibilisierten Schichten bemerkt haben. Unseres Erachtens muß aber der Effekt in diesem Fall größer werden. Er dürfte aber denselben Grund haben und möglicherweise von Brombildung an der Kornfläche hervorgerufen werden.

Über die Silberausscheidung durch Keime beim Silbersalzdiffusionsverfahren (Agfa-Copyrapidprozess)

Von Edith Weyde

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Agfa-Photofabrik, Leverkusen-Bayerwerk

(Z. Naturforschg. **6 a**, 381—382 [1951]; eingegangen am 4. April 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Die neuen Silbersalzdiffusionsverfahren, deren wichtigstes Anwendungsgebiet in der schnellen Herstellung direkter Positive liegt, kann man als eine Modifikation der physikalischen Entwicklung ansehen. Bei dieser beschleunigen bekanntlich die durch Licht entstandenen Silberkeime nach Herauslösen des Halogensilbers die Reduktion gelöster Silbersalze (physikalischer Entwickler), wobei man ein negatives Silberbild erhält. Bei den Silbersalzdiffusionsverfahren enthält dagegen die Schicht, in der das Positiv entstehen soll, von vornherein die Keime, und zwar gleichmäßig verteilt. Zur Bildentstehung kommt es, wenn man diese Positivschicht mit einer belichteten Halogensilberschicht — der Negativschicht — in engen Kontakt bringt, nachdem man beide Schichten mit einem photographischen Entwickler durchfeuchtet hat, der ein Halogensilberlösungsmittel, wie z. B. Natriumthiosulfat enthält. Die belichteten Halogensilberkörner der Negativschicht werden dabei zu Silber reduziert, während sich das unbelichtete Halogensilber auflöst. Diese in der Negativschicht gebildeten löslichen Silbersalze muß man dazu zwingen, zum Großteil in die Positivschicht abzuwandern, damit man dort ein genügend gedecktes Positiv erhält. Dies erreicht man am besten durch eine rasche Reduktion der Silbersalze in der Positivschicht, wodurch das Konzentrationsgefälle in bezug auf die gelösten Silbersalze zwischen den beiden Schichten während der Entstehung des Positivs groß bleibt. Auch in der Negativschicht sind Keime vorhanden, die die Reduktion der Silbersalze beschleunigen: an den mehr oder minder stark belichteten Stellen entwickeltes Silber, an den unbelichteten Stellen immer geringe Mengen Schleiersilber.

Nach den Arbeiten von Eggert und Arens[1] ist aber für die Schnelligkeit der Reduktion der Silbersalze nicht die absolute Menge des Silbers, sondern nur die Anzahl der Silberkeime maßgebend. Danach muß man also bei den Silbersalzdiffusionsverfahren einerseits darauf hinarbeiten, der Positivschicht möglichst viel Keime einzuverleiben, so daß deren Anzahl in der Negativschicht keine Rolle spielt, andererseits muß die Menge des Keimsilbers in der Positivschicht sehr klein bleiben, da diese nicht angefärbt werden darf. Eine sehr schnelle Reduktion der gelösten Silbersalze in der Positivschicht ist übrigens auch notwendig, um scharfe Bilder zu erhalten, denn nur so kann man die seitliche Diffusion der Silbersalze beschränken.

Für den speziellen Fall des Agfa-Copyrapid-Verfahrens[2], das bekanntlich zur schnellen Herstellung

[1] J. Eggert, Helv. chim. Acta **30**, 1750 [1947]; H. Arens, Agfa-Veröffentlichungen III, S. 32 [1933] (daselbst siehe weitere Literaturangaben); J. Eggert u. H. Arens, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 728 [1929].

der Empfindlichkeit mit sich bringt, die aber durch das Evakuieren der Schicht aufgehoben werden kann. Bei Korntiefe-Entwicklung scheint der Effekt im allgemeinen ziemlich groß auszufallen.

Von Interesse scheint weiter zu sein, daß die Einwirkung der Luft auch während der Stabilisierungsperiode nach der Exposition deutlich merkbar sein kann. Möglicherweise übt die Luft außerdem einen Einfluß auf den Herschel-Effekt aus, auch wenn kein Desensibilisator anwesend ist. Diese Verhältnisse werden wir aber später eingehender untersuchen.

Soweit wir wissen, hat man bisher keinen Einfluß der Luft auf die nach einer Exposition unter gewöhnlichen Umständen erhaltenen Schwärzungen gefunden. Wenigstens haben Blau und Wambacher[5], die sich mit Lufteinflüssen eingehend beschäftigt haben, mehrmals erklärt, daß sie eine solche Einwirkung nur bei desensibilisierten Schichten bemerkt haben. Unseres Erachtens muß aber der Effekt in diesem Fall größer werden. Er dürfte aber denselben Grund haben und möglicherweise von Brombildung an der Kornfläche hervorgerufen werden.

Über die Silberausscheidung durch Keime beim Silbersalzdiffusionsverfahren (Agfa-Copyrapidprozess)

Von Edith Weyde

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Agfa-Photofabrik, Leverkusen-Bayerwerk

(Z. Naturforschg. **6 a**, 381—382 [1951]; eingegangen am 4. April 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Die neuen Silbersalzdiffusionsverfahren, deren wichtigstes Anwendungsgebiet in der schnellen Herstellung direkter Positive liegt, kann man als eine Modifikation der physikalischen Entwicklung ansehen. Bei dieser beschleunigen bekanntlich die durch Licht entstandenen Silberkeime nach Herauslösen des Halogensilbers die Reduktion gelöster Silbersalze (physikalischer Entwickler), wobei man ein negatives Silberbild erhält. Bei den Silbersalzdiffusionsverfahren enthält dagegen die Schicht, in der das Positiv entstehen soll, von vornherein die Keime, und zwar gleichmäßig verteilt. Zur Bildentstehung kommt es, wenn man diese Positivschicht mit einer belichteten Halogensilberschicht — der Negativschicht — in engen Kontakt bringt, nachdem man beide Schichten mit einem photographischen Entwickler durchfeuchtet hat, der ein Halogensilberlösungsmittel, wie z. B. Natriumthiosulfat enthält. Die belichteten Halogensilberkörner der Negativschicht werden dabei zu Silber reduziert, während sich das unbelichtete Halogensilber auflöst. Diese in der Negativschicht gebildeten löslichen Silbersalze muß man dazu zwingen, zum Großteil in die Positivschicht abzuwandern, damit man dort ein genügend gedecktes Positiv erhält. Dies erreicht man am besten durch eine rasche Reduktion der Silbersalze in der Positivschicht, wodurch das Konzentrationsgefälle in bezug auf die gelösten Silbersalze zwischen den beiden Schichten während der Entstehung des Positivs groß bleibt. Auch in der Negativschicht sind Keime vorhanden, die die Reduktion der Silbersalze beschleunigen: an den mehr oder minder stark belichteten Stellen entwickeltes Silber, an den unbelichteten Stellen immer geringe Mengen Schleiersilber.

Nach den Arbeiten von Eggert und Arens[1] ist aber für die Schnelligkeit der Reduktion der Silbersalze nicht die absolute Menge des Silbers, sondern nur die Anzahl der Silberkeime maßgebend. Danach muß man also bei den Silbersalzdiffusionsverfahren einerseits darauf hinarbeiten, der Positivschicht möglichst viel Keime einzuverleiben, so daß deren Anzahl in der Negativschicht keine Rolle spielt, andererseits muß die Menge des Keimsilbers in der Positivschicht sehr klein bleiben, da diese nicht angefärbt werden darf. Eine sehr schnelle Reduktion der gelösten Silbersalze in der Positivschicht ist übrigens auch notwendig, um scharfe Bilder zu erhalten, denn nur so kann man die seitliche Diffusion der Silbersalze beschränken.

Für den speziellen Fall des Agfa-Copyrapid-Verfahrens[2], das bekanntlich zur schnellen Herstellung

[1] J. Eggert, Helv. chim. Acta **30**, 1750 [1947]; H. Arens, Agfa-Veröffentlichungen III, S. 32 [1933] (daselbst siehe weitere Literaturangaben); J. Eggert u. H. Arens, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 728 [1929].

von Photokopien dient, sollen hier noch nähere Angaben gemacht werden.

Das Copyrapid-Negativpapier enthält einerseits auf gleiche Flächen berechnet etwa 1000-mal mehr Silber (als Halogensilber vorhanden) als das Copyrapid-Positivpapier (als Silberkeime). Andererseits ist — wie durch vergleichende praktische Versuche festgestellt wurde — das Keimsilber der Positivschicht 10-Millionen-mal aktiver als die entwickelten Silberkörner der Copyrapid-Negativschicht. Man kann näherungsweise annehmen, daß das Positiv- (gleich Übertrag-) Papier trotz seines geringen Silbergehaltes 10000-mal mehr Keime enthält als das Negativpapier und daß darauf die sehr rasche Silberausscheidung in dieser Schicht zurückzuführen ist. Andererseits kann man aber zeigen, daß auch die „Keime" der Negativschicht die Reduktion der Silbersalze beschleunigen können. Ein unbelichtetes Copyrapid-Negativpapier, das man mit einem Natriumthiosulfat enthaltenden Entwickler behandelt, ohne es dabei mit dem Positivpapier in Kontakt zu bringen, verschleiert ziemlich stark. In diesem Falle wandern die sich bildenden löslichen Silbersalze nicht genügend rasch ab und werden daher durch die Keime der Negativschicht, z. B. geringe Spuren Schleiersilber, beeinflußt.

Entwickelt man die Copyrapid-Negativschicht in Kontakt mit der Positivschicht, so tritt eine merkbare Reduktion der gelösten Silbersalze in der Negativschicht nur in den Mitteltönen ein. An diesen Stellen befinden sich in der Negativschicht neben verhältnismäßig vielen Silberkeimen (entwickeltes Bildsilber) gelöste Silbersalze in genügend hoher Konzentration. Praktisch bedeutet dies eine Gradationsveränderung des Copyrapid-Negativs gegenüber einem normal entwickelten und fixierten Bild des gleichen Papieres.

In den vorangehenden Ausführungen wurde angenommen, daß die Keime der Positivschicht aus Silber bestehen. Das ist aber nicht notwendig, denn als Keime wirken sehr viele Substanzen, wie verschiedene kolloide Metalle oder Metallsulfide. Man kann die Keime z. B. auch erst während des Prozesses entstehen lassen, indem man z. B. der Positivschicht einen Stoff zusetzt, der mit den eindiffundierenden Silbersalzen spurenweise Schwefelsilber liefert.

Für die Geschwindigkeit der Silberreduktion spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle, z. B. die Art des Bindemittels der Schichten sowie bestimmte Zusätze zur Emulsion usw. Für die praktische Verwertbarkeit der Silbersalzdiffusionsverfahren ist aber mit maßgebend die technische Möglichkeit, die Keime in den beiden Schichten hinsichtlich Menge und Anzahl günstig verteilen zu können.

[2] In den dem Copyrapid-Verfahren zugrunde liegenden Patenten wird erstmalig die Verwendung von Silberkeimen zur Beschleunigung der Silberabscheidung in der Positivschicht erwähnt. Siehe z. B. Schweiz. Patent 240472, Norweg. Patent 66994 der ehemaligen IG. Farbenindustrie A.G. (Priorit. 24. 1. 1941).

Vertikaler Eberhard-Effekt und Schwarzschild-Effekt beim Agfacolorfilm

Von W. BEHRENDT

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Agfa-Photofabrik, Leverkusen-Bayerwerk

(Z. Naturforschg. **6 a**, 382—384 [1951]; eingegangen am 4. April 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Bei Mehrschichtenfarbfilmen wird bei verschieden starker Belichtung der einzelnen Schichten (stark gefärbtes Licht) die schwächer belichtete Schicht unterentwickelt. Dieser Effekt ist genau wie der normale Eberhard-Effekt (Nachbareffekt) zu erklären und wird daher als vertikaler Eberhard-Effekt bezeichnet.

Der Schwarzschild-Effekt wirkt sich in den einzelnen Schichten des Mehrschichtenfarbfilmes verschieden aus. Praktisch treten störende Farbverschiebungen bei langen Aufnahmebelichtungen mit Umkehrfilm und langen Kopierbelichtungen mit Positivfilm auf.

Im folgenden soll über zwei Effekte berichtet werden, die aus der Literatur der Schwarzweiß-Photographie bekannt sind, aber im Mehrschichtenfilm in spezifischen Wirkungen bemerkbar werden. Dabei wollen wir uns auf solche Wirkungen beschränken, die praktisch eine gewisse Bedeutung haben und sich teils günstig bemerkbar machen, teils durch Gegenmaßnahmen bekämpft werden müssen.

Unter dem Namen Eberhard-Effekt (Nachbareffekt) versteht man die Tatsache, daß die entwickelbaren

von Photokopien dient, sollen hier noch nähere Angaben gemacht werden.

Das Copyrapid-Negativpapier enthält einerseits auf gleiche Flächen berechnet etwa 1000-mal mehr Silber (als Halogensilber vorhanden) als das Copyrapid-Positivpapier (als Silberkeime). Andererseits ist — wie durch vergleichende praktische Versuche festgestellt wurde — das Keimsilber der Positivschicht 10-Millionen-mal aktiver als die entwickelten Silberkörner der Copyrapid-Negativschicht. Man kann näherungsweise annehmen, daß das Positiv- (gleich Übertrag-) Papier trotz seines geringen Silbergehaltes 10000-mal mehr Keime enthält als das Negativpapier und daß darauf die sehr rasche Silberausscheidung in dieser Schicht zurückzuführen ist. Andererseits kann man aber zeigen, daß auch die „Keime" der Negativschicht die Reduktion der Silbersalze beschleunigen können. Ein unbelichtetes Copyrapid-Negativpapier, das man mit einem Natriumthiosulfat enthaltenden Entwickler behandelt, ohne es dabei mit dem Positivpapier in Kontakt zu bringen, verschleiert ziemlich stark. In diesem Falle wandern die sich bildenden löslichen Silbersalze nicht genügend rasch ab und werden daher durch die Keime der Negativschicht, z. B. geringe Spuren Schleiersilber, beeinflußt.

Entwickelt man die Copyrapid-Negativschicht in Kontakt mit der Positivschicht, so tritt eine merkbare Reduktion der gelösten Silbersalze in der Negativschicht nur in den Mitteltönen ein. An diesen Stellen befinden sich in der Negativschicht neben verhältnismäßig vielen Silberkeimen (entwickeltes Bildsilber) gelöste Silbersalze in genügend hoher Konzentration. Praktisch bedeutet dies eine Gradationsveränderung des Copyrapid-Negativs gegenüber einem normal entwickelten und fixierten Bild des gleichen Papieres.

In den vorangehenden Ausführungen wurde angenommen, daß die Keime der Positivschicht aus Silber bestehen. Das ist aber nicht notwendig, denn als Keime wirken sehr viele Substanzen, wie verschiedene kolloide Metalle oder Metallsulfide. Man kann die Keime z. B. auch erst während des Prozesses entstehen lassen, indem man z. B. der Positivschicht einen Stoff zusetzt, der mit den eindiffundierenden Silbersalzen spurenweise Schwefelsilber liefert.

Für die Geschwindigkeit der Silberreduktion spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle, z. B. die Art des Bindemittels der Schichten sowie bestimmte Zusätze zur Emulsion usw. Für die praktische Verwertbarkeit der Silbersalzdiffusionsverfahren ist aber mit maßgebend die technische Möglichkeit, die Keime in den beiden Schichten hinsichtlich Menge und Anzahl günstig verteilen zu können.

[2] In den dem Copyrapid-Verfahren zugrunde liegenden Patenten wird erstmalig die Verwendung von Silberkeimen zur Beschleunigung der Silberabscheidung in der Positivschicht erwähnt. Siehe z. B. Schweiz. Patent 240472, Norweg. Patent 66994 der ehemaligen IG. Farbenindustrie A.G. (Priorit. 24. 1. 1941).

Vertikaler Eberhard-Effekt und Schwarzschild-Effekt beim Agfacolorfilm

Von W. BEHRENDT

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Agfa-Photofabrik, Leverkusen-Bayerwerk

(Z. Naturforschg. **6a**, 382—384 [1951]; eingegangen am 4. April 1951)

Herrn Professor Dr. John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Bei Mehrschichtenfarbfilmen wird bei verschieden starker Belichtung der einzelnen Schichten (stark gefärbtes Licht) die schwächer belichtete Schicht unterentwickelt. Dieser Effekt ist genau wie der normale Eberhard-Effekt (Nachbareffekt) zu erklären und wird daher als vertikaler Eberhard-Effekt bezeichnet.

Der Schwarzschild-Effekt wirkt sich in den einzelnen Schichten des Mehrschichtenfarbfilmes verschieden aus. Praktisch treten störende Farbverschiebungen bei langen Aufnahmebelichtungen mit Umkehrfilm und langen Kopierbelichtungen mit Positivfilm auf.

Im folgenden soll über zwei Effekte berichtet werden, die aus der Literatur der Schwarzweiß-Photographie bekannt sind, aber im Mehrschichtenfilm in spezifischen Wirkungen bemerkbar werden. Dabei wollen wir uns auf solche Wirkungen beschränken, die praktisch eine gewisse Bedeutung haben und sich teils günstig bemerkbar machen, teils durch Gegenmaßnahmen bekämpft werden müssen.

Unter dem Namen Eberhard-Effekt (Nachbareffekt) versteht man die Tatsache, daß die entwickelbaren

Schwärzungen benachbarter Stellen der Emulsionsschicht sich gegenseitig beeinflussen. Vor allem an den Berührungskanten von stark und schwach belichteten Filmstellen wird die schwächer belichtete Seite unterentwickelt. Man sieht also auf der hellen Seite der Kante einen Streifen, der noch heller als die weiter entfernten Stellen ist. Die Ursache liegt in der erhöhten Entwicklerausnutzung und starken Bromkalibildung an stark geschwärzten Filmstellen, die im Umkreis von einigen Zehntel Millimetern noch wirksam ist.

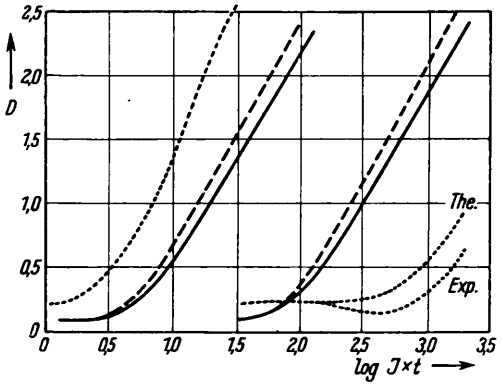


Abb. 1. Vertikaler Eberhard-Effekt bei Agfacolor-Positiv. Ordinate: Einzelschichtdichten.
..... Gelb.
- - - - - - - - - Purpur.
——— Blaugrün.
Links: Belichtung mit blauem Licht.
Rechts: Belichtung mit gelben Licht.

Auch im Mehrschichtenfilm kann man gelegentlich Effekte in dieser Form beobachten, besonders dann, wenn Film und Entwickler nicht bewegt werden. Interessanter als diese Beeinflussung innerhalb der Filmebene ist die Nachbarwirkung senkrecht dazu, also die Wirkung von einer Schicht auf die andere. Hier kann man einen Effekt dann beobachten, wenn eine Schicht wesentlich stärker als die andere belichtet ist, wenn also mit stark gefärbtem Licht belichtet wurde. Einen solchen Fall zeigt Abb. 1.

Ein Agfacolor-Positivkeil wurde einmal mit bläulichem, das andermal mit stark gelb gefiltertem Licht aufgenommen. Die Messung geschah am Farbdichtemesser, dessen Meßwerte auf normierte (grauäquivalente) Einzelschichtdichten umgerechnet wurden[1]. Bei der rechten Kurvenschar ist durch die Abschwächung des blauen Lichtes die Gelbkurve stark nach rechts verschoben. Theoretisch war nach der Dichte des benutzten Filters die mit The. bezeichnete Gelbkurve zu erwarten, während das Experiment die mit Exp. bezeichnete Kurve ergab, die unter der theoretischen Kurve liegt. Im ersten Teil der Kurve fällt diese sogar unter den Wert des Schleiers.

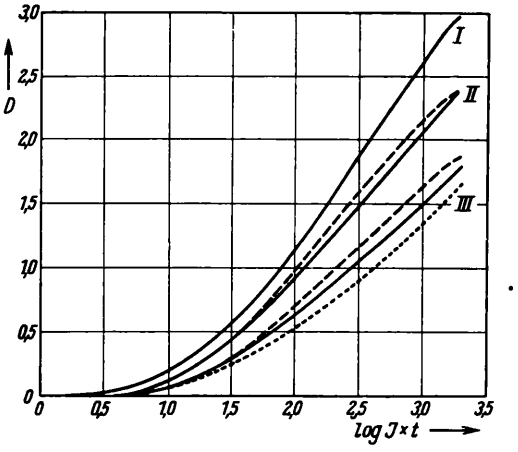


Abb. 2. Vertikaler Eberhard-Effekt bei Agfacolor-Negativ. Ordinate: Einzelschichtdichten.
I Blaugrünschicht allein (Einschichtfilm).
II Blaugrünschicht + Purpurschicht (Zweischichtenfilm).
III Blaugrün- + Purpur- + Gelbschicht (Dreischichtenfilm mit Filtergelbschicht).

In Analogie zum normalen Eberhard-Effekt kann man diesen Effekt als vertikalen Eberhard-Effekt bezeichnen. Praktisch spielt er nur bei extrem gefärbten Filmstellen eine Rolle und erhöht dort den vertikalen Kontrast, also die Farbsättigung. Man kann diese Wirkung also im allgemeinen als günstig bezeichnen.

Auch bei gleichmäßiger Belichtung aller Schichten, also bei Belichtung mit „weißem" Licht (d. h. für die betreffende Filmsorte weißes Licht) muß der Effekt auftreten; dort kann man ihn aber nur untersuchen, wenn man die Einzelschichten getrennt untersuchen kann, praktisch also nur in der Rohfilmfabrik. Ein solcher Fall ist in Abb. 2 dargestellt.

Hier wurde ein Film in den einzelnen Fabrikationsstadien sensitometrisch ausgewertet, also nach jeder Aufbringung einer neuen Schicht ein Sensitometerkeil gemessen. Da zwischen Purpur- und Gelbschicht noch die Filtergelbschicht liegt, deren Absorption die darunter liegenden Schichten beeinflußt, wurden die Sensitometerkeile I und II hinter einem genau äquivalen-

[1] Einzelheiten über die Messung bzw. Errechnung von Einzelschichtdichten siehe Behrendt, Wissensch. Veröffentl. Agfa 7, 8 [1951]. Zur Definition von Einzelschichtdichten (analytic densities) siehe auch Heymer u. Sundhoff, Wiss. Veröff. Agfa 5, 62 [1937]; Komitee für Farbsensitometrie der SMPTE, J. Soc. Motion Picture Tel. Engr. 54, 653 [1950].

ten Gelbfilter belichtet. Keil III wurde ohne Gelbfilter belichtet, da dieser Film ja selbst eine Filtergelbschicht enthielt.

Betrachtet man die drei Blaugrünkurven, so sieht man außer einer Empfindlichkeitsverminderung eine Verflachung mit zunehmender Zahl der Schichten. Die Empfindlichkeitsverminderung beruht auf der Lichtabsorption durch die darüber befindlichen Schichten (Dichte etwa 0,2 pro Emulsionsschicht, gemessen bei rotem Licht), die Verflachung auf dem vertikalen Eberhard-Effekt. Auch die Purpurkurve ist im fertigen Film flacher als im Zweischichtenfilm.

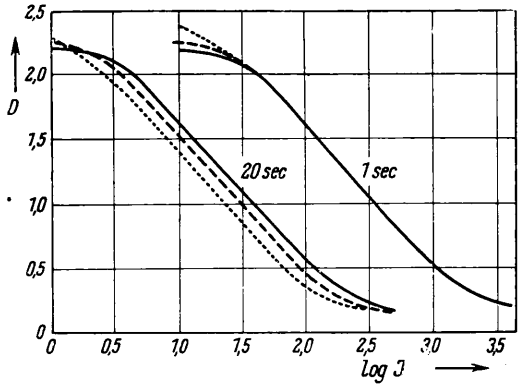


Abb. 3. Schwarzschild-Effekt bei Agfacolor-Kunstlicht-Umkehrfilm.
Ordinate: Einzelschichtdichten.
Belichtungszeiten 1 sec und 20 sec.

Allgemein kann man sagen, daß die einzeln vergossenen Schichten stets steiler als ein Mehrschichtenguß arbeiten, was bei der Farbfilmfabrikation berücksichtigt werden muß. Durch verlängerte Entwicklung kann man diesen Unterschied mildern.

Der Schwarzschild-Effekt beruht darauf, daß der photochemische Wirkungsgrad von der Belichtungszeit abhängt. Das heißt: Belichtet man eine Schicht mit einer bestimmten Gesamtbelichtung (Lux-Sekunden) einmal kurz und intensiv, das andere mal lange und entsprechend schwächer, so sind die entwickelten Schwärzungen nicht gleich. Im allgemeinen hat der Wirkungsgrad bei einer bestimmten Belichtungszeit ein Maximum und fällt bei sehr langen und sehr kurzen Belichtungszeiten ab. In der Schwarzweiß-Photographie spielt der Schwarzschild-Effekt in der Astrophotographie (sehr lange Belichtungszeiten, Herstellung von Astroplatten mit geringem Schwarzschild-Effekt), in der Tonfilmtechnik (Ultrakurzzeiteffekt, Verflachung der Gradation) und neuerdings bei der Photographie mit Elektronenblitz (ebenfalls Verflachung) eine Rolle. Beim Mehrschichtenfarbfilm treten diese Effekte im Prinzip in derselben Form auf, interessieren hier aber nur insoweit, als sich die einzelnen Schichten verschieden verhalten.

Das ist z. B. beim Agfacolor-Umkehrfilm tatsächlich der Fall, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Dort sind die Sensitometerkurven vom Agfacolor-Umkehrfilm eingezeichnet.

Man sieht, daß die bei der Belichtungszeit 1 sec zusammenfallenden Gradationskurven bei langen Belichtungszeiten parallel verschoben sind, daß also der ursprünglich neutral grau aussehende Film dann blau aussieht. Man soll es daher möglichst vermeiden, mit sehr langen Belichtungszeiten zu arbeiten, falls man den Farbstich nicht mit einem schwachen Orangefilter kompensieren will.

Bei kürzeren Zeiten tritt der Effekt schwächer auf, so daß der Unterschied zwischen 1 sec und $^1/_{20}$ sec z. B. viel geringer ist. Aus diesem Grunde spielt der Effekt bei Agfacolor-Tageslicht-Umkehrfilm mit den meist kürzeren Belichtungszeiten keine große Rolle.

Auch bei Agfacolor-Negativfilm stört er nicht, da ein Farbstich im Kopierprozeß korrigiert werden kann.

Wichtig ist er noch beim Agfacolor-Diapositivfilm. Wird z. B. dasselbe Negativ in demselben Vergrößerungsapparat unter sonst gleichen Bedingungen einmal im Maßstab 1 : 3, das andere Mal im Maßstab 1 : 10 auf Positivfilm vergrößert, so sieht das größere Diapositiv, das ja länger belichtet werden mußte, erheblich röter aus (der Farbstich ist naturgemäß entgegengesetzt wie beim Umkehrfilm). Man muß also beim Herstellen der beiden Vergrößerungen stark verschiedene Filter benutzen. Beim Agfacolor-Papier hat man durch geeignete Auswahl der Emulsionen dafür Sorge getragen, daß die einzelnen Schichten gleichen Schwarzschild-Effekt aufweisen, daß also Vergrößerungen in allen Maßstäben mit annähernd gleichem Kopierfilter hergestellt werden können. In der Kinofilmtechnik mit ihren konstanten Belichtungszeiten stört der Schwarzschild-Effekt ebenfalls nicht.

Der Ultrakurzzeit-Effekt wirkt sich in allen Schichten gleich aus. Es genügt also, beispielsweise Agfacolor-Negative, die mit Elektronenblitz belichtet sind, etwas länger als üblich zu entwickeln, um gradationsmäßig ausgeglichene Negative zu erhalten.

Die Löslichkeit von Bromsilber in komplexbildenden Lösungsmitteln

1. Mitteilung: Löslichkeit in Natriumsulfitlösungen

E. L. JAHN und H. STAUDE

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 6a, 385—387 [1951]; eingegangen am 30. April 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Löslichkeit von AgBr wird mittels einer verbesserten Methode, die eine größere Genauigkeit zuläßt, in Natriumsulfit-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 2° C und 50° C bestimmt. Aus den erhaltenen Werten wird die Reaktionswärme, die Reaktionsarbeit und die Reaktionsentropie berechnet.

Die bisher einzige Bestimmung der Löslichkeit von Bromsilber in Natriumsulfitlösungen von Luther und Leubner[1] weist beträchtliche Streuungen auf, so daß die Ermittlung der Komplexkonstante ziemlich unsicher ist, und der Einfluß der Temperatur nach dieser Methode nicht bestimmt werden kann. Die Ursache für die Streuung der Werte liegt in der Art der Löslichkeitsbestimmung des AgBr. Da die Löslichkeit sehr gering ist, so läßt sich das gelöste AgBr nach den üblichen Analysenmethoden nicht genau genug feststellen. Wir sind deshalb bei den folgenden Untersuchungen etwas anders vorgegangen:

Durch Schmelzen von Bromsilber in schwer schmelzbarem Glas unter Lichtausschluß wurde ein großer Kristall hergestellt und nach dem Behandeln in der jeweiligen Lösung dessen Gewichtsabnahme bestimmt. Es war hierbei lediglich darauf zu achten, daß für die betreffende Temperatur der Sättigungszustand erreicht wurde. Dieses Vorgehen hat folgende Vorteile:

Es wird vermieden, daß Bromsilber peptisiert und dadurch eine höhere Löslichkeit vorgetäuscht wird, wie das beim Schütteln von gefälltem (besonders frisch gefälltem) leicht geschehen kann; das Abfiltrieren vom ungelösten Niederschlag, wodurch Löslichkeitsänderungen infolge von Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, erübrigt sich; und schließlich ist eine besondere analytische Bestimmung des in Lösung gegangenen AgBr nicht notwendig. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß der Sättigungszustand mit dem Schmelzkristall der gleiche ist wie mit gefälltem Bromsilber, was leicht durch folgende Kette

$$Ag/AgBr_{gefällt}/Na_2SO_{3\,aq}/AgBr_{geschm.}/Ag$$

geschehen kann, dessen EMK im Endzustand 0 sein muß, wenn die Endlöslichkeit gleich ist. Allerdings mußte, wie zu erwarten war, wesentlich länger geschüttelt werden, bis das Lösungsgleichgewicht erreicht wurde. Mit gefälltem Silberbromid wird die Sättigung bei 20° nach 2 Stunden erreicht, mit dem Schmelzkristall dagegen nach 8 Stunden. Die Versuche wurden stets in einer Atmosphäre sorgfältig von Sauerstoff befreiten Stickstoffs vorgenommen — mit alkalischer Pyrogallol-Lösung und einer erhitzten Kupferspirale — so daß eine Oxydation des Sulfits vermieden wurde.

Der Gehalt der Lösung an Ag^+ wurde potentiometrisch gegen $n/10$ $AgNO_3$ ermittelt. Die Elektrode war versilbert und hochglanzpoliert, was sich als sehr nützlich erwies. Die Bestimmung des SO_3-Gehaltes (freie SO_3^{--} und im Komplex gebundenes SO_3) wurde jodometrisch durchgeführt. Für den Silbersulfitkomplex ergibt sich die folgende Gleichung:

$$Ag^+ + 2\,SO_3^{--} \rightleftarrows Ag(SO_3)_2^{---}.$$

Wie Luther und Leubner[1] festgestellt haben und wie auch später bestätigt worden ist, bildet sich nur dieser eine Komplex.

Die Komplexkonstante ist

$$K = \frac{[Ag(SO_3)_2^{---}]}{[Ag^+]\,[SO_3^{--}]^2}.$$

Der Gesamtsilbergehalt $[Ag]_{ges}$ setzt sich zusammen aus dem komplexgebundenen Silber und den freien Ag-Ionen $[Ag^+]_{fr}$. Letztere sind zahlenmäßig so viel kleiner als das komplexgebundene Silber, daß man ohne wesentliche Fehler setzen kann:

$$[Ag]_{ges} = [Ag(SO_3)_2^{---}].$$

[1] Luther u. A. Leubner, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 389 [1912].

t °C	T °K	$[SO_3^{--}]_{ges}$	$[Ag]_{ges} \cdot 10^4$	$[SO_3^{--}]_{fr}$	$[Ag^+]_{fr} \cdot 10^{11}$	$K \cdot 10^{-8}$	$K \cdot 10^{-8}$ (Mittel)
1,6	274,7	0,5719	23,0	0,5673	1,31	3,10	
		0,5719	23,0	0,5673	1,96	3,65	
		0,5719	23,86	0,5671	2,09	3,56	3,66
		0,0998	5,00	0,0988	13,9	3,68	
		0,0998	4,05	0,0990	11,0	3,76	
		0,0998	5,00	0,0988	13,9	3,68	
10,6	283,3	0,5947	33,0	0,5881	3,30	2,89	
		0,5947	32,1	0,5883	3,48	2,66	
		0,1089	5,00	0,1079	15,3	2,81	2,83
		0,1089	5,00	0,1079	15,2	2,83	
		0,1089	5,00	0,1079	14,6	2,94	
20,15	293,25	0,4553	41,8	0,4469	10,0	2,10	
		0,4553	41,8	0,4469	9,27	2,26	
		0,1188	8,95	0,1170	30,7	2,12	2,12
		0,1188	8,95	0,1170	31,4	2,08	
		0,0978	7,99	0,0961	41,4	2,09	
		0,0978	7,99	0,0961	42,4	2,04	
29,0	302,1	0,5635	38,0	0,5559	7,44	1,65	
		0,1127	12,9	0,1101	65,7	1,63	
		0,6412	60,5	0,6291	8,48	1,80	1,62
		0,6412	59,0	0,6294	9,64	1,55	
		0,1182	12,9	0,1156	61,6	1,56	
		0,1182	12,9	0,1156	62,2	1,55	
39,9	313,0	0,6072	84,0	0,5904	19,4	1,24	
		0,1165	16,0	0,1133	99,0	1,26	
		0,1165	16,0	0,1133	154	0,81	1,21
		0,1165	16,0	0,1133	97,3	1,28	
		0,1165	18,0	0,1129	132,0	1,07	
		0,1165	15,0	0,1135	96,0	1,21	
50,5	323,6	0,5967	91,0	0,5785	28,4	0,956	
		0,5967	91,9	0,5783	28,8	0,952	
		0,1029	21,0	0,0987	231,0	0,932	
		0,1029	22,1	0,0985	243,0	0,937	
		0,1145	18,0	0,1109	154,0	0,950	0,942
		0,1145	18,0	0,1109	160,0	0,914	
		0,1145	18,8	0,1107	163,0	0,943	
		0,1145	19,0	0,1109	153,0	0,955	

Tab. 1.

Die Sulfitionenkonzentration im Nenner von K ist nicht gleich dem durch Titration bestimmten Sulfitgehalt, sondern dieser besteht vielmehr aus den freien Sulfitionen $[SO_3^{--}]_{fr}$ und den im Komplex $[Ag(SO_3)_2^{---}]$ gebundenen:

$$[SO_3]_{ges} = [SO_3^{--}]_{fr} + [Ag(SO_3)_2^{---}].$$

In dem Komplex kommen 2 SO_3 auf 1 Ag. Man kann mithin den SO_3-Gehalt des Komplexes aus $[Ag]_{ges}$ erhalten, wenn man dieses mit 2 multipliziert, so daß sich ergibt:

$$[SO_3^{--}]_{fr} = [SO_3]_{ges} - 2\,[Ag]_{ges}.$$

t °C	$[SO_3^{--}]_{ges}$	$[SO_4^{--}]$	$[Ag]_{ges} \cdot 10^4$	$[Ag^+]_{fr} \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^{-8}$
20,0	0,1188	0,10	8,95	3,14	2,08
	0,1188	0,15	8,95	3,07	2,12
	0,0978	0,04	7,99	4,24	2,04
	0,0978	0,02	7,99	4,19	2,09
					2,08

Tab. 2.

t °C	T °K	$1/T \cdot 10^3$	$K \cdot 10^{-8}$	$\log K$	ΔG cal
50,5	323,6	3,090	0,942	7,974	—11 790
39,9	313,0	3,195	1,21	8,083	—11 590
29,0	302,1	3,310	1,62	8,210	—11 350
20,15	293,25	3,410	2,12	8,326	—11 150
10,2	283,3	3,522	2,83	8,452	—10 940
1,6	274,7	3,640	3,66	8,564	—10 750

Tab. 3.

Für die Komplexbildungskonstante ergibt sich dann die folgende Gleichung:

$$K = \frac{[Ag]_{ges}}{[Ag^+]_{fr}([SO_3]_{ges} - 2\,[Ag]_{ges})^2},$$

in der alle Größen analytisch zu ermitteln sind. Es wurden die Werte der Tab. 1 erhalten. Darin ist $[Ag]_{ges}$ gleich der Abnahme des AgBr-Kristalls, $[Ag^+]_{fr}$ der potentiometrisch ermittelte Wert, und $[SO_3]_{ges}$ der jodometrisch ermittelte Wert, alles in Mol/l.

Da das Sulfit nicht ganz sulfatfrei war (6,3% SO_4), wurde noch geprüft, ob der Sulfatgehalt auf die Löslichkeit irgendwelchen Einfluß ausübt. Wie die Tab. 2 zeigt, ergeben sich für diese Konzentrationen keine systematischen Abweichungen.

Die Prüfung des Zusammenhanges zwischen der Komplexbildungskonstante und der Temperatur ergab, daß eine lineare Beziehung zwischen $\log K$ und $1/T$ besteht (Tab. 3), so daß also in dem untersuchten Intervall die Wärmetönung der Komplexbildungsreaktion als konstant anzusehen ist. Diese findet man aus

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

zu

$$\Delta H = -\frac{\Delta \log K}{\Delta(1/T)} \cdot 2{,}3026\,R.$$

Als Mittelwert ergab sich $\Delta H = -4950$ cal. Aus der Gleichung für die Reaktionsarbeit $\Delta G = -RT \ln K$

$= -RT\ 2{,}3026 \log K$ wurden die G-Werte ermittelt, die in Tab. 3 mitaufgeführt sind. Nach $\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$ ergibt sich die Reaktionsentropie $\Delta S = 21{,}20$ Cl, während nach

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

derselbe Wert 21,20 erhalten wurde. Mit diesen Werten läßt sich die Beziehung

$$\log K = -1082/T + 4{,}634$$

zwischen K und $1/T$ aufstellen.

Die Wärmetönung der Bildung von Natriumoxalat aus Natriumformiat

Von G.-M. Schwab*, S. Paparos und I. Tsipouris

Aus dem Physikal.-Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Athen und dem Physikal.-Chem. Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **6 a**, 387—390 [1951]; eingegangen am 23. April 1951)

Herrn Prof. John Eggert, dem bewährten Lehrer ganzer Generationen von Physikochemikern und dem hochverdienten Forscher auf dem Gebiete der reinen und angewandten Photochemie, sei dieser Beitrag mit den herzlichsten Wünschen für sein weiteres Wirken zum 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet.

Es wird die Wärmetönung der Zersetzung von Natriumformiat in Natriumoxalat und Wasserstoff auf indirektem Wege bestimmt, indem kalorimetrisch die Umsetzungen von Natriumformiat einerseits und Natriumoxalat andererseits mit konz. Schwefelsäure verfolgt werden. Die Kombination dieser beiden Wärmetönungen mit derjenigen der Wassergasreaktion ergibt, daß die Umsetzung von festem Formiat zu Oxalat mit 4 kcal je Mol Oxalat endotherm ist, daß aber die technische Zersetzung von geschmolzenem Formiat um etwa ebensoviel exotherm ist. Das Ergebnis wird diskutiert.

Bei der technischen Herstellung von Natriumoxalat aus Natriumformiat nach

$$2\,NaOOCH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2 + Q \qquad (1)$$

wird die Wärme Q frei, die schon im Laboratorium und noch mehr beim Arbeiten im technischen Maßstab eine starke Selbsterhitzung der geschmolzenen Reaktionsmasse bei fast explosionsartigem Reaktionsablauf mit sich bringt. Für das Studium dieser merkwürdigen Reaktion und der sie begleitenden Nebenreaktion

$$2\,NaOOCH \longrightarrow Na_2CO_3 + CO + H_2 \qquad (2)$$

sowie der noch merkwürdigeren katalytischen Einflüsse auf beide war die Kenntnis der Wärmetönung Q wünschenswert. Für die Bildungswärmen des Natriumformiats und -oxalats aus den Elementen im Normalzustand finden sich folgende Literaturangaben:

	Berthollet[1]	Lange[2]
2 NaOOCH	318	314,02
$Na_2C_2O_4$	315	316,01
Q	−3	+1,99

* München 2, Sophienstr. 11.

[1] M. Berthollet, Thermochimie, Paris 1897, II, 215 (Aus Verbrennungs- und Neutralisationswärmen; M. Berthollet, Ann. Chim. physique (5) **4**, 108 [1875]; **6**, 326 [1875]).

Demnach ist nicht einmal sicher, ob die Reaktion von festem Natriumformiat zu festem Oxalat endotherm oder exotherm ist. Es erschien daher zweckmäßig, die Wärmetönung erneut zu bestimmen. Eine unmittelbare kalorimetrische Messung kommt nicht in Frage, weil die Reaktion (1) in wechselndem Umfang von (2) begleitet ist und überdies nicht immer quantitativ vollständig verläuft, abgesehen von den hohen erforderlichen Temperaturen. Es wurde daher vorgezogen, die Differenz der Umsetzungwärmen der beiden Salze mit konz. Schwefelsäure zu bestimmen nach dem Schema:

$$2\,NaOOCH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,CO + 2\,H_2O\,(aq) + Q_1 \qquad (3)$$

$$Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO + CO_2 + H_2O\,(aq) + Q_2 \qquad (4)$$

und das Ergebnis mit der bekannten Wassergasreaktion zu kombinieren:

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O\,(aq) + CO + Q_3\,, \qquad (5)$$

[2] N. A. Lange, Handbook of Chemistry, Cleveland 1932.

$= -RT\ 2{,}3026 \log K$ wurden die G-Werte ermittelt, die in Tab. 3 mitaufgeführt sind. Nach $\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$ ergibt sich die Reaktionsentropie $\Delta S = 21{,}20$ Cl, während nach

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

derselbe Wert 21,20 erhalten wurde. Mit diesen Werten läßt sich die Beziehung

$$\log K = -1082/T + 4{,}634$$

zwischen K und $1/T$ aufstellen.

Die Wärmetönung der Bildung von Natriumoxalat aus Natriumformiat

Von G.-M. Schwab*, S. Paparos und I. Tsipouris

Aus dem Physikal.-Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Athen und dem Physikal.-Chem. Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **6 a**, 387—390 [1951]; eingegangen am 23. April 1951)

Herrn Prof. John Eggert, dem bewährten Lehrer ganzer Generationen von Physikochemikern und dem hochverdienten Forscher auf dem Gebiete der reinen und angewandten Photochemie, sei dieser Beitrag mit den herzlichsten Wünschen für sein weiteres Wirken zum 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet.

Es wird die Wärmetönung der Zersetzung von Natriumformiat in Natriumoxalat und Wasserstoff auf indirektem Wege bestimmt, indem kalorimetrisch die Umsetzungen von Natriumformiat einerseits und Natriumoxalat andererseits mit konz. Schwefelsäure verfolgt werden. Die Kombination dieser beiden Wärmetönungen mit derjenigen der Wassergasreaktion ergibt, daß die Umsetzung von festem Formiat zu Oxalat mit 4 kcal je Mol Oxalat endotherm ist, daß aber die technische Zersetzung von geschmolzenem Formiat um etwa ebensoviel exotherm ist. Das Ergebnis wird diskutiert.

Bei der technischen Herstellung von Natriumoxalat aus Natriumformiat nach

$$2\,NaOOCH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2 + Q \qquad (1)$$

wird die Wärme Q frei, die schon im Laboratorium und noch mehr beim Arbeiten im technischen Maßstab eine starke Selbsterhitzung der geschmolzenen Reaktionsmasse bei fast explosionsartigem Reaktionsablauf mit sich bringt. Für das Studium dieser merkwürdigen Reaktion und der sie begleitenden Nebenreaktion

$$2\,NaOOCH \longrightarrow Na_2CO_3 + CO + H_2 \qquad (2)$$

sowie der noch merkwürdigeren katalytischen Einflüsse auf beide war die Kenntnis der Wärmetönung Q wünschenswert. Für die Bildungswärmen des Natriumformiats und -oxalats aus den Elementen im Normalzustand finden sich folgende Literaturangaben:

	Berthollet[1]	Lange[2]
2 NaOOCH	318	314,02
$Na_2C_2O_4$	315	316,01
Q	−3	+1,99

* München 2, Sophienstr. 11.

[1] M. Berthollet, Thermochimie, Paris 1897, II, 215 (Aus Verbrennungs- und Neutralisationswärmen; M. Berthollet, Ann. Chim. physique (5) **4**, 108 [1875]; **6**, 326 [1875]).

Demnach ist nicht einmal sicher, ob die Reaktion von festem Natriumformiat zu festem Oxalat endotherm oder exotherm ist. Es erschien daher zweckmäßig, die Wärmetönung erneut zu bestimmen. Eine unmittelbare kalorimetrische Messung kommt nicht in Frage, weil die Reaktion (1) in wechselndem Umfang von (2) begleitet ist und überdies nicht immer quantitativ vollständig verläuft, abgesehen von den hohen erforderlichen Temperaturen. Es wurde daher vorgezogen, die Differenz der Umsetzungwärmen der beiden Salze mit konz. Schwefelsäure zu bestimmen nach dem Schema:

$$2\,NaOOCH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,CO + 2\,H_2O\,(aq) + Q_1 \qquad (3)$$

$$Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO + CO_2 + H_2O\,(aq) + Q_2 \qquad (4)$$

und das Ergebnis mit der bekannten Wassergasreaktion zu kombinieren:

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O\,(aq) + CO + Q_3\,, \qquad (5)$$

[2] N. A. Lange, Handbook of Chemistry, Cleveland 1932.

was zu dem gewünschten Ergebnis führt:

$$2\,NaOOCH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2 + (Q_1 - Q_2 - Q_3). \quad (1)$$

Die Reaktionen (3) und (4) gehen bei Temperaturen von 120°—150° C in konz. Schwefelsäure mit solcher Geschwindigkeit vor sich, daß sie bequem kalorimetrisch meßbar sind.

Zwei Korrekturen sind dabei zu beachten:

a) Es entstehen Natriumsulfat und Wasser nicht in freier Form, sondern gelöst in konz. Schwefelsäure. Was das Natriumsulfat betrifft, so wurde einfach so verfahren, daß immer äquivalente Mengen von Formiat bzw. Oxalat verwandt wurden, so daß die entstandene Sulfatlösung stets etwa dieselbe Konzentration hatte. Hierdurch hebt sich in Q_1—Q_2 die Lösungswärme des Natriumsulfats heraus. Das gleiche ist nicht gleichzeitig für das Wasser möglich, weil in (3) doppelt soviel Wasser entsteht wie in (4). Die Verdünnungswärme eines Mols Schwefelsäure durch x Mole Wasser beträgt nach Thompson[3]:

$$W = \frac{17860\,x}{x + 1{,}798}\ \text{cal},$$

und daher ist die Lösungswärme eines Mols Wasser in einer anfänglichen azeotropen Schwefelsäure von $x_0 = 0{,}09415$ Mol/Mol (gleich 98,3% [4]) bis zum Molenbruch $x_0 + x$:

$$W = \frac{17860\,(x_0 + x)}{(x_0 + x + 1{,}798)\,x} - \frac{17860\,x_0}{(x_0 + 1{,}798)\,x},$$

wobei sich x aus der Menge vorgelegter Schwefelsäure (etwa 130 cm³) und des eingewogenen Salzes (etwa 1,3 g) ergibt. Es wird dabei mangels eingehenderer Daten vorausgesetzt, daß diese Verdünnungswärme sich nicht wesentlich mit der Temperatur verändert.

b) Es erwies sich aus praktischen Gründen wegen der Heftigkeit der Reaktionen nicht als durchführbar, die Salze schon während der Vorperiode im Kalorimeter zu temperieren und dann zur Reaktion zu bringen, vielmehr mußten sie im kalten Zustand als Pastillen in die heiße Schwefelsäure eingeworfen werden. Hierbei nehmen sie Wärme

$$H = n \int_{T_1}^{T} C_p\,dT$$

auf. (T_1 = Zimmertemperatur, T = Versuchstemperatur, n = Molzahl des Salzes, C_p = Molwärme des Salzes unter konstantem Druck.) In der Literatur[5] sind die Angaben über die hier interessierenden spezif. Wärmen höchst lückenhaft und müssen durch Abschätzungen ergänzt werden. Für Natriumformiat werden zwei um 6% differierende Werte und kein Temperaturkoeffizient angegeben. Wir helfen uns durch Einführung eines Mittelwertes und die Annahme, daß der relative Temperaturkoeffizient $\frac{1}{C}\frac{dC}{dT}$ derselbe ist wie der angebbare des Natriumchlorats sowie daß $\frac{dC}{dT}$ für alle Salze temperaturunabhängig ist. Diese Annahmen führen auf:

$$C_{NaOOCH} = 19{,}54 + 0{,}0217\,t$$

(t = Celsius-Temperatur).

Die ebenfalls unbekannte spezif. Wärme des Natriumoxalats berechnen wir nach der Neumann-Koppschen Regel durch Abzug des Wertes zweier Wasserstoffatome von dem doppelten des obigen Wertes. Wiederum mit der Annahme eines gemeinsamen relativen Temperaturkoeffizienten erhalten wir:

$$C_{Na_2C_2O_4} = 34{,}48 + 0{,}0386\,t.$$

Bezeichnen wir nun mit Q_1' die bei der Reaktion (1) experimentell beobachtete Wärme und mit Q_1'' die Verdünnungswärme der Schwefelsäure, beide je 2 Mol Salz, so wird

$$Q_1 = Q_1' + H_1 - Q_1''$$

und entsprechend $Q_2 = Q_2' + H_2 - Q_2''$, wobei Q_2'' sich auf 1 Mol Wasser bezieht.

Versuchsanordnung

Die Aufgabe, kalorimetrische Messungen in konz. Schwefelsäure der Temperatur 130—150° C auszuführen, läßt sich unter Verwendung eines Dewar-Bechers als Kalorimetergefäß lösen. Es wurde ein versilberter Becher von 6 cm lichtem Durchmesser und 15 cm lichter Höhe gewählt, der mit einem dicken Kautschukstopfen verschlossen war. Der Stopfen trug Bohrungen für einen elektrisch betätigten Glasrührer, ein Beckmann-Thermometer mit $^1/_{100}$°-Teilung, ein gewöhnliches Thermometer, einen in Glas montierten elektrischen Heizer von etwa 3 Ohm Widerstand sowie eine verschließbare Bohrung für den Einwurf der Substanz. Die elektrische Heizung erfolgte zwecks Erreichung der Versuchstemperatur vor dem Versuch mit Wechselstrom, bei der Eichung des Wasserwertes des Kalorimeters mit Gleichstrom gemessener Spannung und Stromstärke. Dieser wurde aus einer Akkumulatoren-

[3] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 2. Erg.-Bd., 1548.

[4] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., Bd. 2, 1833; 1. Erg.-Bd., 792.

[5] Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. Natrium.

Vers.-Nr.	Temperatur	Substanz	Menge g	Wärmekapazität	ΔT	Q_1' kcal/Mol Na_2	H_1 kcal/Mol Na_2SO_4	Q_1''	Q_1	Q_1 Mittelwert	Gesamtmittel* (140°)	Q_3 (140°)	Q
1	150	NaO_2CH	1,4079	139,15	2,60	34,95	5,56	17,86	22,65				
2	150	NaO_2CH	1,5106	140,27	2,81	35,49	5,56	17,75	23,30	22,6 ± 1			21,5
3	150	NaO_2CH	1,2857	137,36	2,40	34,87	5,56	17,87	22,57				— 26,5
											21,5	— 0,6	+ 0,6
4	130	NaO_2CH	1,2101	125,76	2,40	33,92	4,38	17,87	20,43				— 4,4
5	130	NaO_2CH	1,2761	123,81	2,57	33,91	4,40	17,86	20,44	20,4 ± 1			kcal
6	130	NaO_2CH	1,2387	120,59	2,556	33,84	4,38	17,87	20,35				± 2 kcal
						Q_2'	H_2	Q_2''	Q_2	Q_2 Mittel			
7	130	$Na_2C_2O_4$	1,4084	128,4	2,73	33,35	3,90	10,2	27,05				
8	130	$Na_2C_2O_4$	1,2310	112,9	2,26	32,09	3,90	10,2	25,79	26,7 ± 1			
9	130	$Na_2C_2O_4$	1,2838	131,15	2,44	33,40	3,90	10,2	27,10		26,5		
10	150	$Na_2C_2O_4$	1,3026	131,03	2,38	32,08	4,73	10,2	26,61				
11	150	$Na_2C_2O_4$	1,3266	128,44	2,43	31,53	4,73	10,2	26,06	26,3 ± 1			

* Die Differenz der für 150° und 130° gefundenen Werte für Formiat ist nicht durch irgendwelche wahrscheinlichen Werte der spezif. Wärmen der Teilnehmer erklärbar, und da diese bei Natriumoxalat praktisch nicht auftritt, so ist sie eher auf Versuchsfehler zurückzuführen als etwa auf eine Temperaturabhängigkeit der Verdünnungswärme der Schwefelsäure. Es scheint daher gerechtfertigt, ein „Gesamtmittel" für die mittlere Temperatur von 140° C aufzustellen.

Tab. 1.

batterie von 6 Volt entnommen, die während des Nichtgebrauchs über einen dem Heizer gleichen Widerstand geschlossen blieb.

Arbeitsweise

Das Kalorimeter wird mit etwa 130 cm^3 azeotroper Schwefelsäure (s. oben) beschickt und verschlossen. Es erwies sich als notwendig, für jeden Versuch frische Säure zu verwenden, weil sonst wegen der veränderten Massen und Lösungswärmen die Reaktionswärmen bei mehrmaliger Verwendung derselben Säure einen fallenden und die Wärmekapazitäten einen steigenden Gang aufwiesen. Die Flüssigkeit wird sodann mit Wechselstrom auf die beabsichtigte Versuchstemperatur aufgeheizt, das Beckmann-Thermometer eingestellt und an diesem die Abkühlungskurve beobachtet. Diese ist wegen der Einfachheit unserer Anordnung relativ steil (etwa 0,7° pro Min. bei 150° und etwa 0,55° pro Min. bei 130°), jedoch wegen des im Vergleich zu dem ganzen Temperaturunterschied sehr geringen Beobachtungsintervalles vollkommen geradlinig und auch für die Vor- und Nachperiode von Eichung und Messung vollkommen parallel. Sodann wird mit gemessenem Gleichstrom von etwa 1,1 Amp. 2—3 Min. lang wieder um einige Grade aufgeheizt, erneut die Abkühlungsgerade beobachtet, sodann die Substanz eingeworfen und nach Beendigung der Erwärmung wiederum die Abkühlungsgerade gemessen. Schließlich wird nochmals elektrisch geheizt und eine letzte Abkühlungsgerade aufgenommen. Wegen der Parallelität der Abkühlungsgeraden konnte die der Heizenergie bzw. der Reaktionswärme entsprechende Temperaturerhöhung einfach direkt aus dem Temperaturabstand der betreffenden beiden Geraden entnommen werden. Zur Berechnung der Reaktionswärme wurde der Mittelwert der vor und nach der Reaktion bestimmten Wärmekapazitäten eingesetzt.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Es ergibt sich, daß die Bildung von gasförmigem Kohlenoxyd, gelöstem Natriumsulfat und freiem flüssigem Wasser aus 2 Mol festem Natriumformiat 21,5 kcal entwickeln würde, während die Bildung von gasförmigem Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, gelöstem Natriumsulfat und freiem flüssigem Wasser aus einem Mol Natriumoxalat 26,5 kcal entwickeln würde. Diese Zahlen beziehen sich auf die mittlere Temperatur sämtlicher Versuche, also auf 140° C.

Die Wärmetönung der Wassergasreaktion

Es bleibt uns noch, die Wärmetönung der Wassergasreaktion unter Bildung von flüssigem Wasser bei 140° zu berechnen. Wir gehen dazu aus von der für 25° und gasförmiges Wasser geltenden thermochemischen Gleichung[6]

$$CO + H_2O_g \longrightarrow CO_2 + H_2 + 9{,}81\ \text{kcal}$$

und benutzen folgende Ausdrücke für die spezif. Wärmen C_p der Teilnehmer[7]:

[6] A. R. Gordon, J. chem. Physics **1**, 308 [1933]; Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 3. Erg.-Bd., 2749.
[7] Kelly, in: Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 3. Erg.-Bd., 2326.

$$\begin{aligned} CO:&\ 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3}\, T \\ CO_2:&\ 10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3}\, T - 1{,}955 \cdot 10^{-5}\, T^2 \\ H_2:&\ 6{,}62 + 0{,}81 \cdot 10^{-3}\, T \\ H_2O_g:&\ 8{,}22 + 0{,}15 \cdot 10^{-3}\, T + 1{,}34 \cdot 10^{-6}\, T^2 \end{aligned}$$

Wir erhalten so in bekannter Weise für die Temperatur von 140° C:

$$CO + H_2O_g \longrightarrow CO_2 + H_2 + 9{,}78\ \text{kcal}$$

und nach Abzug der Verdampfungswärme des Wassers bei 140°[8] von 9,206 kcal/Mol:

$$CO + H_2O_{fl} \longrightarrow CO_2 + H_2 + 0{,}6\ \text{kcal}$$

oder

$$Q_3 = -0{,}6\ \text{kcal/Mol}.$$

Gesamtergebnis und Besprechung

Wir erhalten so für die bei der Umsetzung von 2 Mol Natriumformiat zu einem Mol Natriumoxalat freiwerdende Wärme Q:

$$Q = Q_1 - Q_2 - Q_3 = 21{,}5 - 26{,}5 + 0{,}6 = \underline{-4{,}4\ \text{kcal/Mol}}.$$

Das bedeutet, daß die genannte Umsetzung bei 140° und ausgehend von festem Formiat endotherm ist, in qualitativer Übereinstimmung mit den älteren thermochemischen Daten[1] und im Gegensatz zu den neueren[2]. Die Genauigkeit unseres Ergebnisses ist nach Prüfung aller Fehlergrenzen auf ± 2 kcal zu veranschlagen. Dieses für die Einfachheit der Methoden relativ günstige Ergebnis kommt daher, daß das Endresultat die Differenz zweier im Vergleich zu den Bildungswärmen recht kleiner Wärmetönungen ist. Im Rahmen dieser Fehlergrenze erscheint der endotherme Charakter der Reaktion eben noch sichergestellt.

Unser Ergebnis steht selbstverständlich nicht im Gegensatz zu der allgemeinen Betriebserfahrung, daß die fragliche Umsetzung unter heftiger Wärmeentwicklung verläuft. In der Praxis wird nämlich geschmolzenes Natriumformiat zu festem Oxalat zersetzt, wobei zusätzlich die Schmelzwärme von 2 Mol Natriumformiat frei wird. Nun ist leider die Schmelzwärme des Natriumformiats nicht bekannt. Wir berechnen jedoch aus den Schmelzwärmen und Schmelzpunkten von 8 anderen Natriumsalzen, die in Gmelins Handbuch aufgeführt sind, einen Mittelwert der Schmelzentropie von 7,4 ± 1,7 Clausius und daraus mit dem Schmelzpunkt des Natriumformiats von 255° C eine Schmelzwärme von 4 ± 1 kcal/Mol. Die technische Reaktion wird dann:

$$2\ NaOOCH_{fl} \longrightarrow Na_2C_2O_{4\,fest} + H_2 + (4 \pm 3)\ \text{kcal}.$$

Sie ist also gerade noch mit Sicherheit exotherm. Es ist bemerkenswert, daß die starke Selbsterhitzung des Reaktionsgutes, die in allen Versuchsanordnungen beobachtet wird, hiernach nicht etwa auf einer besonders hohen Wärmeentwicklung beruht, sondern vielmehr auf dem kurzen Zeitintervall der Reaktion, die auch bei großen Ansätzen in wenigen Minuten beendet ist. Man wird daraus schließen dürfen, daß es sich nicht um eine einfache „Wärmeexplosion" handelt, sondern eher um eine Kettenreaktion in flüssiger Phase.

Der Rudolf Koepp A.-G., Chemische Fabrik (Oestrich im Rheingau), haben wir für freundliche Unterstützung dieser Untersuchung, dem Institut Nikolaos Kanellopoulos in Piräus für gewährte Gastfreundschaft zu danken.

[8] W. Schüle, Z. Ver. dtsch. Ing. **55**/II, 1506 [1911]; Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 1. Erg.-Bd., 863.

Über die Fehlerverteilung bei der photometrischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten

Von Josef Mattauch

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 392—396 [1951]; eingegangen am 1. Juni 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Bei der mit H. Ewald ausgearbeiteten photometrischen Methode der Messung relativer Isotopenhäufigkeiten gelangte ausschließlich eine bestimmte mit Hilfe von J. Eggert entwickelte Plattensorte der Agfa zur Verwendung. In der vorliegenden Arbeit wird an Hand des recht umfangreichen Beobachtungsmateriales die Verteilung der Streuung der nach dieser Methode gemessenen Isotopenhäufigkeiten untersucht und mit der Theorie der zufälligen Fehler verglichen. Es ergibt sich, daß der Fehler der Streuung etwa $\sqrt{2}$-mal größer war, als theoretisch zu erwarten ist. Die plausibelste Annahme scheint zu sein, daß jeweils nur die Hälfte der Einzelbeobachtungen eines Häufigkeitsverhältnisses statistisch unabhängige Fehler zeigen, d. h. daß z. B. die Fehler von zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen genau die gleichen sind. Da die statistischen Fehler sicher zum größten Teil durch Inhomogenitäten der photographischen Schicht hervorgerufen werden, wäre der gefundene Effekt zu verstehen, wenn die Durchschnittsgröße der jeweils als homogen anzusehenden Bezirke so ist, daß durch sie im Durchschnitt die Intensitäten entsprechender Linien von zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen in der gleichen Weise beeinflußt werden.

Für die Aufnahme von Massenspektren auf photographischen Platten hatten sich fast überall die von Aston[1] mit der Ilford Ltd. entwickelten Q-Platten eingebürgert und gut bewährt. Von Aston u. a. wurden diese Platten auch zur Messung von relativen Isotopenhäufigkeiten verwendet, die durch die Verhältnisse der durch die einzelnen Isotope hervorgerufenen Ionenströme I gegeben sind. Dabei wurde stets die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes vorausgesetzt, welches besagt, daß die Schwärzung S der Linie eines bestimmten Isotopes nur eine Funktion des Produktes aus Ionenstrom I und Belichtungszeit t sei $-S=f(It)$. Ein Vergleich der so gemessenen relativen Häufigkeiten der Isotope des Molybdäns[2] mit den von anderer Seite gemessenen Werten[3], die auf direkter elektrometrischer Messung der Ionenströme beruhten, bestätigte den schon früher geäußerten Verdacht[4], daß für die Q_1-Platten das Reziprozitätsgesetz für Ionenstrahlen nicht gilt[5].

Seitdem in Deutschland Q-Platten nicht mehr erlangbar waren, hat sich Eggert zusammen mit seinen Mitarbeitern in dankenswerter Weise bemüht, die Schumann-Platte Hart der Agfa weiterzuentwickeln. Unter steter Kontrolle mit uns wurde so eine Plattensorte geschaffen, die allen Ansprüchen der Massenspektrographie genügte. Mit diesen Platten wurde in Zusammenarbeit mit Ewald[6] eine photometrische Methode zur Messung relativer Isotopenhäufigkeiten entwickelt, die die Voraussetzung des Reziprozitätsgesetzes vermeidet. Das geschah durch gleichzeitige Aufnahme eines Eichelementes, bei dem die Isotopenhäufigkeiten durch elektrometrische Messungen von Nier u. a. genau bekannt waren, mit dem zu messenden Element auf der gleichen Exposition. Die Häufigkeiten der Isotope des Eichelementes lieferten dabei für jede Exposition gesondert eine Schwärzungskurve, mit deren Hilfe die Häufigkeitsverhältnisse der Isotope des zu untersuchenden Elementes ermittelt wurden. Mit dieser a. a. O. ausführlich beschriebenen Methode wurden die Häufigkeiten der Isotope einer Reihe von Elementen gemessen[6—9]. Wir bezeichneten dabei als „Linienverhältnis" L das Verhältnis der Ionenströme

[1] F. W. Aston, Mass-spectra and Isotopes, London, 1933, 1942.
[2] J. Mattauch u. H. Lichtblau, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 288 [1939].
[3] G. E. Valley, Physic. Rev. **57**, 945 A [1940].
[4] H. Lichtblau, Physik. Z. **41**, 82 [1940].
[5] H. Lichtblau u. J. Mattauch, Z. Physik **117**, 502 [1941].
[6] J. Mattauch u. H. Ewald, Naturwiss. **31**, 487 [1943]; Z. Physik **122**, 314 [1944].
[7] H. Ewald, Z. Physik **122**, 487 [1944].
[8] H. Ewald, Z. Physik **122**, 686 [1944].
[9] J. Mattauch u. H. Scheld, Z. Naturforschg. **3a**, 105 [1948].

bzw. der Häufigkeiten zweier aufeinanderfolgender Isotope, wenn diese in der Reihenfolge abnehmender Häufigkeit geordnet waren. Schon in der ersten Arbeit[6] zeigte sich bei der Bildung des Mittelwertes L jedes Linienverhältnisses aus den zugehörigen n Einzelmessungen L_i, daß die Streuung der letzteren um so kleiner — die Einzelmessung also um so genauer — war, je näher L dem Werte 1 lag, ganz in Übereinstimmung mit dem, was man von dieser photometrischen Methode erwarten sollte. Mit dem inzwischen stark vermehrten statistischen Material soll nun in der vorliegenden Arbeit eine Untersuchung der Verteilung der Streuungen bzw. deren Fehler vorgenommen und mit der Erwartung aus der Theorie der zufälligen Fehler verglichen werden.

Die ursprüngliche Methode[6] wurde später von Ewald[8] unter Verwendung von Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit so erweitert, daß auch Linienverhältnisse L, die von 1 stark abweichen, also die Häufigkeit seltener Isotope, mit beträchtlicher Genauigkeit gemessen werden konnten. Die auf diesem Wege gefundenen Resultate können in der vorliegenden statistischen Untersuchung naturgemäß nicht verwendet werden, für die ja als Voraussetzung gilt, daß alle L-Werte nach der gleichen Methode gemessen worden sind. Es ist jedoch interessant, daß Ewald hier zeigen konnte, daß für die mit Eggert entwickelte Plattensorte das Reziprozitätsgesetz für Ionenstrahlen sehr genau erfüllt ist.

Zusammenstellung bekannter Formeln und Begriffe

Für die folgende Diskussion seien zunächst kurz einige Begriffe und Formeln aus der Fehlerrechnung zusammengestellt[10].

Der wahre Wert einer zu messenden physikalischen Größe — z. B. eines Linienverhältnisses — sei A. Die nach einer bestimmten Methode — z. B. unserer beim Hafnium entwickelten photometrischen Methode — gemessenen einzelnen Beobachtungen L_i weichen davon um die wahren Fehler $\varepsilon_i = L_i - A$ ab. Für die ε gilt, soweit sie nur zufälliger Natur sind, das normale oder Gaußsche Verteilungsgesetz

$$q(\varepsilon) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2\varepsilon^2}. \qquad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(\varepsilon_0)$ dafür, daß der Fehler ε einer Beobachtung nicht größer als $\pm\varepsilon_0$ sein wird, ist gegeben durch

$$P(\varepsilon_0) = \int_{-\varepsilon_0}^{+\varepsilon_0} q(\varepsilon)\,d\varepsilon = \Phi(h\varepsilon_0). \qquad (2)$$

Die hier auftretende transzendente Funktion

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt,$$

das Wahrscheinlichkeitsintegral, ist eine im Intervall $0 \leq x \leq +\infty$ monoton von 0 bis 1 wachsende Funktion.

Wie aus (2) ersichtlich, ist h — das Gaußsche Präzisionsmaß — ein Maß für die Genauigkeit der verwendeten Methode. An Stelle von h wird aber meist die Streuung σ (in der deutschen Literatur oft als der mittlere Fehler der Einzelbeobachtung bezeichnet) oder — wegen seiner anschaulichen Bedeutung noch lieber — der wahrscheinliche Fehler ϱ der einzelnen Beobachtung verwendet. Zwischen diesen drei Größen bestehen die folgenden Beziehungen:

$$h\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}7071\ldots, \quad h\varrho = \varrho_0 = 0{,}4759\ldots,$$
$$\varrho/\sigma = \varrho_0\sqrt{2} = 0{,}6745\ldots \qquad (3)$$

Dabei ist ϱ_0 diejenige (transzendente) Zahl, für die $\Phi(\varrho_0) = 1/2$ ist. Man wird also nach (2) erwarten, daß 50% aller Meßwerte L_i im Intervall $\pm\varrho$ um den wahren Wert A liegen werden, während 68,27% aller Messungen im Intervall $\pm\sigma$ liegen sollten, da $\Phi(1/\sqrt{2}) = 0{,}6827\ldots$ ist.

In der Regel ist keine der hier auftretenden Größen A, ε, σ, ϱ bekannt. Man macht eine Gruppe von n einzelnen Beobachtungen L_i zu dem Zweck, diese Größen zu schätzen. Als Erwartungs- oder Schätzwert für den wahren Wert A dient der arithmetische Mittelwert L der L_i. Aus ihm berechnet sich mit Hilfe der scheinbaren Fehler oder Residuen $v = L_i - L$ ein *Schätzwert* für σ oder für ϱ nach den folgenden bekannten Formeln:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{[v\,v]}{(n-1)}}, \quad \varrho_s = 0{,}6745\ldots\cdot\sigma_s. \qquad (4)$$

Wie in der Fehlerrechnung üblich, bezeichnet die eckige Klammer die Summe der Fehlerquadrate. Ebensowenig wie L hängen σ_s und ϱ_s ihrer Größe nach von n ab; sie stellen ja nichts anderes dar als eben die besten aus der vorliegenden Beobachtungsgruppe herauszuholenden Werte (Schätzwerte) der

[10] S. dazu z. B. W. E. Deming u. R. T. Birge, Rev. mod. Physics **6**, 119 [1934]. Ferner Hdb. Physik, Bd. III, Kap. 12 und 13.

vollkommen durch die zu messende physikalische Größe bzw. die Genauigkeit der verwendeten Meßmethode bestimmten Werte Δ bzw. σ und ϱ. Doch werden wir zu den Schätzwerten ein um so größeres Vertrauen haben, je größer n ist, wie auch aus den folgenden Formeln für die Fehler dieser Größen klar hervorgeht.

Denkt man sich eine große Anzahl von Gruppen zu je n Beobachtungen gemacht, so werden die aus jeder von ihnen berechneten Werte von L bzw. von σ_s oder ϱ_s um den wahren Wert Δ bzw. σ oder ϱ streuen. Streuung oder mittlerer Fehler m bzw. wahrscheinlicher Fehler r des Mittelwertes L hat die Bedeutung, daß man erwarten kann, 68,27 % bzw. die Hälfte aller Mittelwerte L der einzelnen Gruppen im Intervall $\pm m$ bzw. $\pm r$ um den wahren Wert zu finden, oder auch, daß die Wahrscheinlichkeit 0,6827... bzw. 1/2 dafür besteht, daß der wahre Wert innerhalb des Intervalls $\pm m$ bzw. $\pm r$ um den Mittelwert L der einen vorliegenden Gruppe von n Beobachtungen liegen wird. Aus dieser Gruppe erhält man Schätzwerte für m und r nach den Formeln

$$m_s = \frac{\sigma_s}{\sqrt{n}}, \quad r_s = 0{,}6745\ldots \cdot m_s. \quad (5)$$

Die Schätzwerte für die Streuung $\tilde{s}$ und — falls n nicht zu klein ist — für den wahrscheinlichen Fehler $\mathfrak{r}$ von σ sind durch

$$\tilde{s}_s = \frac{\sigma_s}{\sqrt{2(n-1)}}, \quad \mathfrak{r}_s = 0{,}6745\ldots \cdot \tilde{s}_s \quad (6)$$

gegeben. $\tilde{s}$ und $\mathfrak{r}$ haben in bezug auf σ oder σ_s eine analoge Bedeutung wie m und r in bezug auf Δ oder L. Die entsprechenden Schätzwerte für die Streuung und für den wahrscheinlichen Fehler von ϱ ergeben sich aus (6) durch Ersatz von σ_s durch ϱ_s.

Die Streuung σ der Linienverhältnisse

Alle diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, daß nur zufällige Fehler vorhanden sind. In den bisher gemessenen Isotopenhäufigkeiten steht nun genügend Material zur Verfügung, um ein wenig Statistik zur Überprüfung dieser Voraussetzung zu treiben. Dafür wurden fast sämtliche L-Werte aufgenommen, die nach der beim Hafnium entwickelten photometrischen Methode bei den Elementen Hafnium[6], Kupfer[7], Ruthenium[7], Cadmium[8], Nickel[8], Neodym[9], Samarium[9] und Wolfram[9] gemessen wurden. Für jede Beobachtungsgruppe wurden außer dem Mittelwert L die Schätzwerte der Streuung σ nach (4) und des mittleren Fehlers $\tilde{s}$ der Streuung nach (6) berechnet. Weggelassen wurden lediglich Gruppen, bei denen die Anzahl der Beobachtungen $n \leq 11$ war (insgesamt drei, zwei bei Nickel und eine bei Cadmium), da bei kleinem n der nach (4) sich berechnende Schätzwert σ_s einen zu ungenauen Wert für σ ergibt. Bei den verwendeten Beobachtungsgruppen liegen die Werte von n im Bereich $17 \leq n \leq 64$. Bei Kupfer wurde nur die mit Krypton als Eichelement gemessene Beobachtungsgruppe aufgenommen, da die Messungen mit Zink als Eichelement aus drei verschiedenen Beobachtungsgruppen mit $n = 8$. 7 bzw. 9 bestehen.

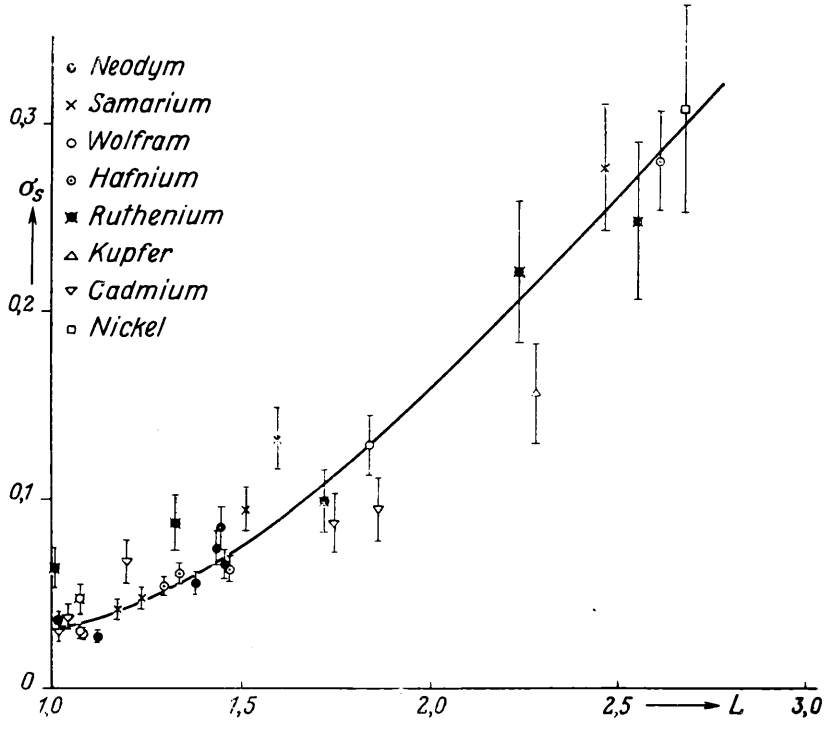


Abb. 1. Die Streuung σ der Linienverhältnisse in Abhängigkeit von der Größe L der Linienverhältnisse.

So ergaben sich insgesamt 32 verschiedene Beobachtungsgruppen mit jeweils verschiedenen Werten von L und n für die Statistik.

In Abb. 1 sind die σ_s-Werte als Funktion der Linienverhältnisse L aufgetragen. Die Punkte liegen

recht gut auf einer mit L monoton wachsenden Kurve, ganz in Übereinstimmung mit dem, was man von unserer Methode erwarten muß. Diese soll ja um so genauer sein — d. h. um so kleinere Streuung σ zeigen — je mehr sich das Linienverhältnis L dem Wert 1 nähert. Die empirische Beziehung von Abb. 1 ist bereits so sicher etabliert, daß Rechenfehler sich sofort durch herausfallende Punkte markieren. Zum Beispiel schienen zuerst die σ_s-Werte sämtlicher Neodym-Messungen um einen Faktor, der sich aus der Kurve zu etwa 3 ablesen ließ, zu hoch zu sein; wie sich bald zeigte, hatte sich bei der Berechnung von $[v\,v]$ auf der Rechenmaschine das Komma um eine Einheit verschoben, so daß wir noch durch $\sqrt{10}$ zu dividieren hatten, um die richtigen Werte zu erhalten.

Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß die σ_s-Werte bei den Linienverhältnissen jedes neu gemessenen Elementes immer wieder auf die gleiche Kurve fallen. Das zeigt zumindest, daß der Betrag, den die zufälligen Fehler zur Streuung leisten, stets der gleiche bleibt und nur von L abhängt; das Hinzutreten unbekannter konstanter Fehler kann höchstens den nach (4) berechneten Betrag von σ um einen konstanten Faktor erhöhen. Die Fehlerrechnung schreibt nun vor, daß bei der Berechnung der Streuung neuer Beobachtungsgruppen nach einer Methode, deren Genauigkeit durch σ-Bestimmungen früherer Messungen bereits bekannt ist, die Erfahrungen des alten Beobachtungsmaterials mit verwendet werden sollen; m. a. W. wir würden bei zukünftigen Messungen von Linienverhältnissen genauere Werte für σ und damit auch genauere Werte für ϱ sowie für m und r erhalten, wenn wir graphisch aus der Kurve den Wert für σ für das zugehörige L aufsuchen, statt seinen Schätzwert nach (4) zu berechnen. Die folgende Statistik soll dazu dienen, zu überprüfen, inwieweit die Kurve von Abb. 1 die wahren Werte von σ ergibt.

Die Verteilung der Fehler von σ

Es wurde also für jeden der 32 gemessenen L-Werte der zugehörige Ordinaten-Wert der empirischen Kurve von Abb. 1 abgelesen und angenommen, daß dieser den „wahren Wert" σ der Streuung darstellt. Dann wurden die „wahren Fehler" $\mathfrak{u} = \sigma_s - \sigma$ gebildet und ihre Verteilung untersucht. Dazu wird uns der Faktor $k_\mathfrak{s}$ interessieren, für den $|\mathfrak{u}| = k_\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}_s$ ist. Dieser Faktor ist, wie aus Gl. (6) und dem im Anschluß daran über die Berechnung der Fehler von ϱ_s Gesagten hervorgeht, der gleiche, ob mit $\mathfrak{s}_s$ der Schätzwert der Streuung von σ_s oder von ϱ_s gemeint ist. Da wir hier die Verteilung der $\mathfrak{u}$ und nicht die der ε untersuchen, spielt in Gl. (3) $\mathfrak{s}$ die Rolle von σ; wir verwenden ferner dafür den durch (6) gegebenen Schätzwert $\mathfrak{s}_s$, weil wir ja gerade untersuchen wollen, wie weit die Gleichungen für die Schätzwerte der Fehler in unserem Fall gelten. Nach (2) und (3) berechnet sich dann die Wahrscheinlichkeit $P(\mathfrak{u})$ dafür, daß der „wahre Fehler" bei einer Beobachtung (d. h. hier bei einem Mittelwert L) den $k_\mathfrak{s}$-fachen Wert von $\mathfrak{s}_s$ nicht überschreitet, zu

$$P(k_\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}_s) = \Phi\left(\frac{k_\mathfrak{s}}{\sqrt{2}}\right). \tag{7}$$

Die zu $P(\mathfrak{u})$ komplementäre Wahrscheinlichkeit $P^*(\mathfrak{u})$ dafür, daß der Fehler $\mathfrak{u}$ einer Beobachtung das $k_\mathfrak{s}$-fache der Streuung $\mathfrak{s}_s$ zumindest erreicht, ist

$$P^*(k_\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}_s) = 1 - \Phi\left(\frac{k_\mathfrak{s}}{\sqrt{2}}\right). \tag{8}$$

Theoretisch sollte also der Fehler $\mathfrak{u}$ in $n\,P^*$ Fällen so groß sein, daß ein vorgegebener Wert von $k_\mathfrak{s}$ auch tatsächlich erreicht wird; dabei ist in unserem Fall $n = 32$ zu setzen. Ferner berechnet sich die Mindestgröße des zu erwartenden größten $k_\mathfrak{s}$-Wertes $k_{\mathfrak{s}\,[\max]}$, dessen Anzahl $n\,P^* = 1$ ist, nach (8) aus

$$\Phi\left(\frac{k_{\mathfrak{s}\,[\max]}}{\sqrt{2}}\right) = \frac{n-1}{n} \tag{9}$$

mit $n = 32$.

Eine analoge Betrachtung gilt natürlich auch für den Schätzwert $\mathfrak{r}_s$ des wahrscheinlichen Fehlers von σ_s oder ϱ_s sowie für den zugehörigen Faktor

$$k_\mathfrak{r} = k_\mathfrak{s}/0{,}6745\ldots, \text{ für den } |\mathfrak{u}| = k_\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_\mathfrak{s}$$

ist. Die Wahrscheinlichkeiten P und P^* sowie $k_{\mathfrak{r}\,[\max]}$ berechnen sich ganz entsprechend aus:

$$P(k_\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_s) = \Phi(k_\mathfrak{r}\,\varrho_0), \tag{7a}$$

$$P^*(k_\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_s) = 1 - \Phi(k_\mathfrak{r}\,\varrho_0), \tag{8a}$$

$$\Phi(k_{\mathfrak{r}\,[\max]}\,\varrho_0) = \frac{n-1}{n}. \tag{9a}$$

In Abb. 2 ist nun nach links bzw. nach rechts die nach (8) bzw. (8a) berechnete Kurve $32 \cdot P^*(k_\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}_s)$ bzw. $32 \cdot P^*(k_\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_s)$ voll ausgezogen eingezeichnet. Ferner wurde aus den beobachteten $\mathfrak{u}$-Werten $k_\mathfrak{s} = \dfrac{|\mathfrak{u}|}{\mathfrak{s}_s}$ bzw. $k_\mathfrak{r} = \dfrac{|\mathfrak{u}|}{\mathfrak{r}_s}$ gebildet und abgezählt, in wieviel Fällen die bei der Abszisse besonders be-

zeichneten Werte (0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0) von k_s bzw. k_r erreicht werden. Bei jedem dieser Werte wurde diese Anzahl durch einen ausgefüllten Kreis (verbunden durch den gestrichelten, gebrochenen Linienzug) markiert. Wie man sieht, liegen diese beobachteten Punkte für k_s und für k_r durchwegs oberhalb der durch die Kurve gegebenen theoretischen Werte. Die Fehler u von σ streuen also beträchtlich mehr, als nach Formel (6) zu erwarten ist. Auch die beobachteten größten Werte von k_s und von k_r sind ziemlich viel größer als die nach (9) und (9a) berechneten Mindestgrößen dafür (s. Tab. 1). Die nach (6) errechneten Schätzwerte von $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{r}$ wurden daher versuchsweise um die Faktoren 1,30; 1,40; 1,50; bzw. 1,60 erhöht, d. h. die beobachteten Werte von k_s und k_r durch diese Faktoren dividiert und jeweils wieder die bereits für k_s und k_r besprochene Abzählung durchgeführt. Die entsprechenden Punkte wurden als Vierecke, leere Kreise, Kreuze bzw. Dreiecke

Theoret.	Beobachtet				
k_s	k_s	$k_s/1{,}30$	$k_s/1{,}40$	$k_s/1{,}50$	$k_s/1{,}60$
2,16	3,02	2,22	2,16	2,02	1,89
k_r	k_r	$k_r/1{,}30$	$k_r/1{,}40$	$k_r/1{,}50$	$k_r/1{,}60$
3,19	4,48	3,44	3,20	2,98	2,80

Tab. 1. Maximale Werte von k_s und k_r.

in Abb. 2 eingetragen. Die Punkte, bei denen $\mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{r}$ um 1,40 oder evtl. 1,50 erhöht wurde (verbunden durch den ausgezogenen bzw. strichpunktierten Linienzug), gaben die beste Anpassung an die theoretische Kurve, während die Punkte, die Erhöhungen von $\mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{r}$ um 1,30 oder 1,60 entsprechen (jeweils durch punktierte Linienzüge verbunden), deutlich ober- oder unterhalb der theoretischen Erwartung liegen. Am deutlichsten ist dies wohl bei den dafür empfindlichen Schwänzen der Kurve sowie im rechten

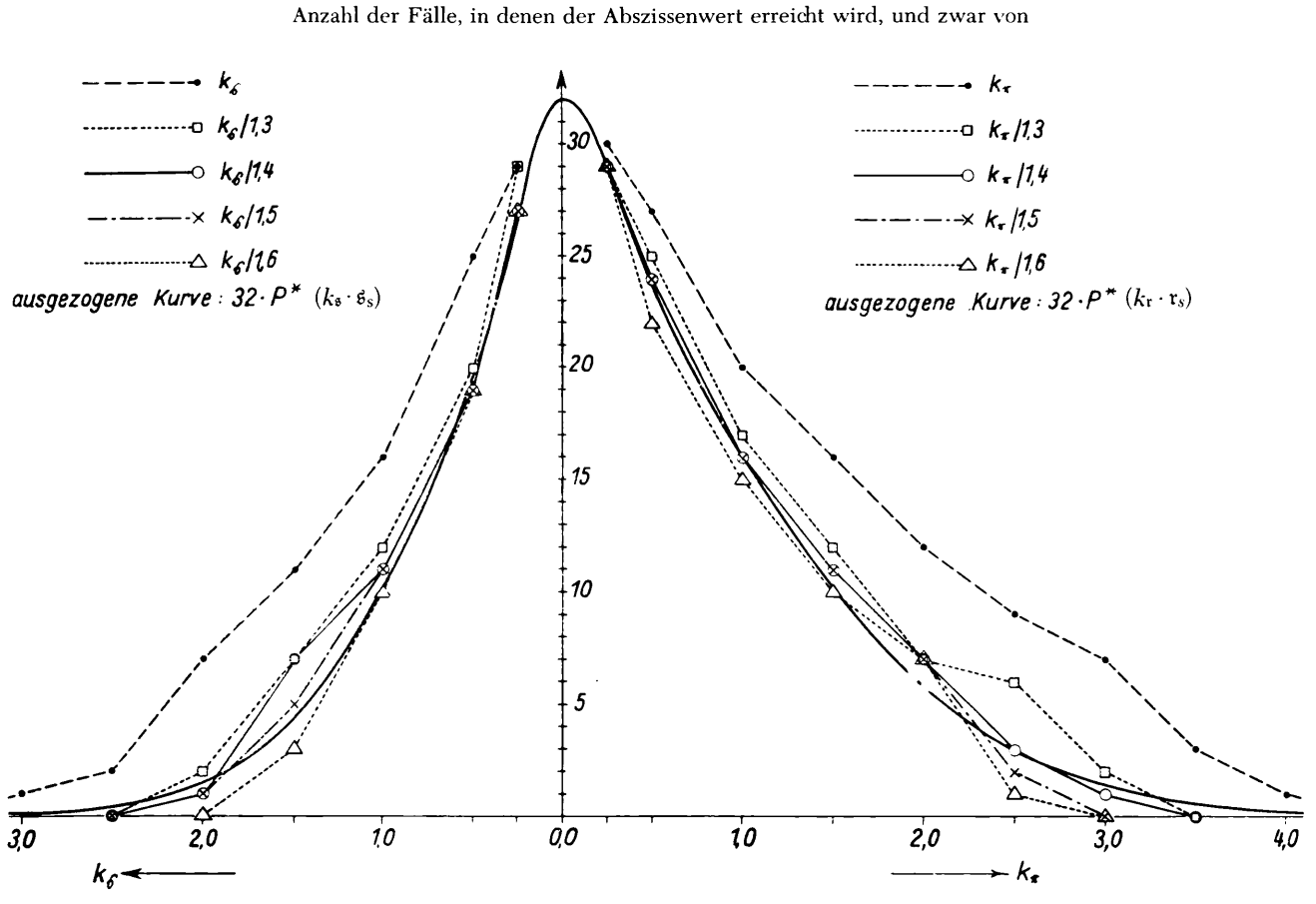


Abb. 2. Die Verteilung der Fehler von σ.

Teil der Abb. 2 zu merken, da hier der Maßstab geeigneter ist. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, gibt der Faktor 1,40 auch die beste Anpassung des beobachteten größten k_s- bzw. k_r-Wertes an die dafür nach (9) berechnete Mindestgröße. Wie schon erwähnt, würde man in Abb. 2 und Tab. 1 numerisch die gleichen Resultate erhalten haben, wenn man $u = \varrho_s - \varrho$ gesetzt, also nicht die Fehler von σ, sondern die von ϱ betrachtet und unter $\tilde{s}$ bzw. r die Streuung bzw. den wahrscheinlichen Fehler von ϱ verstanden hätte.

Schlußfolgerung

Die Ursache für eine Erhöhung von $\tilde{s}$ und r um einen Faktor 1,4 bis 1,5 ist sicher in einem unbekannten konstanten Fehler zu suchen. Durch einen solchen wird aber natürlich auch σ (bzw. ϱ) beeinflußt. Man kann aber nicht einfach σ (bzw. ϱ) in den Gln. (4) und (6) um 1,4 bis 1,5 erhöhen, da ein solcher Faktor bei der Bildung der k-Werte herausfällt und sich nicht bemerkbar gemacht haben würde. Der Faktor muß in (4) linear und in (6) quadratisch auftreten. Man erhält die gewünschte Erhöhung von σ (bzw. ϱ) sowie die von $\tilde{s}$ und r um ungefähr $\sqrt{2}$ am einfachsten[11], indem man in den beiden Gln. (4) und (6) $(n-1)$ durch $(n-1)/2$ ersetzt. Das entspricht etwa der Annahme, daß bei jeder Gruppe nicht n, sondern nur $n/2$ Beobachtungen mit statistisch unabhängigen Fehlern vorgelegen haben, d. h. daß z. B. die Fehler jeweils von zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen genau die gleichen sind. Eine Erklärung hierfür wäre die folgende. Wie bei der Beschreibung der Methode erwähnt, wurden auf jeder Platte 6 bis 7 Aufnahmen gemacht, die jeweils untereinanderstehend die Linien des Eichelementes und des zu messenden Elementes enthielten. Die statistischen Fehler bei unserer photometrischen Messung der Linienverhältnisse werden sicher zum größten Teil durch bei der Fabrikation oder bei der Entwicklung entstandene Inhomogenität der Photoplatten hervorgerufen. Wenn nun die Größe der jeweils als homogen anzusehenden Bezirke im Durchschnitt so ist (etwa 15 mm Durchmesser), daß durch sie jeweils die entsprechenden Linien von durchschnittlich zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen gleichzeitig beeinflußt werden, dann ist dadurch der gefundene Effekt zu verstehen.

Wie schon in der Hafnium-Arbeit[6] erwähnt, haben wir zur Einkalkulation eventueller konstanter Fehler überall die nach (5) berechneten wahrscheinlichen Fehler r der Mittelwerte — und zwar ziemlich willkürlich — mit dem Faktor 1,4 bis 1,5 multipliziert und dies seither stets bei allen Messungen von Linienverhältnissen nach unserer photometrischen Methode so gehalten. Das entspricht der Einbeziehung eines konstanten Fehlers, der bei unbekanntem Vorzeichen die gleiche Größe haben kann, wie der nach (5) berechnete, oder der bei bekanntem Vorzeichen halb so groß ist. Genau genommen war zur Vereinfachung der Rechnung der Faktor $1/0{,}6745 = 1{,}48$ gewählt worden, und zwar bereits bei der Berechnung von ϱ nach (4), das somit genau die Größe von σ erlangt, wenn keine konstanten Fehler berücksichtigt werden. Trifft aber die obige Erklärung für den konstanten Fehler zu — ist also in den Gln. (4), (5) und (6) überall $n-1$ oder n durch $(n-1)/2$ oder $n/2$ zu ersetzen —, dann wären die in den früheren Arbeiten[6–8] angegebenen wahrscheinlichen Fehler der Linienverhältnisse und damit auch die in Prozent angegebenen wahrscheinlichen Fehler der prozentuellen Häufigkeiten sowie der wahrscheinliche Fehler der mittleren Massenzahl [vgl. Gl. (13) und (15) der Hafnium-Arbeit[6]] nochmals um etwa den Faktor 1,4 zu vergrößern, da auch in (5) $\sqrt{n}$ quadratisch auftritt.

[11] Die folgenden Bemerkungen verdanke ich einer Diskussion mit den Herren Prof. L. Waldmann und Dr. A. Klemm.

Some Considerations Concerning Nernst's Theorem

By F. E. Simon
Clarendon Laboratory Oxford

(Z. Naturforschg. 6 a. 397—400 [1951]; eingegangen am 8. Juni 1951)

To John Eggert for his 60th birthday

Es wird diskutiert, welche Minimum-Annahmen von der klassischen Thermodynamik zum Nernstschen Theorem führen. Nernst hatte geglaubt bewiesen zu haben, daß das Verschwinden der spezifischen Wärmen zusammen mit dem zweiten Hauptsatz genügt, um sein Theorem abzuleiten. Sein Beweisgang und die Einwände gegen ihn werden besprochen.

Es wird dann gezeigt, daß ein System von Substanzen mit verschwindenden spezifischen Wärmen, aber nicht verschwindenden Entropiedifferenzen, äußerst merkwürdige Eigenschaften aufweisen würde; z. B. könnte eine Substanz trotz verschwindender spezifischer Wärme einen endlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten behalten. Es wird an einem speziellen Fall, dem des entartenden, idealen Gases, dargelegt, daß ein dem Virial-Theorem verwandter, ganz allgemeiner Satz genügt, um ein derartiges Verhalten auszuschließen. Schließlich wird die Frage aufgeworfen, ob nicht dieser Beweis für alle möglichen Systeme in Abhängigkeit von allen möglichen Parametern verallgemeinert werden könnte.

When I was asked to contribute to the volume celebrating Professor Eggert's 60th birthday my thoughts naturally went back to the time when we both were working as Nernst's assistants in the Laboratory of Physical Chemistry at the University of Berlin soon after the first world war. Eggert had just started his photochemical investigations which from then on have occupied most of his attention, while I was trying to elucidate the terms of validity of the 3rd law. As this has occupied me on and off since that time it might be appropriate to make a few observations concerning the thermodynamic background of the 3rd law, particularly as some related points have more recently been discussed by Schottky[1].

In the early twenties a number of systems had been found which taken at their apparent face value seemed to contradict the 3rd law; (in particular: solutions, mixed crystals and glasses). A careful investigation showed however, that these systems were frozen-in in a state of disorder and were not in internal thermodynamic equilibrium. Naturally a law of thermodynamics can only apply to systems in thermodynamic equilibrium; frozen-in systems do not contradict the 3rd law only but thermodynamics in the ordinary sense cannot be applied to them. These investigations finally led to the following statement[2] of the 3rd law: „At absolute zero the entropy differences disappear between any states of a system which are in internal equilibrium." Generally a system is only frozen-in as regards one parameter and not another, so the following formulation may be preferred[3]: „The contribution to the entropy of a system due to each component which is in internal equilibrium disappears at absolute zero." I believe that this part of the history of the 3rd law can now be regarded as closed.

There is another point however, which was discussed quite vigorously soon after the enunciation of the 3rd law and to which no definite answer has yet been given. It is obvious that without introducing some postulates characteristic of quantum theory it is impossible to derive the 3rd law from classical thermodynamics. The question is what are the minimum assumptions that we must make.

One of the postulates of the 3rd law as formulated by Nernst is the disappearance at absolute zero of the temperature coefficient of the energy (U) (or of the enthalpy). This condition is, as we now know, fulfilled by the fact that the specific heats of all substances disappear on approaching absolute zero. The second postulate is that the temperature coefficient of the free energy (F) (or of the thermodynamic potential) disappears at absolute zero. While

[1] W. Schottky, Naturwiss. **31**, 440 [1943].
[2] F. Simon, Z. Physik **41**, 806 [1927]. Ergebn. exakt. Naturwiss. **9**, 222 [1930]; W. Schottky, Thermodynamik, Berlin 1929. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1939, p. 224 ff.
[3] F. Simon, Physica **4**, 1089 [1937].

it is obvious that the second condition includes the first, the opposite does not apply directly as we may see from the integrated form of the Gibbs-Helmholtz Equation:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v\,(T=0)}.$$

The condition $\partial U/\partial T = 0$ is not by itself sufficient to derive the 3rd law for it does not exclude the existence of a finite $\partial F/\partial T$ at absolute zero, i.e. of finite entropy differences.

Nevertheless Nernst[4] believed that he could derive his Theorem from the single condition that the specific heats disappear. We can best describe his arguments by using a diagram showing the entropy, a concept he preferred to avoid: Let us take a system consisting of a substance with vanishing specific heats[4a] but *not* obeying the 3rd law. Figure (1) gives the entropy of such a substance as a function of temperature for different values of a second parameter, which in order to fix our ideas we take to be the volumen (curves $v_1 - v_4$). This system differs from a classical one because the entropy curves do not tend towards minus infinity and it does not obey the 3rd law because the curves do not end up in a single point at absolute zero. The unattainability of absolute zero is a triviality in classical systems because the work needed to cool down a substance to that temperature becomes infinite. It is also a consequence of the 3rd law. In our imaginary system, however, absolute zero could be attained; an adiabatic change of the volume would lead us from point A to B.

Let us now run through a Carnot cycle between the temperature T and a very low but finite temperature T^l. We expand adiabatically from A to B^l, compress isothermally from B^l to C^l, compress adiabatically from C^l to D and return isothermally to A. In this cycle it is necessary to have a bath at constant temperature T^l to take away the heat ($= B^l BCC^l$) given out during the isothermal compression $B^l C^l$. If however, the expansion has taken us down to absolute zero (i.e. $T^l = 0$), Nernst argued that a completely new situation arises: a temperature bath is no longer needed as even in classical systems there is no reversible development of heat at absolute zero. One can therefore carry out a Carnot cycle between the temperature T and absolute zero, the whole effect of which is that a certain amount of heat is absorbed at a finite temperature and all this heat energy is transformed into mechanical work. This would be a perpetual motion machine of the second kind and in contradiction to the second law. So Nernst concluded that it must be impossible to reach absolute zero. Hence it follows that such systems as we have described cannot exist[5].

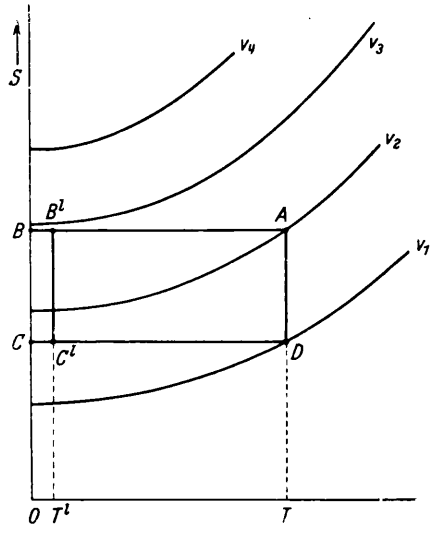


Fig. 1. Entropy — temperature diagram of a substance with disappearing specific heats but non — disappearing entropy differences.

Nernst thus believed he had deduced his Theorem from the 2nd law plus the fact that the specific heats disappear. Many objections have been made against the validity of Nernst's argument[6] and I am going now to mention the most important of them, (not in chronological order):

(1) Bennewitz[7] argued that as each step in Nernst's procedure was in agreement with the 2nd law the cycle taken as a whole could not be in

[4] W. Nernst, Berlin, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl., Feb. 1st. 1912; Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, p. 72.

[4a] When I speak in an abbreviated sense of the specific heats disappearing, I mean that they do so in such a way that the entropy at absolute zero remains finite. (See F. Simon, l. c. [2], p. 226.)

[5] We had better add that if a system seems by experiment to have an entropy diagram like fig. 1, then it cannot be in internal equilibrium.

[6] As the law of the unattainability of absolute zero may be shown by more rigorous reasoning to be a direct consequence of the 3rd law it is not of course invalidated by the following criticisms. (F. E. Simon, The approach to the absolute zero, Very Low Temperatures, Science Museum, p. 58, 1937; see also Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics, p. 225.)

[7] K. Bennewitz, Handbuch der Physik **9**, 172 [1926].

contradiction to it. This objection does not seem to me to be a valid one. It is true that according to the second law a Carnot cycle working between a finite temperature and absolute zero would convert the whole of the heat energy into free energy. It is also obvious, however, that if absolute zero can be attained the cycle would make nonsense of the second law. A piece of machinery which fully converts heat into free energy is a perpetuum mobile of the second kind and this is not changed by the fact that absolute zero may be reached inside this machinery for part of the time.

(2) Planck[8] has shown in the 4th edition of his „Wärmestrahlung" that however many degrees of freedom a system may have, there exists a temperature below which the laws of thermodynamics may not be applied. The reason is that because of quantum effects, the effective number of degrees of freedom becomes so small that it is no longer permissible to speak of a thermal state or even of a temperature. He concludes that all those thermodynamic considerations which postulate an indefinite cooling down of a substance lose their validity: in particular, he rules out imaginary experiments which are based on the use of absolute zero. Planck does not mention specifically Nernst's cycle but it seems quite probable that he had it in mind. I personally cannot see how Planck's remarks could invalidate Nernst's cycle; the main point in our example is that the continuing expansion will lead to complete extraction of the heat content and whether one can define the temperature in the vicinity of absolute zero seems immaterial. Also I cannot see why one should be forbidden to consider changes of a parameter like the volume at absolute zero; that is what the theory of elasticity does implicitly all the time.

(3) The most serious objection to the Nernst cycle was put forward by Einstein[9]: he pointed out that although it may be impossible to perform an imaginary cycle because of experimental difficulties it is essential that it can be carried out at least in principle. Now we can never make an experiment completely reversible, nor can we completely avoid heat transfer from warmer parts of the apparatus to the colder ones. It is true that most of the imaginary experiments used in thermodynamics are open to this criticism but generally one can always imagine that these irreversible changes can be reduced to smaller and smaller proportions of the total change, so that the results derived from such considerations give the limiting value for perfectly reversible processes. In Nernst's cycle however, the situation is different. If we have even the smallest irreversible change during the part of the process carried out at the absolute zero, the whole process cannot work; because as soon as we have a temperature only slightly higher than absolute zero, the compression necessarily results in the development of heat and we return to higher temperatures on a parallel to the T axis. This will happen in the very first moment we arrive at absolute zero and the subsequent compression will therefore lead us immediately back along the line BA; hence it is imposible to realise the line BC.

Einstein's argument is certainly irrefutable. His thesis however does not seem to be *directly* connected with Nernst's train of thought and one therefore does not feel quite happy with this kind of argument; in particular as we know now that the heat conductivities of all finite bodies tend towards zero with falling temperature and that many processes like for instance the elastic deformation of solid bodies become more and more reversible the lower the temperature.

Nernst, it must be emphasised, never agreed that the objections were valid and in the last words of the last edition of his book[10], he reaffirms this conviction. Nevertheless one has to admit that the attempt to derive the 3rd law from the 2nd plus the vanishing of the specific heats has not succeeded. One has even to go further: in the late twenties and early thirties various scientists, particularly Eucken[11] and Fowler[12] voiced their belief that the 3rd law is not generally valid. Obviously these scientists must have thought that systems like the one we have discussed and which seemed so absurd to Nernst were quite feasible and could exist in nature under equilibrium conditions.

In actual fact such systems would have some very odd properties. Let us consider as an example a solid

[8] M. Planck, Wärmestrahlung, 4th Edn. Leipzig 1921, p. 218.

[9] A. Einstein, La Structure de la Matière. Congrès Solvay 1913. Paris 1921, p. 293 ff.

[10] W. Nernst, l. c. [4], p. 197.

[11] W. Eucken, see e. g. Lehrbuch der Chemischen Physik, Leipzig 1930, p. 58, 59.

[12] R. H. Fowler and T. E. Sterne, Rev. mod. Physics **4**, 707 [1932]. „We reach therefore the rather ruthless conclusion that Nernst's Heat Theorem strictly applied may or may not be true, but is always irrelevant and useless — applied to ‚ideal solid states' at the absolute zero which are physically useful concepts the theorem though often true is sometimes false, and failing in generality must be rejected altogether."

like the one illustrated in the figure. We can see at once that as

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{3\alpha}{K}$$

(3α = thermal expansion coefficient,
K = compressibility)

the thermal expansion remains finite down to absolute zero, (we exclude the case of the compressibility becoming infinite for which there is not the slightest indication). We then would have the absurd situation (contradictory to Grüneisen's law) that this solid body would possess a thermal expansion which remains finite but a specific heat which tends to zero in approaching absolute zero. Does one really need a new postulate to show that this is impossible? Perhaps it may be possible to exclude such states by considerations of statistical mechanics rather than from thermodynamic ones[13].

There is one particular case where one can show that a very general law of statistical mechanics is sufficient to lead from the vanishing of the specific heats to the vanishing of the entropy differences. Let us consider an ideal gas: It is a well known result of statistical mechanics that for systems in internal equilibrium:

$$pV = \frac{2}{3}E, \qquad (E = \text{kinetic energy}) \tag{1}$$

a relation which also holds in quantum theory[13a] and which in classical theory can be derived from the Virial Theorem.

If we differentiate with respect to T at constant v and introduce

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T,$$

we arrive at:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{2}{3}\frac{C_v}{V}. \tag{2}$$

Now let us assume we measure the specific heat of a gas at constant volume and we find that the specific heat tends towards zero with falling temperature. It then follows from equation (2) that the entropy differences must also disappear[14].

We thus have here one case in which the application of a very general law has taken us from the vanishing of the specific heats to the vanishing entropy differences. Is it not possible that this kind of consideration can be extended in full generality to cover all parameters of all systems in internal equilibrium, however complicated?

One may ask however if thinking on these lines is really meaningful. The theoretical physicist tries to calculate the thermal properties of a system by first finding its entropy and subsequently deriving the specific heat and where the calculation of the entropy has been possible it has always led to agreement with the 3rd law. Nevertheless our problem seems to be of intrinsic interest, particularly as quantum statistics have not yet provided a completely general proof oft the 3rd law, which means that the lowest energy state is never degenerate. Of course it may turn out that the suggested generalisation can be shown to be impossible, but then at least a definite answer would have been given to this problem started by Nernst's cycle nearly 50 years ago.

[13] A thermal expansion need not necessarily be caused by the molecular motion but may also be due to an internal transition. For example in Invar a thermal transition gives rise to a contraction of the volume which just about compensates the ordinary thermal expansion at room temperature, so that the overall expansion is about zero. The internal transition, however, must be accompanied by a change in energy and we would therefore again have a connection between volume change and heat capacity.

[13a] e. g. Schroedinger, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1946, p. 52, equ. (7.30).

Prof. Born has informed me that equ. (1) can be derived in an elementary manner both for classical and quantum theory.

[14] Incidentally C_p would fall more slowly than C_v; it can easily be shown that $C_p - C_v$ would become proportional to T.

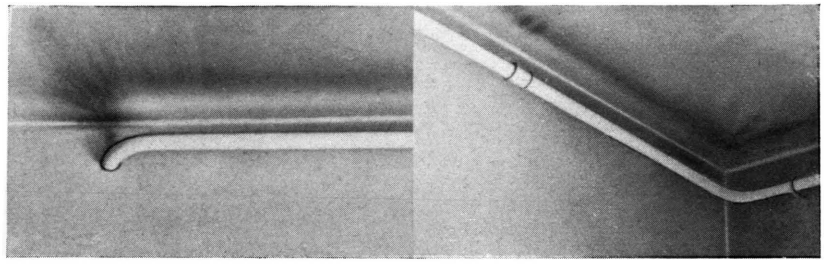


Abb. 1. Abb. 2.

Abb. 1. Staubabscheidung durch Thermodiffusion oberhalb einer Heizleitung. Man beachte die radiale Strömungsrichtung in der Nähe der Biegung und den verstärkten Niederschlag bei der Wanddurchführung.

Abb. 2. Anderer Abschnitt des Rohres von Abb. 1. Die beiden schwarzen Flecken links oben entsprechen den vorspringenden Rändern der darunterliegenden Muffe. Die stark geschwärzte Fläche rechts unten gehört zu einer Außenmauer. Die Mauerkanten bleiben heller als die Umgebung, da die Strömung dort nicht bis zur Oberfläche durchgreift, so daß die Staubpartikeln einen größeren Weg zurückzulegen haben.

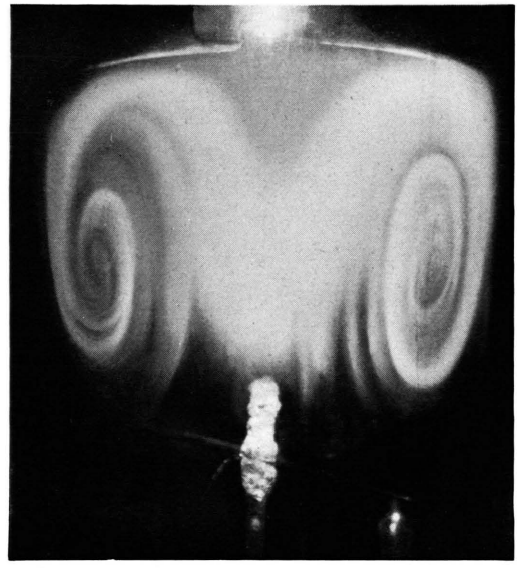


Abb. 7. Salz-Abscheidung auf der Glocke mit Schutzring; bei 50 mm Hg; die Zerlegung der Strömung in die beiden Wirbel erfolgt hier besonders leicht.

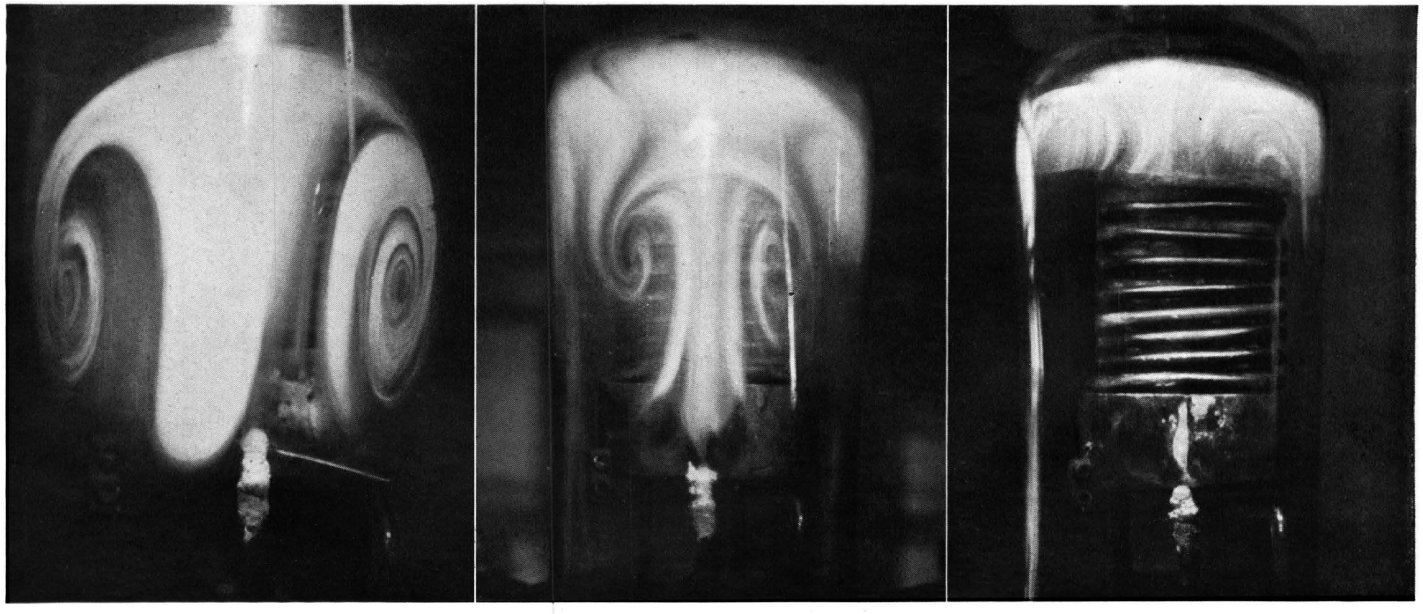


Abb. 4. 30—40 mm Hg. Abb. 5. 90 mm Hg. Abb. 6. 200 mm Hg.

Abb. 4—6. Salzniederschläge bei Unterdruck an der vorderen Glockenwand ohne Schutzring.

Niederschlagsbilder von Gasströmungen durch Thermodiffusion

Von KLAUS CLUSIUS und HORST MEYER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **6a**, 401—402 [1951]; eingegangen am 1. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden Versuche mitgeteilt, um die durch eine Wasserstoff-Flamme hervorgerufenen Konvektionsströmungen bei Drucken von 30 bis 200 mm Hg durch Niederschläge von verdampftem Salz scharf sichtbar zu machen und so zu fixieren.

1. Die Staubabscheidung durch Thermodiffusion ist eine im täglichen Leben weit verbreitete Erscheinung[1]. Staub, Rauch und andere in der Luft befindliche Schwebeteilchen, die einem Temperaturgradienten ausgesetzt sind, wandern in der Richtung der fallenden Temperatur. Deshalb schwärzen sich Decken und Wände über einer Heizung oder einem Dampfrohr dort, wo sie vom aufsteigenden, warmen Luftstrom getroffen werden. Die suspendierten Teilchen streben nach der kalten Wand, an der sie sich niederschlagen. In Fabriken und Laboratorien zeichnet sich im Laufe der Jahre auf der Innenseite der Wände die eiserne Gebäudekonstruktion dunkel ab, da infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Metalls die Wand im Winter dort kälter ist als die Umgebung, so daß an diesen Stellen die Luft einem größeren Temperaturgradienten ausgesetzt ist. Die erzeugten Niederschläge sind gewöhnlich diffus und an den Orten höherer Temperaturgradienten besonders ausgeprägt (Abb. 1 u. 2*).

2. Wir haben neuerdings mit einer Anordnung, in der die Verbrennung von Wasserstoff bei Unterdruck untersucht wurde, recht scharfe Niederschlagsbilder von Salznebeln durch Thermodiffusion erhalten, die eine deutliche Vorstellung von den im Gasraum herrschenden Strömungsverhältnissen geben.

Die Verbrennungskammer besteht aus einer Glasglocke von $\sim 1{,}5\,l$ Inhalt, die auf einen kräftigen, eisernen Teller aufgeschliffen ist (Abb. 3*). Die Verbrennungswärme wird durch eine kupferne, von 12° kaltem Wasser durchströmte Kühlschlange abgeführt. An ihr schlägt sich zugleich der gebildete Wasserdampf nieder, so daß die Glocke während der Versuche klar von Feuchtigkeit bleibt. Die Gase strömen im stöchiometrischen Verhältnis durch Strömungsmesser und Hahn- und Kapillarsysteme zur passenden Druckreduzierung. Während der Sauerstoff unmittelbar in die Glocke tritt, verbrennt der Wasserstoff an einer Pyrex-Düse, deren Außenseite und Rand vorher im Gebläse mit geschmolzenem Kochsalz überkrustet worden sind.

Die Glocke wird bis zu einem Druck von etwa 10 mm Hg mit Helium und Sauerstoff gefüllt, der Wasserstoffstrom angestellt und durch einen Funkenstrom bis zum Bestehen einer stationären Flamme gezündet. Bei größerem Unterdruck sind die anfänglich auftretenden Explosionen harmlos. Erhöht man die Sauerstoffkonzentration, so zieht sich die Flamme stark zusammen, weil die Verbrennungsgeschwindigkeit zunimmt. Die Reaktionswärme verteilt sich dann auf eine kleinere Fläche und reicht aus, um den Salzbelag am Düsenrand zu schmelzen und zu verdampfen. Der Salzdampf wird von der entstehenden Konvektionsströmung mitgenommen und kondensiert sich erst wieder in einiger Entfernung von der Flamme zu einem Aerosol. Dieses schlägt sich größtenteils an der Glocke auf der dem Kühler abgewandten Seite nieder. Manchmal dient auch eine vertikale Glasplatte zwischen Flamme und Kühler als Auffänger. Bei den niedrigsten Drucken von 30 bis 40 mm Hg kann man auf den Heliumzusatz, der die Diffusion verbessern soll, verzichten. Hier verhalten sich nämlich alle Gase praktisch gleich, da der Sauerstoffpartialdruck ohnehin nicht unter einen bestimmten Grenzwert sinken darf und das Restgas überwiegend aus Wasserdampf besteht. Brauchbare „Bilder" zeigen sich nach $^1/_2$ bis 2 Minuten, worauf die Gasströme abgestellt und die Niederschläge photographiert werden.

3. Bei hohen, in der Nähe von Atmosphärendruck liegenden Drucken zeigen die Abscheidungen das übliche Aussehen, indem sie im Oberteil der Glocke einen gleichmäßigen, diffusen Beschlag bilden. Geht man aber zu Drucken von 100 mm Hg und tiefer über,

* Abb. 1 u. 2, s. Tafel S. 400 a; Abb. 4—6, s. Tafel S. 400 b.

[1] K. Clusius, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, S. 23; siehe auch die Bemerkung von T. L. Ibbs, Trans. Faraday Soc. **32**, 1082 [1936].

so ändert sich die Struktur des Belags völlig (Abb. 4 bis 7*). Man erkennt dann deutlich das Vorliegen der aufsteigenden Ströme über der Düse, die durch die obere Begrenzung des Gefäßes in zwei sich einrollende Wirbel zerlegt wird. Diese Struktur wird durch die Form des Versuchsgefäßes mit dem seitlich angeordneten Kühler hervorgerufen.

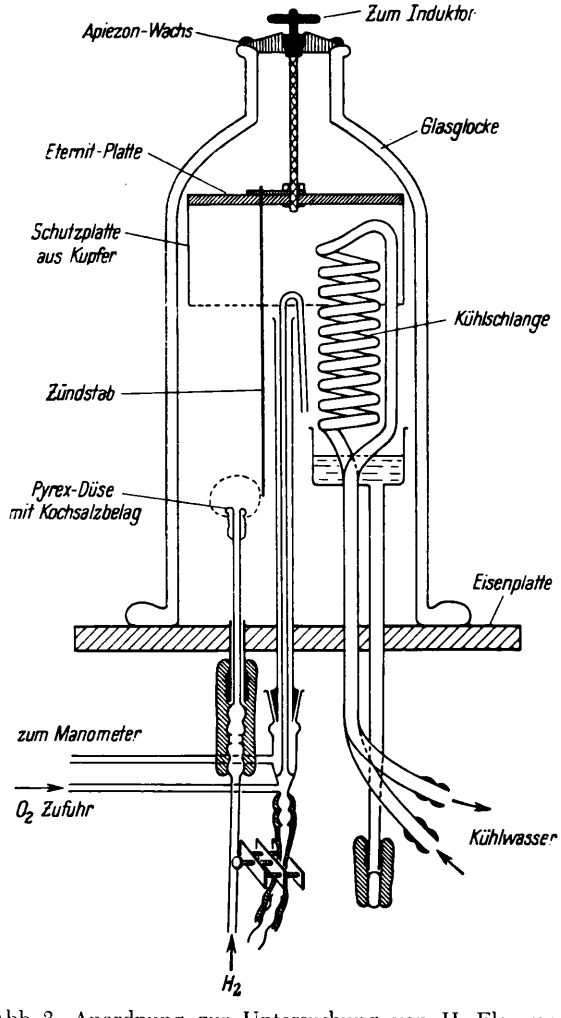


Abb. 3. Anordnung zur Untersuchung von H_2-Flammen und Salzniederschlägen bei Unterdruck; Maßstab 1 : 3.

Zu einem qualitativen Verständnis der notwendigen Bedingungen, die zu scharf begrenzten, zart strukturierten Niederschlagsbildern führen, gelangt man auf folgendem Wege: Die innere Reibung der Gase ist in dem hier in Betracht kommenden Bereich kaum vom Druck abhängig, so daß die Konvektionsgeschwindigkeit der heißen Flammengase in erster Näherung dem Druck proportional ist. Tatsächlich kann man bei Drucken von 30 bis 40 mm Hg in geeigneter Beleuchtung die Bildung der Nebelfäden in einiger Entfernung über der Flamme und ihre Zirkulation im Gasraum bequem mit dem Auge verfolgen. Bei hohen Drucken ist dies dagegen unmöglich, da eine viel zu schnelle Konvektion verbunden mit einer energischen Durchwirbelung statthat. Ferner ist mit sinkendem Druck die Diffusion, die dem Druck umgekehrt proportional ist, stark heraufgesetzt, bei 30 bis 50 mm Hg etwa auf das 20-fache gegenüber den Verhältnissen bei Atmosphärendruck. Beide Effekte, die verminderte Konvektion und die gesteigerte Diffusion, wirken also in der gleichen Richtung so, daß sich bei kleinen Drucken der Einfluß der Diffusion gegenüber dem der Konvektion überwiegend geltend macht. Die Salzteilchen setzen sich dann aus den langsam zirkulierenden heißen Verbrennungsgasen auf der kalten Wand durch Thermodiffusion so rasch ab, daß die Struktur der Strömung noch im Niederschlag in Einzelheiten sichtbar und somit fixiert wird. Unsymmetrien in der Dichte des Belages sind vorwiegend durch ungleichmäßige Verdampfung des Salzes bedingt.

Mit der voranstehenden Erklärung kann man den Einfluß des Druckes auf das Aussehen des Niederschlages qualitativ gut verstehen. Beim kleinsten Druck (30 bis 40 mm Hg) ist der mittlere Diffusionsweg am größten; entsprechend beginnt auf Abb. 4 der Niederschlag schon unterhalb des Düsenrandes, er ist im aufsteigenden Teil breit angelegt, und die Konvektion setzt sich nicht bis in den Oberteil der Glocke durch. Bei Abb. 5 mit 90 mm Hg erfolgt die Abscheidung erst oberhalb der Düse, der aufsteigende Gasstrom erscheint schmaler und gelangt bis in den Oberteil der Glocke. Bei 200 mm Druck auf Abb. 6 ist der mittlere Diffusionsweg bereits kleiner als dem Abstand Düse—Glaswand (3 cm) entspricht; die rasche Konvektion trägt den Salznebel bis hoch in die Glocke hinauf, die unten beschlagfrei bleibt, und es sind nur noch schwache Reste der Strömungsstruktur zu erkennen. Bei weiterer Drucksteigerung ändert sich das Bild nur noch dahin, daß der Belag ganz diffus wird.

4. Der vorliegenden Darstellung entspricht auch die Form der Flamme, worauf wir an anderer Stelle zurückkommen werden[2]. Die in ästhetischer Hinsicht recht befriedigend anmutenden „Salzbilder" regen dazu an, die Strömungsverhältnisse im Bereich kleiner Drucke noch bei anderen Vorgängen, z. B. in Injektordüsen von Dampfstrahlpumpen, bequem sichtbar zu machen.

* Abb. 4—6, s. Tafel S. 400b; Abb. 7, s. Tafel S. 400a.

[2] Erscheint in Helv. chim. Acta.

Beobachtungen an anomalen Brennerflammen

Von W. JOST und L. SIEG

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 403—405 [1951]; eingegangen am 8. April 1951)

Herrn J. Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Im folgenden wird in der Hauptsache ein größeres Material von direkten und Schattenaufnahmen gestörter Brennerflammen reproduziert. Dabei werden z. Tl. unerwartet irreguläre Strukturen beobachtet. Die Möglichkeiten der Deutung dieser Erscheinungen werden diskutiert.

Nachdem gelegentliche ältere Beobachtungen anomaler Flammen nicht zu tiefergehenden Untersuchungen geführt hatten[1], fand Behrens[2] die Erscheinungen erneut und teilte neben quantitativen Messungen auch Deutungsversuche mit, die wesentlich Diffusionsvorgänge benutzen. Der eine von uns[3] hatte darauf hingewiesen, daß „räumliche Periodizität" in reagierenden homogenen Systemen auftreten kann, wenn dadurch die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, also — bei geeigneten Nebenbedingungen — die Geschwindigkeit der Entropieproduktion vergrößert wird[4]. Den Beobachtungen und theoretischen Erwägungen vorausgegangen war eine theoretische Arbeit von Clusius, Kölsch und Waldmann[5], in der zur Deutung der gefundenen Isotopentrennung in aufsteigenden mageren H_2-D_2-Flammen postuliert werden mußte, daß diese Flammen aus einer Art Röhrensystem beständen, das sich aber zunächst der Beobachtung entzog. In späteren eindrucksvollen Untersuchungen konnten Clusius[6] und Mitarbeiter diese Deutung durch Aufnahmen, die im äußeren Erscheinungsbild den Behrensschen Beobachtungen nahekamen, unmittelbar verifizieren.

Es ist wohl vorstellbar, daß eine anfangs ebene oder konische stationäre Brennzone eine periodisch gewölbte Struktur annimmt; wenn nämlich durch Diffusion innerhalb der Brenn„fläche" eine derart veränderte Konzentrationsverteilung hervorgerufen werden kann, daß insgesamt die Geschwindigkeit der Umsetzung zunimmt. Dabei fragt es sich, *was* diffundiert; diese Frage ist bereits von Behrens diskutiert worden, und ihre experimentelle Untersuchung ist von uns in Angriff genommen worden. Im folgenden soll zunächst ganz kurz über die auftretenden Erscheinungen berichtet werden.

Als Brenngas diente Benzoldampf, mit dem in einer Frittenwaschflasche konstanter Temperatur ein Luftstrom beladen wurde; diesem konnte ein zweiter Luftstrom, statt dessen auch Kohlensäure oder Stickstoff, zugemischt werden. Das Gas strömte schließlich durch ein 1 m langes, 29 mm weites Messingrohr, das am oberen Ende, nach dem Vorgang von Mache und Hebra[7] sowie von Behrens[2], in eine Düse von 9 mm Durchmesser endete.

Man erhält so einen Gasstrom von fast konstanter Geschwindigkeitsverteilung und infolgedessen eine bei ungestörten Flammen recht genau konische Brennfläche, mit Ausnahme der unvermeidlichen Abweichungen an Spitze und Rand.

Die Flammen brannten teils frei an der Luft, teils in einem Flammenspalt„rohr" zum Fernhalten von Sekundärluft. Um gutes Photographieren zu ermög-

[1] Z. B. F. A. Smith u. S. F. Pickering, Ind. Engng. Chem. **20**, 1012 [1928].

[2] H. Behrens, Habilitationsschrift, Marburg 1944; Z. physik. Chem. **196**, 78 [1950].

[3] W. Jost, Z. physik. Chem. **193**, 332 [1944].

[4] Wo man bei irreversiblen Prozessen Aussagen über die Geschwindigkeit der lokalen Entropieerzeugung machen kann, gehen diese immer dahin, daß diese Geschwindigkeit, bei geeigneten Nebenbedingungen, ein Minimum ist (vgl. z. B. R. Haase, Habilitationsschrift, Marburg 1951). Diese Aussage bezieht sich offenbar aber immer nur auf das Verhalten gegenüber Nachbarzuständen. Sie gilt in dieser Form z. B. auch noch für eine Detonationswelle. Hier wie bei dem im Text behandelten Beispiel ist die Geschwindigkeit der Entropieerzeugung aber gegenüber dem nicht-reagierenden Ausgangssystem oder gegenüber dem in einer gewöhnlichen Flamme abbrennenden System die größte stationär mögliche.

[5] K. Clusius, W. Kölsch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 131 [1941].

[6] K. Clusius u. G. Faber, Z. Naturforschg. **2 a**, 97 [1947]; G. Böhm u. K. Clusius, Z. Naturforschg. **3 a**, 386 [1948]; K. Clusius, Chimia **4**, 151 [1950]; K. Clusius, Z. Naturforschg. **5 a**, 514 [1950]. Für nicht stationäre Flammen vgl. ferner G. H. Markstein, J. chem. Physics **17**, 428 [1949].

[7] H. Mache u. A. Hebra, S.-B. Akad. Wiss. Wien **II a**, 150, 157 [1941].

lichen, bildeten wir dieses Spaltrohr in Form eines Kastens von 75 mm Breite aus, dessen Wände an zwei gegenüberliegenden Seiten aus Glasplatten bestanden. Die Flammen wurden teils direkt photographiert, teils wurden Schattenaufnahmen mit einer Bogenlampe als Lichtquelle gemacht (an Stelle einer an sich besseren, aber nicht verfügbaren Schlierenapparatur). Da viel mannigfaltigere Flammentypen auftreten, als wir ursprünglich erwartet hatten, insbesondere auch vollständig unsymmetrische Formen, begnügen wir uns hier, eine Übersicht über die beobachteten Phänomene zu geben.

In den Abb. 1 und 39* bringen wir zum Vergleich einen regulären Brenn„konus", erhalten mit nahezu stöchiometrischem Gemisch[8]. Bei der sehr nahe gleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt ist theoretisch eine Brennfläche konstanter Neigung gegen die Rohrachse zu erwarten, mit Ausnahme der Kegelspitze, die eine singuläre Stelle repräsentiert, und des Randes, wo Störungen durch die Brennermündung mitwirken. Wenn überhaupt eine oben geschlossene Brennzone sich ausbildet, so muß diese an der „Spitze" senkrecht zur Gasströmung stehen, und die „normale Verbrennungsgeschwindigkeit"[9] muß hier beträchtlich über ihrem bei kleiner Krümmung der Brennfläche konstanten Standardwert liegen. Die Erhöhung hängt damit zusammen, daß hier der Krümmungsradius der Fläche nicht mehr sehr groß gegen die Dicke der Brennzone (von z. B. 10^{-2} cm) ist. Es ist aber keineswegs selbstverständlich, daß an der „Spitze" sich durch Vergrößerung der Flächenkrümmung immer ein Wert der Verbrennungsgeschwindigkeit einstellen kann, der die Strömungsgeschwindigkeit gerade balanciert[10]. In solchen Fällen müßte an der Spitze also die konische Brennfläche unterbrochen sein, evtl. mit einer diffusen Übergangszone. Betrachtung der Flammen mit Anomalien an Spitzen und „Graten" macht derartiges nicht unwahrscheinlich.

Es ist auffällig, wie asymmetrische Gebilde in einer völlig axialsymmetrischen Anordnung erhalten werden können (z. B. Abb. 4 und 5). Wenn auch das erste Auftreten der Asymmetrie durch eine zufällige äußere Störung bedingt sein mag, so sind doch die eingestellten asymmetrischen Flammen relativ stabil, bleiben z. B. bei Anblasen erhalten. Zu bedenken ist, daß eine durch Zufall eingestellte Asymmetrie sich manchmal dadurch selbst stabilisieren kann, daß sie zu einer asymmetrischen Temperaturverteilung am Brennerrand führt; das dürfte z. B. auch für die partiell abgelösten Flammen der Abb. 4 und 5 gelten.

Auf dem Düsenbrenner kann man auch flache Flammen einfach stabilisieren (Abb. 2, 3, 41, 42), was auf dem gewöhnlichen Bunsenbrenner wegen der parabolischen (Poiseuilleschen) Geschwindigkeitsverteilung ohne besondere Maßnahmen ausgeschlossen ist.

Die meisten Aufnahmen enthalten Störungen in Form ausgebildeter oder angedeuteter Berge und Täler. Diese Störungen können radial verlaufen, mit n-zähliger Symmetrieachse (Abb. 9—11, 25, 26), sie können auch mehr oder weniger unsymmetrisch sein. Das System kann z. B. rotieren; wir vermuten, daß dies bei solchen radialen Störungen der Fall ist, bei denen eine Anordnung mit axialer Symmetrie nicht stabil ist. Die Störungen brauchen aber nicht radial zu sein, vgl. etwa Abb. 12 ff. Die Flammen sind an den Graten und an der Spitze offenbar relativ kohlenstoffreicher und grün (oder gelb durch Ruß) in der Farbe und weisen geringere Brenngeschwindigkeit auf. In stationären Flammen tritt, je nach dem Grad der Überfettung, an der Spitze Ruß aus, sichtbar durch sein Leuchten. Es besteht aber offenbar eine Tendenz zum Austritt rußhaltiger, leuchtender Zungen an allen Graten, sichtbar auf den Abb. 18 ff., wo nicht-stationäre rußende Flammen aufgenommen sind.

Schließlich sind auch einige freischwebende (stationäre) sowie instationäre („hüpfende") Flammen wiedergegeben (Abb. 27—38, 46, 47). Fette Flammen auf dem Brenner konnten durch Zusatz weniger Prozente von Stickstoff oder Kohlensäure zum Abheben gebracht werden. Bemerkenswert ist, daß die teilweise auftretende horizontale Struktur in den Flammenbildern nicht etwa zufällig entstanden oder durch die Aufnahmetechnik verursacht, sondern offenbar ein wesentlicher Teil im Flammenbild ist.

Die Frage: „Welche allgemeine Gesetzmäßigkeit ist für das Auftreten der Störungen verantwortlich?" läßt sich z. T. natürlich nicht sicher beantworten. Vermuten läßt sich, daß ein solcher Zustand sich einstellt,

* Abb. 1—20, s. Tafel S. 408a; Abb. 21—47, s. Tafel S. 408b.

[8] Die Konzentrationsangaben bei den Figuren sind relative Werte des Brennstoffgehaltes im Gemisch, bezogen auf die zur vollständigen Verbrennung notwendige Menge.

[9] D. i. diejenige Geschwindigkeit, mit der eine als eben angenommene Brennzone gegen das ruhend gedachte Frischgas fortschreiten würde.

[10] Man kennt experimentell z. B. Verbrennungsgeschwindigkeiten, welche an der Spitze das 7-fache des Normalwertes erreichen.

bei welchem, passende Nebenbedingungen vorausgesetzt, die Geschwindigkeit der Entropieproduktion dem höchsten relativen Minimum entspricht. Das würde heißen, in einem Diagramm: Geschwindigkeit der Entropieproduktion gegen die in Frage kommenden Parameter — stellt der stabilste Zustand nicht einen Berggipfel dar, sondern den höchstgelegenen tiefsten Punkt aller vorhandenen Mulden. Offenbar braucht der stabile Zustand nicht stationär zu sein, sondern kann auch in Schwingungen um einen ausgezeichneten Punkt bestehen. Dabei könnte aber das Auftreten von Schwingungen wesentlich durch sekundäre hydrodynamische Störungen bedingt sein. Aber anscheinend ist das Auftreten von Schwingungen kein rein hydrodynamisches Problem. Schwingungen an Flammen auf Brennern und in Rohrstrecken[11] treten dann auf, wenn ein schwingungsfähiges System vorliegt und man sich in einem gewissen Bereich der Instabilität von Flammen befindet.

[11] H. Behrens, Z. physik. Chem. [1951], im Druck.

Über die Lichtausbeute der gasgefüllten Wolframdoppelwendellampe

Von F. Koref*

Herrn Professor Dr. John Eggert, Zürich, zum 60. Geburtstage gewidmet

(Z. Naturforschg. 6 a, 405—408 [1951]; eingegangen am 28. April 1951)

Das Prinzip der gasgefüllten Wolframglühlampe nach Langmuir verlangt die Zusammendrängung des Leuchtkörpers auf möglichst geringe Länge, eine Forderung, die sich erst nach Schaffung eines Drahtmaterials von genügender Heißformbeständigkeit realisieren ließ. Der Übergang von der Einfachwendel zur Doppelwendel brachte einen großen Fortschritt in der Lichtausbeute. Durch Versuche wird gezeigt, daß dieser Fortschritt durch die Verkürzung des Leuchtkörpers und die verminderte Energieabgabe an das Füllgas nicht restlos erklärt wird. Wie aus den Versuchen ferner hervorgeht, brennen Einfachwendellampen und Doppelwendellampen gleicher Type, die auf gleiche Lebensdauer eingestellt sind, mit gleicher Leuchtkörpertemperatur. Die verschiedenen Effekte, die bei der Doppelwendel für gleiche Lebensdauer teils eine höhere, teils eine tiefere Brenntemperatur verlangen — Drahtdicke, Fangwirkung, tödlicher Gewichtsverlust — gleichen sich gerade aus. Der ungeklärt bleibende Rest der Lichtausbeutesteigerung beruht auf der geänderten Wendelform und der damit bewirkten Strahlungsverbesserung.

I. Einfachwendel und Doppelwendel

In der gasgefüllten Wolframlampe nach Langmuir[1] glüht der Leuchtkörper in der Atmosphäre eines indifferenten Gases, z. B. Stickstoff oder Argon, durch welche seine Verdampfungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird bzw. seine Temperatur gesteigert werden kann, während die Wattverluste durch Aufheizung des Gases dadurch verringert werden, daß der Wolframdraht in der gedrängten Form einer Wendel angeordnet wird. Nach Langmuirs Feststellungen erfolgt die Energieabgabe an das Gas nicht unmittelbar an der Drahtoberfläche, sondern im Abstand von einigen Millimetern; sie ist somit bei einer Wendel nicht der Gesamtlänge des Drahtes, sondern annähernd der Länge der Wendel proportional. Das Prinzip der Gasfüllungslampe verlangt daher die Zusammendrängung des Leuchtkörpers auf möglichst geringe Länge, eine Aufgabe, die sich erst nach Schaffung eines Drahtmaterials von genügender Heißformbeständigkeit realisieren ließ. Die in ihrer Formbeständigkeit verbesserten Drähte erlaubten es, auch bei den dünndrahtigen Wendeln für die gebräuchlichen Lampen von 40 bis 100 Watt den Wendelkern auf rund das Fünffache des Drahtdurchmessers zu steigern. Bei Bemessung des Windungsabstandes gleich etwa dem halben Drahtdurchmesser ergab sich so eine Zusammendrängung (Verhältnis von Drahtlänge zu Wendellänge) von 12 bis 14 zu 1.

Über die zahlreichen Versuche zur weiteren Verkürzung des Leuchtkörpers, die wir in der Studiengesellschaft des Osramkonzerns gemeinsam durchgeführt haben, hat mein langjähriger Mitarbeiter Moers in seiner Abhandlung „Über das Problem der Leuchtkörperzusammendrängung in gasgefüllten Glühlampen" ausführlich berichtet[2]. Diese Versuche

* Aarau (Schweiz), Wolframwerke Max Gloor und Glühlampenfabrik Gloria A.G.

[1] J. Langmuir, Physic. Rev. 34, 401 [1912].

[2] K. Moers, Licht 8, 17 [1938].

[3] DRP 422437 [1924].

bei welchem, passende Nebenbedingungen vorausgesetzt, die Geschwindigkeit der Entropieproduktion dem höchsten relativen Minimum entspricht. Das würde heißen, in einem Diagramm: Geschwindigkeit der Entropieproduktion gegen die in Frage kommenden Parameter — stellt der stabilste Zustand nicht einen Berggipfel dar, sondern den höchstgelegenen tiefsten Punkt aller vorhandenen Mulden. Offenbar braucht der stabile Zustand nicht stationär zu sein, sondern kann auch in Schwingungen um einen ausgezeichneten Punkt bestehen. Dabei könnte aber das Auftreten von Schwingungen wesentlich durch sekundäre hydrodynamische Störungen bedingt sein. Aber anscheinend ist das Auftreten von Schwingungen kein rein hydrodynamisches Problem. Schwingungen an Flammen auf Brennern und in Rohrstrecken[11] treten dann auf, wenn ein schwingungsfähiges System vorliegt und man sich in einem gewissen Bereich der Instabilität von Flammen befindet.

[11] H. Behrens, Z. physik. Chem. [1951], im Druck.

Über die Lichtausbeute der gasgefüllten Wolframdoppelwendellampe

Von F. Koref*

Herrn Professor Dr. John Eggert, Zürich, zum 60. Geburtstage gewidmet

(Z. Naturforschg. 6 a, 405—408 [1951]; eingegangen am 28. April 1951)

Das Prinzip der gasgefüllten Wolframglühlampe nach Langmuir verlangt die Zusammendrängung des Leuchtkörpers auf möglichst geringe Länge, eine Forderung, die sich erst nach Schaffung eines Drahtmaterials von genügender Heißformbeständigkeit realisieren ließ. Der Übergang von der Einfachwendel zur Doppelwendel brachte einen großen Fortschritt in der Lichtausbeute. Durch Versuche wird gezeigt, daß dieser Fortschritt durch die Verkürzung des Leuchtkörpers und die verminderte Energieabgabe an das Füllgas nicht restlos erklärt wird. Wie aus den Versuchen ferner hervorgeht, brennen Einfachwendellampen und Doppelwendellampen gleicher Type, die auf gleiche Lebensdauer eingestellt sind, mit gleicher Leuchtkörpertemperatur. Die verschiedenen Effekte, die bei der Doppelwendel für gleiche Lebensdauer teils eine höhere, teils eine tiefere Brenntemperatur verlangen — Drahtdicke, Fangwirkung, tödlicher Gewichtsverlust — gleichen sich gerade aus. Der ungeklärt bleibende Rest der Lichtausbeutesteigerung beruht auf der geänderten Wendelform und der damit bewirkten Strahlungsverbesserung.

I. Einfachwendel und Doppelwendel

In der gasgefüllten Wolframlampe nach Langmuir[1] glüht der Leuchtkörper in der Atmosphäre eines indifferenten Gases, z. B. Stickstoff oder Argon, durch welche seine Verdampfungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird bzw. seine Temperatur gesteigert werden kann, während die Wattverluste durch Aufheizung des Gases dadurch verringert werden, daß der Wolframdraht in der gedrängten Form einer Wendel angeordnet wird. Nach Langmuirs Feststellungen erfolgt die Energieabgabe an das Gas nicht unmittelbar an der Drahtoberfläche, sondern im Abstand von einigen Millimetern; sie ist somit bei einer Wendel nicht der Gesamtlänge des Drahtes, sondern annähernd der Länge der Wendel proportional. Das Prinzip der Gasfüllungslampe verlangt daher die Zusammendrängung des Leuchtkörpers auf möglichst geringe Länge, eine Aufgabe, die sich erst nach Schaffung eines Drahtmaterials von genügender Heißformbeständigkeit realisieren ließ. Die in ihrer Formbeständigkeit verbesserten Drähte erlaubten es, auch bei den dünndrahtigen Wendeln für die gebräuchlichen Lampen von 40 bis 100 Watt den Wendelkern auf rund das Fünffache des Drahtdurchmessers zu steigern. Bei Bemessung des Windungsabstandes gleich etwa dem halben Drahtdurchmesser ergab sich so eine Zusammendrängung (Verhältnis von Drahtlänge zu Wendellänge) von 12 bis 14 zu 1.

Über die zahlreichen Versuche zur weiteren Verkürzung des Leuchtkörpers, die wir in der Studiengesellschaft des Osramkonzerns gemeinsam durchgeführt haben, hat mein langjähriger Mitarbeiter Moers in seiner Abhandlung „Über das Problem der Leuchtkörperzusammendrängung in gasgefüllten Glühlampen" ausführlich berichtet[2]. Diese Versuche

* Aarau (Schweiz), Wolframwerke Max Gloor und Glühlampenfabrik Gloria A.G.

[1] J. Langmuir, Physic. Rev. 34, 401 [1912].

[2] K. Moers, Licht 8, 17 [1938].

[3] DRP 422437 [1924].

Type	Lichtstrom (Lumen)		Lichtausbeute (Lumen/Watt)		Verbesserung %
	Einfachwendel	Doppelwendel	Einfachwendel	Doppelwendel	
220 V 40 W	340	410	8,5	10,3	21
220 V 60 W	590	690	9,8	11,5	17
220 V 75 W	800	905	10,7	12,1	13
220 V 100 W	1180	1290	11,8	12,9	9,5

Tab. 1. Steigerung der Lichtausbeute beim Übergang von der Einfachwendel zur Doppelwendel.

führten zur Schaffung der Doppelwendellampe[3], bei welcher die Zusammendrängung auf etwa 30—32 zu 1 gesteigert wird. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß beim Übergang von der Einfach- zur Doppelwendel der Draht nicht nur dicker (rund 7% Durchmesser bei der Type 220 Volt 40 Watt), sondern auch länger (rund 12% bei dieser Type) zu bemessen ist. Dies wird nötig, weil bei zunehmender Verkürzung des Leuchtkörpers weniger Energie an das Gas abgegeben wird und bei gleichzuhaltender Wattaufnahme dafür mehr Watt ausgestrahlt werden müssen, was eine Vergrößerung der strahlenden Oberfläche erfordert, wenn die Leuchtkörpertemperatur nicht wesentlich erhöht werden soll. — Man wählt den Windungsabstand primär und sekundär größer als bei der Einfachwendel, den Kern dagegen kleiner, nämlich nur etwa gleich dem Doppelten des Draht- bzw. Primärgewickel-Durchmessers.

Die Entwicklung der Doppelwendellampe bis zur Betriebsreife erforderte eine Reihe von Jahren. Ihre Einführung erfolgte gegen die Mitte der dreißiger Jahre. Die beträchtliche Verbesserung ihrer Wirtschaftlichkeit im Vergleich zur Einfachwendellampe bei Einstellung auf gleiche Lebensdauer zeigt Tab. 1[4].

Diese Qualitätsdifferenzen wurden in langjährigen statistischen Beobachtungen und Aufzeichnungen erhärtet.

II. Experimentelle Untersuchungen über die Qualitätsdifferenz zwischen Einfach- und Doppelwendellampen

Es war nun von Interesse, zu prüfen, wie diese empirisch-statistische Qualitätsdifferenzen in der Energiebilanz beider Lampenarten zum Ausdruck kommen unter besonderer Berücksichtigung der Wattabgabe an das Gas im Sinn des Langmuirschen Prinzips. Wir wollen diese Frage an Hand einer Versuchsreihe, die bereits vor Jahren mit der Type 220 V 40 Watt durchgeführt wurde, näher behandeln.

[4] R. Sewig, Hdb. Lichttechn. **1938**, 1014.

Es wurden je 10 Lampen mit Einfachwendeln und Doppelwendeln zum Versuch herangezogen, deren Lichtausbeute die gleiche Lebensdauer für beide Sorten erwarten ließ. Bei beiden wurde die Wattabgabe an das Gas (etwa 90% Argon von 650 mm Hg Druck) ermittelt, indem bei gleicher Leuchtkörpertemperatur mit und ohne Gasfüllung Spannung, Stromstärke und Lichtstrom gemessen wurden. Die Einstellung auf gleiche Temperatur erfolgte mit Hilfe des Quotienten aus Heiß- und Kaltwiderstand. Der Heißwiderstand (R_H) ergab sich aus Spannung und Stromstärke. Der Widerstand bei Zimmertemperatur (R_{20}) wurde an den gealterten Lampen (Leuchtkörper gut rekristallisiert) unter genauer Innehaltung von 20° C an einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Die Sicherheit dieser Temperatureinstellung ist auf etwa 10°, entsprechend etwa 2% Lichtausbeute, zu schätzen. Die Temperatur der gasgefüllten Einfachwendellampen wurde als Bezugswert gewählt, die Doppelwendellampen durch leichte Volt-Änderung auf den gleichen Quotienten $R_H/R_{20} = 14{,}0$ (2580° K) eingestellt. Zur Ermittelung der effektiven Wendellänge wurden einige gemessene Lampen geöffnet und die Wendeln hart an den Elektroden abgeschnitten. Die Mittelwerte der Messungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

III. Diskussion der Ergebnisse

Aus Spalte 9 der Tab. 2 kann man das wichtige Ergebnis entnehmen, daß die auf gleiche Temperatur eingestellten gasgefüllten Einfach- und Doppelwendellampen in großer Annäherung die statistisch für gleiche Lebensdauer ermittelte Differenz der Lichtausbeute zeigen, nämlich mit 8,4 bzw. 10,2 lm/W: 21,5% statt 21%. Die Erhöhung der Lichtausbeute bei der Doppelwendel beruht also nicht etwa auf einer höheren Brenntemperatur.

Diese Tatsache war keineswegs vorauszusehen. Im Gegenteil, es war damit zu rechnen, daß die Belastbarkeit des Leuchtkörpers, d. h. seine Brenntemperatur für gleichgehaltene Lebensdauer, durch verschiedene Momente geändert werden sollte. So haben wir oben gesehen, daß bei der Doppelwendel der Drahtdurchmesser rund 7% größer ist, was die Belastbarkeit entsprechend etwa 4% lm/W steigern sollte. Auch ist es durchaus wahrscheinlich, daß mit der Form der Doppelwendel eine größere Fangwirkung für die verdampften Wolframatome und somit eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit des Leuchtkörpers verbunden ist, was gleichfalls die Belastbarkeit erhöhen sollte. — Auf der anderen Seite gibt es aber auch Momente, die sich im ungünstigen Sinne auf die Belastbarkeit der Doppelwendel auswirken, vornehmlich ihr im Vergleich zur Einfachwendel veränderter „tödlicher Gewichtsverlust". Hierunter versteht man denjenigen Gewichtsanteil des Leuchtkörpers, der bis

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Type 220 Volt 40 Watt	Wendellänge und Dicke [mm]	R_{20} [Ω]	Volt	Amp.	R_H [Ω]	$\frac{R_H}{R_{20}}$	Lumen	lm/W	Watt	Wattabgabe an das Gas	Wattabgabe je cm Wendellänge
a) Einfachwendel gasgefüllt	53 0,15	87,0	220	0,1805	1219	14,0	333	8,4	39,7	12,5 (31,5 %)	2,4
b) Einfachwendel entlüftet			182	0,1495	1219	14.0	325	11,9	27,2		
c) Doppelwendel gasgefüllt	23 + 2,7* 0,40	85,5	218	0,1828	1195	14,0	408	10,2	39,9	7,5 (19,0 %)	3,2
d) Doppelwendel entlüftet			197	0,1643	1195	14,0	400	12,4	32,3		

* Länge der geraden Enden aus Primärwendel

Tab. 2. Einfachwendel- und Doppelwendellampe 220 Volt 40 Watt bei Einstellung auf gleiche Leuchtkörpertemperatur.

zu dessen Durchbrennen verdampft. Er stellt eine statistische Größe dar, ebenso wie die mittlere Lebensdauer der Lampen, und wird von der Leuchtkörperanordnung — geradfädig, Einfachwendel oder Doppelwendel — wie auch von anderen Faktoren beeinflußt. Je größer der tödliche Gewichtsverlust, desto länger lebt die Lampe, bzw. um so stärker kann sie belastet werden für unveränderte Lebensdauer. Nach vorliegenden Mitteilungen[5] muß damit gerechnet werden, daß der tödliche Gewichtsverlust der Doppelwendel kleiner ist als der der Einfachwendel, was ihre Brenntemperatur für gleiche Lebensdauer herabsetzt. — Unsere Messungen beweisen, daß die Faktoren, die eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Brenntemperatur für gleichgehaltene mittlere Lebensdauer verlangen, sich ungefähr die Waage halten und infolgedessen Einfachwendel und Doppelwendel bei gleicher Brenntemperatur die gleiche mittlere Lebensdauer haben.

Was nun die Wattabgabe an das Gas betrifft, so ergibt sie sich bei der Einfachwendel zu 12,5 Watt (31,5% der Gesamtwatt), bei der Doppelwendel zu 7,5 Watt (19,0% der Gesamtwatt). Je cm Wendellänge finden wir bei der Einfachwendel, deren Durchmesser 0,15 mm beträgt, 2,4 Watt und bei der Doppelwendel mit einem Durchmesser von 0,40 mm 3,2 Watt. Geiss[6] hat aus den Langmuirschen Formeln für eine Gaszusammensetzung und einen Gasdruck, die von denjenigen unserer Versuchslampen nur wenig abweichen, und eine Leuchtkörpertemperatur 2700° K — 120° höher als bei uns — folgende Werte berechnet: 2,59 W/cm für ∅ 0,15 mm und 3,38 W/cm für ∅ 0,40 mm. Unsere Versuchsergebnisse stehen also in bestem Einklang mit der Theorie und überdies auch mit den Messungen von Moers[2].

Die Energiebilanz stellt sich danach so dar, daß bei der Einfachwendel 31,5% der aufgenommenen Watt an das Füllgas abgegeben und 68,5% ausgestrahlt werden, bei der Doppelwendel dagegen entsprechend 19% und 81%. Die Steigerung der Ausstrahlung von 68,5 auf 81% der aufgenommenen Energie bedeutet eine Erhöhung der Lichtausbeute um 18%. Das ist aber merklich weniger als die empirisch festgestellte Verbesserung von 21% bzw. die Differenz von 21,5% bei unseren Versuchen. Die höhere Wirtschaftlichkeit der Doppelwendellampe ist also durch die Wattersparnis im Sinne von Langmuir nicht restlos belegt. Die Doppelwendel ist besser, als man rechnungsmäßig erwarten konnte. — In der Tat zeigt der Vergleich von Zeile b) und d) der Tab. 2 in Spalte 9 für die auf gleiche Temperatur eingestellten Leuchtkörper *im Vakuum* für die Doppelwendel mit 12,4 lm/W eine um 4% höhere Lichtausbeute als die Einfachwendel mit 11,9 lm/W statt der bei gleicher Temperatur im Vakuum zu erwartenden Gleichheit derselben.

IV. Deutung des nach dem Langmuirschen Prinzip nicht geklärten Teils der Qualitätsdifferenz

Die Erklärung ist in den geänderten Strahlungsbedingungen zu suchen. Während ein glühender ge-

[5] Vgl. R. Schmidt, Licht **14**, 19 [1944].
[6] W. Geiss, Philips' Techn. Rdsch. **6**, 338 [1941].

rader Wolframdraht die für Wolfram typische selektive Strahlung aussendet, ist die Strahlung einer Wolframwendel gemischt, die Außenseite der Wendel strahlt selektiv, die aus dem Inneren kommende Strahlung ist mehr oder weniger geschwärzt, d. h. lichtökonomisch ungünstiger. Das Mischungsverhältnis der selektiven und schwarzen Strahlung hängt von dem Windungsabstand der Wendel ab. Demgemäß ist bei gleicher Brenntemperatur die Lichtausbeute des geraden Drahtes größer als die der Wendel, und der Unterschied beträgt bis zu etwa 8%[7]. Am ungünstigsten verhält sich eine Wendel, wenn der Windungsabstand etwa die Hälfte des Drahtdurchmessers beträgt. Mit enger werdendem Abstand nimmt der Anteil der schwärzeren Innenstrahlung ab, mit größerem Abstand kann auch die Innenseite der Wendel zunehmend frei strahlen. Wird der Abstand größer als der Drahtdurchmesser, so nähert sich das Verhalten der Wendel dem des geraden Drahtes.

Bei den üblichen Einfachwendeln beträgt, wie oben erwähnt, der Abstand rund einen halben Drahtdurchmesser, die Strahlungsverhältnisse sind demgemäß am ungünstigsten. Bei der Primärwicklung der Doppelwendel wird der Abstand von vorneherein schon nahezu gleich dem Drahtdurchmesser gewählt. Durch das zweite Wickeln um einen relativ engen Kern wird die Primärwendel noch stark aufgespreizt, so daß der Wendelabstand das $1^1/_2$-fache des Drahtdurchmessers und mehr beträgt. Die dadurch bewirkte Verbesserung der Strahlungsökonomie kann wohl auf etwa 4% der Lichtausbeute geschätzt werden, wodurch der nach dem Langmuirschen Prinzip nicht geklärte Teil der Qualitätssteigerung seine Deutung findet.

[7] Vgl. E. Lax u. M. Pirani, Hdb. Physik von Geiger u. Scheel **XIX**, 434 [1928], ferner G. R. Fonda u. A. A. Vernon, J. opt. Soc. America **22**, 223 [1932].

BERICHTE

Photographic Sensitivity and Chemical Sensitisation of Emulsions*

By W. F. Berg
Research Laboratory, Kodak Limited, Harrow, Middlesex (England)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 408—411 [1951]; eingegangen am 1. Juni 1951)

To Professor John Eggert for his 60th birthday

As a result of the war, a considerable amount of material has been published which would normally be hidden behind the silver curtain[1] that guards the emulsion makers' secrets; this material was discussed recently at a conference held at Bristol[2] and it may be useful to attempt to give a coherent picture of our knowledge in this field.

Unfortunately, as mostly in photographic theory, it is necessary to adopt deductive reasoning, the process being too complicated to allow the fundamental mechanism to be derived from experimental experience. This inevitably lends our picture an indirect and unsatisfactory atmosphere, and few points are capable of direct and unequivocal proof. It might be safer to label any of the mechanisms discussed as working hypotheses rather than as fully fledged theories.

The Gurney-Mott theory[3] has found almost universal acceptance in describing the mechanism of latent-image formation in a dry emulsion layer; it quite deliberately avoids the discussion of the preparation of the sensitive emulsion. It is well known that this theory visualises the latent image as a small speck of silver which is produced during exposure by the separate movement of photo-electrons and silver ions, which condense on a nucleus, such as for example a speck of silver or silver-sulphide, which acts by trapping the electron. It is interesting to speculate upon the fact that Eggert[4] suggested very much the same mechanism in 1926, but this was not taken seriously at the time, apparently even by its originator, and was soon forgotten. It seems that the time was simply not ripe for this advance in thought.

The definition of photographic sensitivity

We are here interested in the number of quanta which an emulsion grain must absorb to become developable under given conditions of exposure and processing; sensitivity in our sense is defined in terms of this number.

* Based on the Renwick Memorial Lecture of the Royal Photographic Society, held in Birmingham, England, on 18. 4. 1951.

[1] With apologies to Dr. H. Baines for this plagiarism.

[2] 'Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity' Butterworth, London 1951.

[3] Gurney and Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **164**, 151 [1938].

[4] Eggert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 491 [1926].

Die klassische Mechanik als Transformationstheorie

Von Horst Tietz

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. 6a, 417—420 [1951]; eingegangen am 26. Mai 1951)

Die Hamiltonsche Theorie kann vollständig durch kanonische Transformationen beschrieben werden. Das ist nichts Neues, denn der Übergang zur Matrizenmechanik beruht hierauf. Dennoch scheint eine auf dieser Auffassung basierende Darstellung in der Literatur zu fehlen, obgleich sie in anschaulicher und elementarer Form möglich ist. Dies zu zeigen, wird hier versucht.

Berührungstransformationen

In einem Raum R_{f+1} von $f+1$ Dimensionen mit den Koordinaten $q_1, \ldots, q_f$ und r werden als Grundobjekte *Flächenelemente* betrachtet; ein solches wird durch $2f+1$ Größen dargestellt: durch seinen Trägerpunkt $q_1, \ldots, q_f$, r und seine Normalenrichtung, den Vektor $(-p_1, \ldots, -p_f, 1)$[1].

Eine Schar von Flächenelementen, die von gewissen Parametern t abhängen

$$q_i = q_i(t_1, \ldots, t_d), \quad r = r(t_1, \ldots, t_d), \quad p_i = p_i(t_1, \ldots, t_d)$$

ist ein *Elementverein*, wenn ihre Flächenelemente den geometrischen Ort der Trägerpunkte

$$q_i = q_i(t_1, \ldots, t_d), \quad r = r(t_1, \ldots, t_d)$$

einhüllen, d. h. wenn identisch in den t gilt

$$\frac{\partial r}{\partial t_j} - \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial t_j} = 0 \quad (j = 1, \ldots, d),$$

oder einfacher geschrieben

$$\mathrm{d}r - \sum p_i \,\mathrm{d}q_i = 0 . \tag{1}$$

Zwei Elementvereine *berühren* sich, wenn sie ein Flächenelement gemeinsam haben. Ein Paar sich berührender Elementvereine geht also unter einer Transformation

$$Q_k = Q_k(q_i, p_i, r), \quad R = R(q_i, p_i, r), \quad P_k = P_k(q_i, p_i, r) \tag{2}$$

wieder in ein solches Paar über, wenn diese jeden Elementverein in einen solchen transformiert. Ist die Transformation noch umkehrbar, so heißt sie daher *Berührungstransformation*. Sie muß die Eigenschaft haben, daß, jedesmal wenn (1) gilt, folgt

$$\mathrm{d}R - \sum P_i \,\mathrm{d}Q_i = 0 .$$

Aus (2) ergibt sich aber die Identität

$$\mathrm{d}R - \sum P_i \,\mathrm{d}Q_i = \varrho \,\mathrm{d}r + \sum (\alpha_i \,\mathrm{d}q_i + \beta_i \,\mathrm{d}p_i) \tag{3}$$

mit

$$\varrho = \frac{\partial R}{\partial r} - \sum P_i \frac{\partial Q_i}{\partial r} \quad \text{usw.} \tag{4}$$

Wird also (1) vorausgesetzt, so muß (3) oder, was dasselbe ist,

$$\sum (\varrho\, p_i + \alpha_i) \,\mathrm{d}q_i + \sum \beta_i \,\mathrm{d}p_i$$

identisch verschwinden; d. h. es muß sein

$$\beta_i \equiv 0, \quad \alpha_i \equiv -\varrho\, p_i \quad (i = 1, \ldots, f) .$$

Eine umkehrbare Transformation (2) ist eine Berührungstransformation, wenn es eine Funktion $\varrho(q_i, p_i, r)$ gibt, mit welcher gilt

$$\mathrm{d}R - \sum P_i \,\mathrm{d}Q_i = \varrho \left(\mathrm{d}r - \sum p_i \,\mathrm{d}q_i\right). \tag{5}$$

Kanonische Transformationen

Hier interessieren die *Berührungstransformationen in (q, p)*, durch welche q und p unabhängig von r transformiert werden,

$$Q_i = Q_i(q_i, p_i), \quad P_i = P_i(q_i, p_i), \tag{6}$$

und unter diesen die *kanonischen Transformationen*, für welche das ϱ in (5) identisch 1 ist[2].

[1] Diese Normierung entspricht der Tatsache, daß die Normalenrichtung einer Fläche $r = F(q)$ vermöge

$$\mathrm{d}r - \sum F_{q_i} \,\mathrm{d}q_i = 0$$

gegeben ist durch den Vektor $\left(-F_{q_1}, \ldots, -F_{q_f}, 1\right)$.

[2] Da man zeigen kann, daß für eine Berührungstransformation in (q, p) notwendig ϱ schon konstant sein muß, ist diese letzte Spezialisierung nur eine unwesentliche Normierung.

Für eine kanonische Transformation gilt nach (4)

$$\frac{\partial R}{\partial r} = 1$$

oder $$R = r + T(q_i, p_i), \tag{7}$$

und nach (5)

$$\sum (P_i \, dQ_i - p_i \, dq_i) = dT(q_i, p_i). \tag{8}$$

Eine Transformation (6) ist kanonisch, wenn es ein vollständiges Differential dT gibt, mit welchem (8) gilt[3].

Die kanonischen Transformationen bilden eine Gruppe.

Im R_{f+1} der q und r sind kanonische Transformationen spezielle Berührungstransformationen. Da sie aber schon den Unterraum R_f der q in sich transformieren, wird nun ihre geometrische Bedeutung als Transformationen dieses Raumes diskutiert. Zuvor sei jedoch der Zusammenhang mit der Mechanik aufgezeigt durch das folgende

Transformationsprinzip: Ein System von f Freiheitsgraden ist ein Hamiltonsches System, wenn die beliebigen Zustände zur Zeit 0, dargestellt durch die (generalisierten) Koordinaten q_i und Impulse p_i, in die entsprechenden Zustände zur Zeit t, dargestellt durch die Koordinaten Q_i und Impulse P_i, übergehen durch eine kanonische Transformation im Konfigurationsraum R_f der Koordinaten.

Die Funktion T ist die *Wirkungsfunktion* des Systems.

Aus der Gruppeneigenschaft folgt sofort:

Bei der Einführung neuer Koordinaten und Impulse, die durch eine kanonische Substitution vermittelt wird, geht ein Hamiltonsches System wieder in ein solches über.

Eine kanonische Transformation gestattet eine Einteilung der Flächenelemente (q, r, p) des R_{f+1} in Klassen, wobei diejenigen Elemente derselben Klasse angehören, deren Wirkungskoordinate r sich von der Wirkungskoordinate R ihrer Bildelemente um denselben Wert W unterscheidet, für die also nach (7)

$$T(q, p) = W$$

ist. Jedem W entspricht aber auch eine Klasse von Zuständen (q, p), die dieser Gleichung genügen.

[3] Die Umkehrbarkeit braucht nicht gefordert zu werden; sie folgt aus (8) (s. Fußnote 4).

Deutet man nun im Konfigurationsraum R_f einen Zustand (q, p) als Flächenelement mit dem Trägerpunkt (q) und dem Normalenvektor (p), so wird eine Schar von Zuständen hier einen Elementverein bedeuten, wenn

$$\sum p_i \, dq_i = 0$$

gilt. Nach (8) gehen unter der Transformation nur diejenigen Elementvereine wieder in Elementvereine über, für welche außerdem

$$dT = 0, \quad \text{d.h.} \quad T = \text{const}$$

ist. Das wird aber gerade dadurch erreicht, daß man nur Zustände betrachtet, die alle in einer der obigen Klassen liegen. Die geometrische Deutung lautet daher:

Eine kanonische Transformation ordnet jedem Wert W von $T(q,p)$ eine Berührungstransformation im Konfigurationsraum R_f zu.

Besonders wichtig ist der Fall, daß eine kanonische Transformation eine *erzeugende Funktion* $S(q, Q)$ besitzt. Er tritt ein, wenn in (6) die Gleichungen $Q_j = Q_j(q_i, p_i)$ nach den p_i auflösbar sind und daher $p_i = p_i(q_j, Q_j)$ sowie

$$T(q, p) = S(q, Q) \tag{9}$$

geschrieben werden kann. Dann folgt aus (8)

$$P_i = \frac{\partial S}{\partial Q_i}, \quad p_i = -\frac{\partial S}{\partial q_i} \quad (i = 1, \ldots, f). \tag{10}$$

Durch $S(q, Q) = W = \text{const}$ wird jedem Punkt (q) eine Fläche zugeordnet; es handelt sich um eine *Punkt-Flächentransformation*, die außerdem eine Berührungstransformation ist. Dies ist genau der Inhalt des Huygensschen Prinzips und entspricht damit der Hamiltonschen Auffassung der Mechanik.

Poisson-Klammern

Die definierende Eigenschaft einer kanonischen Transformation lautet:

$$\begin{aligned}&\sum (P_i \, dQ_i - p_i \, dq_i) \\ &= \sum_i \left(\sum_j P_j \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} - p_i \right) dq_i + \sum_i \left(\sum_j P_j \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \right) dp_i\end{aligned} \tag{11}$$

soll ein vollständiges Differential sein. Sie läßt sich durch die bekannten Integrabilitätsbedingungen ausdrücken, die, auf (11) angewandt, die *Lagrangeschen Klammerrelationen* ergeben:

$$\left.\begin{aligned}
[q_i, q_k] &\equiv \sum_j \left(\frac{\partial Q_j}{\partial q_i}\frac{\partial P_j}{\partial q_k} - \frac{\partial Q_j}{\partial q_k}\frac{\partial P_j}{\partial q_i} \right) = 0 \\
[q_i, p_k] &\equiv \sum_j \left(\frac{\partial Q_j}{\partial q_i}\frac{\partial P_j}{\partial p_k} - \frac{\partial Q_j}{\partial p_k}\frac{\partial P_j}{\partial q_i} \right) = \delta_{ik} \\
[p_i, p_k] &\equiv \sum_j \left(\frac{\partial Q_j}{\partial p_i}\frac{\partial P_j}{\partial p_k} - \frac{\partial Q_j}{\partial p_k}\frac{\partial P_j}{\partial p_i} \right) = 0
\end{aligned}\right\} (i, k = 1, \ldots, f). \quad (12)$$

Diese Relationen lassen sich in Matrizenform schreiben. Führt man nämlich die folgenden f-reihigen Matrizen ein, wobei i den Zeilen- und k den Spaltenindex bedeutet,

$$Q_q = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k}\right), \quad Q_p = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial p_k}\right),$$

$$P_q = \left(\frac{\partial P_i}{\partial q_k}\right), \quad P_p = \left(\frac{\partial P_i}{\partial p_k}\right),$$

sowie deren Transponierte

$$\widetilde{Q}_q = \left(\frac{\partial Q_k}{\partial q_i}\right), \quad \widetilde{Q}_p = \left(\frac{\partial Q_k}{\partial p_i}\right),$$

$$\widetilde{P}_q = \left(\frac{\partial P_k}{\partial q_i}\right), \quad \widetilde{P}_p = \left(\frac{\partial P_k}{\partial p_i}\right),$$

und bildet aus ihnen die $2f$-reihigen Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} Q_q & Q_p \\ P_q & P_p \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad B = \begin{pmatrix} \widetilde{P}_p & -\widetilde{Q}_p \\ -\widetilde{P}_q & \widetilde{Q}_q \end{pmatrix},$$

so ist (12) gleichbedeutend mit

$$B \cdot A = E \quad \text{oder} \quad B = A^{-1}. \ ^{4}$$

Es liegt nahe, diese Beziehung im *Phasenraum* R_{2f}, in welchem jeder Punkt (q, p) einen Zustand darstellt, zu deuten.

Das vollständige Differential einer Funktion $F(q, p)$ ist eine Invariante jeder Transformation. Es ist das Skalarprodukt der ko- bzw. kontravarianten Vektoren

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}, \frac{\partial F}{\partial p_i}\right) \quad \text{und} \quad (\mathrm{d}q_i, \mathrm{d}p_i).$$

Letzterer transformiert sich nach A, ersterer also nach

$$\widetilde{A^{-1}} = \widetilde{B} = \begin{pmatrix} P_p & -P_q \\ -Q_p & Q_q \end{pmatrix},$$

und aus der Struktur dieser Matrix geht hervor, daß sich der Vektor $\left(\frac{\partial F}{\partial p_i}, -\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)$ wieder nach A transformiert.

Die zu beliebigen Funktionen $F(q, p)$ *und* $G(q, p)$ gebildeten Vektoren

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p_i}, -\frac{\partial F}{\partial q_i}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial q_i}, \frac{\partial G}{\partial p_i}\right)$$

sind also zueinander kontragredient, und ihr Skalarprodukt, *die Poisson-Klammer*

$$(F, G) \equiv \sum \left(\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial G}{\partial p_i} \right),$$

ist eine Invariante jedes Hamiltonschen Systems.

Scharen kanonischer Transformationen

Ein Hamiltonsches System ordnet jeder Zeit t eine kanonische Transformation zu, welche die Zustände zur Zeit t mit den Zuständen zur Zeit 0 verbindet. Diese Schar kanonischer Transformationen kann aufgefaßt werden als das *Sich-Entfalten einer kanonischen Transformation mit der Zeit.* Dem entspricht die Schreibweise[5]

$$q_j = q_j(\alpha_i, \beta_i, t), \quad p_j = p_j(\alpha_i, \beta_i, t),$$

worin die Parameter α, β die Anfangszustände charakterisieren. Aus (8) wird

$$\sum p_i \, \mathrm{d}_t q_i = \sum \beta_i \, \mathrm{d}\alpha_i + \mathrm{d}_t T(\alpha_j, \beta_j, t). \quad (13)^{6}$$

Differentiation von (13) nach t ergibt

$$\sum (\dot{p}_i \, \mathrm{d}_t q_i + p_i \, \mathrm{d}_t \dot{q}_i) = \mathrm{d}_t \dot{T}.$$

Subtrahiert man dies von der Identität

$$\sum (\dot{q}_i \, \mathrm{d}_t p_i + p_i \, \mathrm{d}_t \dot{q}_i) = \mathrm{d}_t \left(\sum p_i \dot{q}_i\right),$$

so folgt

$$\sum (\dot{q}_i \, \mathrm{d}_t p_i - \dot{p}_i \, \mathrm{d}_t q_i) = \mathrm{d}_t \left(\sum p_i \dot{q}_i - \dot{T}\right).$$

Die Funktion $\Sigma p_i \dot{q}_i - \dot{T}$ ist Funktion von α, β, t; da die kanonische Transformation umkehrbar ist, kann man die α, β durch die q, p ausdrücken, d. h. man kann setzen

$$H(q_j, p_j, t) = \sum p_i \dot{q}_i - \dot{T}. \quad (14)$$

Diese *Hamilton-Funktion* H des Systems ist die erzeugende Funktion für die *infinitesimale kanonische*

[4] Hieraus folgt — wie in Fußnote 3 erwähnt — die Umkehrbarkeit einer kanonischen Transformation.

[5] Die früheren q, p sind durch α, β ersetzt, während die Q, P jetzt mit q, p bezeichnet werden, die ebenso wie die Funktion T bzw. S noch von t abhängen.

[6] Der Index t gibt an, daß die betreffenden Differentiale bei konstanter Zeit zu nehmen sind.

Transformation, denn aus

$$\sum(\dot{q}_i\,\mathrm{d}p_i - \dot{p}_i\,\mathrm{d}q_i) = \mathrm{d}_t\,H\,(q_j,\,p_j,\,t)$$

folgen die *Hamiltonschen gewöhnlichen Differentialgleichungen*

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \ldots, f), \quad (15)$$

die den Übergang des Systems von der Zeit t zur Zeit $t + \mathrm{d}t$ beschreiben.

Nun sei umgekehrt eine Hamilton-Funktion $H\,(q, p, t)$ und mit ihr vermöge (15) eine infinitesimale kanonische Transformation gegeben. Es entsteht die Frage nach einer kanonischen Transformation, welche die Zustände des Systems für jede Zeit mit den Zuständen zur Zeit 0 verbindet; anders ausgedrückt, es ist eine Wirkungsfunktion $S\,(\alpha, q, t)$ gesucht, welche nach (10) oder

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad \beta_i = -\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \quad (i = 1, \ldots, f) \quad (16)$$

diese Transformation erzeugt.

Für sie bestehen die Beziehungen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S\,(\alpha_j,\,q_j,\,t) = \sum\frac{\partial S}{\partial q_i}\,\dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial t}$$

und nach (9), (14) und (16)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S\,(\alpha_j,\,q_j,\,t) = \dot{T}\,(\alpha_j,\,\beta_j,\,t)$$

$$= \sum p_i\,\dot{q}_i - H\,(q_j,\,p_i,\,t) = \sum\frac{\partial S}{\partial q_i}\,\dot{q}_i - H\left(q_j,\,\frac{\partial S}{\partial q_j},\,t\right).$$

Die Wirkungsfunktion $S\,(\alpha_i, q_i, t)$ muß also der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_i,\,\frac{\partial S}{\partial q_i},\,t\right) = 0 \quad (17)$$

genügen, und umgekehrt beschreibt jedes vollständige Integral von (17) vermöge (16) das mechanische System.

Herrn Prof. E. Hückel danke ich für die anregenden Diskussionen, aus denen diese Darstellung hervorgegangen ist.

Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse I*

Von Rolf Haase

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. 6 a, 420—437 [1951]; eingegangen am 15. Mai 1951)

Die Gleichungen für Entropieströmung und Entropieerzeugung sowie die phänomenologischen Ansätze mit den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen werden im Anschluß an Meixner und Prigogine für folgende Fälle aufgestellt und diskutiert: beliebig viele chemische Reaktionen in offenen homogenen Systemen, Kopplung von Materie- und Wärmeübergang zwischen zwei Phasen eines polythermen Systems, beliebige irreversible Prozesse in kontinuierlichen Systemen, die aus isotropen Medien bestehen. Dabei wird in allen Fällen eine beliebige Anzahl von Stoffen vorausgesetzt. Allgemeine Ungleichungen für die phänomenologischen Koeffizienten werden formuliert. Ferner wird folgendes gezeigt: Bei polythermen bzw. kontinuierlichen Systemen kann nach einer bestimmten Vorschrift, die durch Betrachtungen an offenen homogenen Systemen nahegelegt wird, aus dem „Wärmestrom" ein Anteil abgespalten werden, der sich auf den Wärmetransport durch die Materieströme bzw. Diffusionsströme bezieht. Der so gebildete „reduzierte Wärmestrom" ermöglicht eine besonders einfache Formulierung der Resultate der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie. Insbesondere gelten für die mit dem „reduzierten Wärmestrom" definierten beiden „Wärmeleitfähigkeiten" λ (für homogene Durchmischung) und $\varkappa$ (für stationären Zustand) folgende Aussagen:

$$\lambda > 0, \quad \varkappa > 0, \quad \lambda - \varkappa = \frac{1}{T}\sum B_i\,Q_i > 0,$$

worin die B_i die phänomenologischen Koeffizienten für die „Überlagerungsprozesse" (Thermoosmose, Thermodiffusion, thermoelektrische Erscheinungen usw.) und die Q_i die „Überführungswärmen" sind, die sich wiederum durch die B_i und die phänomenologischen Koeffizienten für den isothermen Massentransport zwischen verschiedenen Phasen bzw. für die isotherme Diffusion ausdrücken lassen. Da speziell die erste Ungleichung bei Wahl eines anderen „Wärmestromes" nicht erfüllt zu sein braucht, folgt hieraus eine gewisse Vorzugsstellung des „reduzierten Wärmestromes".

* Abgeänderter Auszug aus: Habil.-Schrift Marburg 1950.

Transformation, denn aus

$$\sum(\dot{q}_i\,\mathrm{d}p_i - \dot{p}_i\,\mathrm{d}q_i) = \mathrm{d}_t\,H\,(q_j,\,p_j,\,t)$$

folgen die *Hamiltonschen gewöhnlichen Differentialgleichungen*

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \ldots, f), \quad (15)$$

die den Übergang des Systems von der Zeit t zur Zeit $t + \mathrm{d}t$ beschreiben.

Nun sei umgekehrt eine Hamilton-Funktion $H\,(q, p, t)$ und mit ihr vermöge (15) eine infinitesimale kanonische Transformation gegeben. Es entsteht die Frage nach einer kanonischen Transformation, welche die Zustände des Systems für jede Zeit mit den Zuständen zur Zeit 0 verbindet; anders ausgedrückt, es ist eine Wirkungsfunktion $S\,(\alpha, q, t)$ gesucht, welche nach (10) oder

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad \beta_i = -\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \quad (i = 1, \ldots, f) \quad (16)$$

diese Transformation erzeugt.

Für sie bestehen die Beziehungen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S\,(\alpha_j,\,q_j,\,t) = \sum\frac{\partial S}{\partial q_i}\,\dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial t}$$

und nach (9), (14) und (16)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S\,(\alpha_j,\,q_j,\,t) = \dot{T}\,(\alpha_j,\,\beta_j,\,t)$$

$$= \sum p_i\,\dot{q}_i - H\,(q_j,\,p_i,\,t) = \sum\frac{\partial S}{\partial q_i}\,\dot{q}_i - H\left(q_j,\,\frac{\partial S}{\partial q_j},\,t\right).$$

Die Wirkungsfunktion $S\,(\alpha_i, q_i, t)$ muß also der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_i,\,\frac{\partial S}{\partial q_i},\,t\right) = 0 \quad (17)$$

genügen, und umgekehrt beschreibt jedes vollständige Integral von (17) vermöge (16) das mechanische System.

Herrn Prof. E. Hückel danke ich für die anregenden Diskussionen, aus denen diese Darstellung hervorgegangen ist.

Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse I*

Von Rolf Haase

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. 6a, 420—437 [1951]; eingegangen am 15. Mai 1951)

Die Gleichungen für Entropieströmung und Entropieerzeugung sowie die phänomenologischen Ansätze mit den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen werden im Anschluß an Meixner und Prigogine für folgende Fälle aufgestellt und diskutiert: beliebig viele chemische Reaktionen in offenen homogenen Systemen, Kopplung von Materie- und Wärmeübergang zwischen zwei Phasen eines polythermen Systems, beliebige irreversible Prozesse in kontinuierlichen Systemen, die aus isotropen Medien bestehen. Dabei wird in allen Fällen eine beliebige Anzahl von Stoffen vorausgesetzt. Allgemeine Ungleichungen für die phänomenologischen Koeffizienten werden formuliert. Ferner wird folgendes gezeigt: Bei polythermen bzw. kontinuierlichen Systemen kann nach einer bestimmten Vorschrift, die durch Betrachtungen an offenen homogenen Systemen nahegelegt wird, aus dem „Wärmestrom" ein Anteil abgespalten werden, der sich auf den Wärmetransport durch die Materieströme bzw. Diffusionsströme bezieht. Der so gebildete „reduzierte Wärmestrom" ermöglicht eine besonders einfache Formulierung der Resultate der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie. Insbesondere gelten für die mit dem „reduzierten Wärmestrom" definierten beiden „Wärmeleitfähigkeiten" λ (für homogene Durchmischung) und $\varkappa$ (für stationären Zustand) folgende Aussagen:

$$\lambda > 0, \quad \varkappa > 0, \quad \lambda - \varkappa = \frac{1}{T}\sum B_i\,Q_i > 0,$$

worin die B_i die phänomenologischen Koeffizienten für die „Überlagerungsprozesse" (Thermoosmose, Thermodiffusion, thermoelektrische Erscheinungen usw.) und die Q_i die „Überführungswärmen" sind, die sich wiederum durch die B_i und die phänomenologischen Koeffizienten für den isothermen Massentransport zwischen verschiedenen Phasen bzw. für die isotherme Diffusion ausdrücken lassen. Da speziell die erste Ungleichung bei Wahl eines anderen „Wärmestromes" nicht erfüllt zu sein braucht, folgt hieraus eine gewisse Vorzugsstellung des „reduzierten Wärmestromes".

* Abgeänderter Auszug aus: Habil.-Schrift Marburg 1950.

Die thermodynamisch-phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse ist in ihrer modernen Form hauptsächlich von de Donder[1], Onsager[2], Eckart[3], Meixner[4], Prigogine[5] und de Groot[6] entwickelt worden. Das Ziel dieser Theorie sind gewisse allgemeine Aussagen über die gegenseitige Überlagerung von verschiedenen irreversiblen Vorgängen. Die Methodik besteht in einer erweiterten Anwendung der Begriffe und Gesetze der Thermodynamik.

Die systematisch durchgeführte Theorie beginnt mit der sog. „Gibbsschen Fundamentalgleichung", deren Gültigkeit — in Erweiterung ihrer ursprünglichen Verwendung in der klassischen Thermodynamik — unter gewissen Voraussetzungen für irreversible Änderungen postuliert wird. Aus dieser Gleichung ergibt sich — bei Berücksichtigung der Erhaltungssätze der Physik — die „Entropiebilanzgleichung", d. h. eine Beziehung für die zeitliche Änderung der Entropie des Systems bzw. des Volumenelementes. Denjenigen Anteil der Änderungsgeschwindigkeit der Entropie des betreffenden Systems bzw. der Entropiedichte im betrachteten Volumenelement, der verursacht wird durch Wärme- und Materieaustausch mit der Umgebung (durch die Begrenzungsflächen des Systems oder des Volumenelementes hindurch), nennt man „Entropieströmung" bzw. „Quelldichte des Entropiestromes", während man den restlichen Teil, der durch die im Inneren des Systems bzw. des Volumenelementes ablaufenden irreversiblen Vorgänge bedingt ist, als „Entropieerzeugung" Θ bzw. „lokale Entropieerzeugung" ϑ bezeichnet. Die „Dissipationsfunktion", d. h. der Ausdruck $T\Theta$ bzw. $T\vartheta$, besteht aus einer Summe von zweigliedrigen Produkten der Form $\sum_\nu X_\nu L_\nu$, wobei die X_ν generalisierte „Ströme" und die L_ν generalisierte „Kräfte" sind, die im Gleichgewicht alle einzeln verschwinden ($\Theta = 0$ bzw. $\vartheta = 0$).

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird nun zu der Aussage erweitert, daß für jeden Zeitpunkt bei Ablauf irreversibler Prozesse gilt: $\Theta > 0$ bzw. $\vartheta > 0$.

Aber erst der nächste Schritt, die Verwendung der „phänomenologischen Ansätze", führt zu konkreten Aussagen über bestimmte irreversible Prozesse. Diese Ansätze stellen homogene lineare Beziehungen zwischen „Strömen" und „Kräften" dar. Für die hierin auftretenden „phänomenologischen Koeffizienten" gilt ein wichtiges allgemeines Theorem, das aus dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität" folgt: der Reziprozitätssatz von Onsager[2, 4, 6]. Die „Reziprozitätsbeziehungen" fordern Symmetrie der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten und können als Theorem der makroskopischen Physik neben die Hauptsätze der Thermodynamik gestellt werden. Sie folgen aber keineswegs aus Betrachtungen über makroskopische Symmetrieeigenschaften, sondern sind — wie angedeutet — generell im Rahmen der Molekulardynamik zu begründen.

Die Zuordnung thermodynamischer Begriffe (Temperatur, Entropie usw.) zu einem System bzw. einem Systemteil, in dem sich irreversible Prozesse abspielen, und insbesondere die Verwendung der Gibbsschen Fundamentalgleichung bedarf einer Rechtfertigung [Meixner[4], Tolman und Fine[7], Bridgman[8], Callen[9], Prigogine[10]].

Es zeigt sich, daß bei chemischen Reaktionen „hinreichend langsamer Verlauf" und bei den übrigen irreversiblen Vorgängen „Gleichgewichtsnähe" vorausgesetzt werden muß. Die nähere Diskussion der Bedeutung dieser Voraussetzungen ist nur für spezielle kinetische Modelle durchführbar. Trotzdem ist folgendes von vornherein wahrscheinlich und wird durch den Erfolg nachträglich zur Gewißheit: Im Bereich der linearen „phänomenologischen Ansätze" sind die Bedingungen für die Anwendbarkeit der Theorie praktisch erfüllt. Diese Ansätze stellen in bezug auf die chemischen Reaktionen sogar eine weitergehende Einschränkung als die Voraussetzung der Gültigkeit der Gibbsschen Fundamentalgleichung dar: sie fordern nicht nur langsamen Verlauf, sondern auch Gleichgewichtsnähe. Die phänomenologischen Ansätze enthalten aber außerdem alle linearen Gesetze für irreversible physikalische Prozesse, z. B. Ohmsches, Fouriersches und Ficksches Gesetz,

[1] Th. de Donder, L'Affinité, Paris 1927—1936.
[2] L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931]; Ann. New York Acad. Sci. **46**, 241 [1945].
[3] C. Eckart, Physic. Rev. **58**, 267, 269 [1940].
[4] J. Meixner, Ann. Physik (5) **35**, 701 [1939]; **36**, 578 [1939]; **39**, 333 [1941]; **41**, 409 [1942]; **43**, 244 [1943]; Z. physik. Chem. Abt. B **53**, 235 [1943]. Z. Naturforschg. **4a**, 594 [1949].
[5] I. Prigogine, Étude thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Paris u. Lüttich 1947.
[6] S. R. de Groot, L'effet Soret, Diss. Amsterdam 1945; J. Physique Radium **8**, 188, 193 [1947]; Physica **13**, 555 [1947].
[7] R. C. Tolman u. P. C. Fine, Rev. mod. Physics **20**, 51 [1948].
[8] P. W. Bridgman, Rev. mod. Physics **22**, 56 [1950].
[9] H. B. Callen, Physic. Rev. **73**, 1349 [1948].
[10] I. Prigogine, Physica **15**, 272 [1949].

und deren sinngemäße Verallgemeinerungen für die Überlagerungsprozesse (thermoelektrische Erscheinungen, Thermoosmose, Thermodiffusion usw.). Die Vorzüge unserer Theorie beruhen daher auf der Möglichkeit allgemeingültiger, von speziellen Modellen unabhängiger Aussagen, die insbesondere für beliebige Aggregatzustände und beliebige Zahl von Stoffen gültig sind.

In früheren Arbeiten[11,12,13] wurde am Beispiel der Thermodiffusion in binären Systemen ausführlich dargelegt, wie die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen und der positiv definite Charakter der lokalen Entropieerzeugung zu einer Reihe genereller Aussagen über meßbare Koeffizienten bei Transporterscheinungen führen.

Meixner[4] hat darauf hingewiesen, daß — innerhalb genau angebbarer Grenzen — die Wahl der „Ströme" und „Kräfte" für die Aufstellung der linearen phänomenologischen Ansätze willkürlich ist. Deshalb unterscheiden sich die von verschiedenen Autoren gegebenen Darstellungen beträchtlich, wenn auch die endgültigen Aussagen der Theorie inhaltsgleich sind.

Bei Durchsicht der Rechnungen der einzelnen Autoren gelangt man zu dem Schluß, daß die wesentlichen Unterschiede und damit die formalen Schwierigkeiten beim Vergleich der verschiedenen Rechnungen in erster Linie durch die Verschiedenheit der Wahl des „Wärmestromes" bedingt sind. Bereits im speziellen Falle der Thermodiffusion in binären Gemischen[12] fiel dem Verfasser auf, daß bei Zugrundelegung eines schon von Prigogine[5] benutzten „Wärmestromes" die Rechnungen besonders einfach werden und die beiden hierdurch definierten „Wärmeleitfähigkeiten" stets positiv sind. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie die Wahl eines „reduzierten Wärmestromes" bei beliebig komplizierten Prozessen zu Vereinfachungen der Theorie im angedeuteten Sinne führt.

[11] R. Haase, Z. Physik **127**, 1 [1950].

[12] R. Haase, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 450 [1950].

[13] R. Haase, Z. physik. Chem. **196**, 219 [1950].

[14] Von diesen allein handelt die de Dondersche Thermodynamik[1].

[15] Damit diese Vorgänge in uniformen Systemen möglich sind, muß, streng genommen, gefordert werden, daß die Geschwindigkeit des Ausgleichs von Temperatur-, Druck- und Konzentrationsunterschieden, die sich im System durch chemische Reaktionen und Stoffübergänge zwischen den Phasen sowie evt. Massenaustausch mit der Umgebung ausbilden, groß ist im Vergleich zu den Reaktions- und Materieübertrittsgeschwindigkeiten.

Da später weitere allgemeine Betrachtungen durchgeführt werden sollen, stellen wir hier die generellen Züge der Theorie in knapper, aber zusammenhängender Form dar.

1. Allgemeines

Wir betrachten zunächst ein System, das entweder homogen ist oder aus mehreren homogenen Teilen („Phasen") zusammengesetzt ist; es bestehe sowohl mit der Umgebung als auch zwischen den einzelnen Phasen thermisches und (soweit keine semipermeablen Wände vorhanden) mechanisches Gleichgewicht, ohne daß die Bedingungen des chemischen und heterogenen stofflichen Gleichgewichts erfüllt zu sein brauchen. Ein solches System heißt „uniform"[5]. Irreversible Vorgänge, die in einem System ablaufen, das zu jedem Zeitpunkt als „uniform" vorausgesetzt werden darf, nennen wir kurz „irreversible Prozesse in uniformen Systemen"[14]. Schließen wir äußere Kraftfelder, makroskopische Bewegungen usw. aus, so bestehen solche Prozesse in chemischen Reaktionen und Stoffübergängen zwischen Phasen gleicher Temperatur und (bei Fehlen semipermeabler Wände) gleichen Druckes[15].

Ein System, das aus mehreren homogenen Teilen („Phasen") verschiedener Temperatur (und eventuell verschiedenen Druckes) besteht, bezeichnen wir als „polythermes System"[5]. Bei irreversiblen Vorgängen in polythermen Systemen ist außer mit chemischen Reaktionen und Stoffübergängen zwischen den Phasen auch mit einem Wärmetransport zwischen den verschieden temperierten Teilen des Systems zu rechnen[16].

Schließlich ist es möglich, daß in einem System Temperatur, Druck, Konzentrationen usw. kontinuierlich von Punkt zu Punkt variieren, so daß von einer endlichen Zahl von Phasen nicht mehr die Rede sein kann. Dann haben wir es mit einem „kontinuierlichen System" zu tun[5]. Bei irreversiblen Erscheinungen in kontinuierlichen Systemen sind Materietransport mit innerer Reibung, Diffusion, Wärmeleitung usw. zu berücksichtigen.

Den kontinuierlichen Systemen können die uniformen und polythermen Systeme als „diskontinuierliche Systeme" gegenübergestellt werden.

Unter den schon angedeuteten Vorausetzungen

[16] Damit diese Vorgänge in polythermen Systemen möglich sind, muß allgemein gefordert werden, daß Temperatur-, Druck- und Konzentrationsausgleich *innerhalb einer Phase* schnell erfolgen im Vergleich zu den chemischen Reaktionen und zum Energie- und Stofftransport zwischen den Phasen.

— „langsamer Ablauf" bei chemischen Reaktionen bzw. „Gleichgewichtsnähe" bei anderen irreversiblen Prozessen — gilt die „Gibbssche Fundamentalgleichung" auch bei irreversiblen Änderungen für jede Phase eines diskontinuierlichen Systems bzw. für jedes Volumenelement eines kontinuierlichen Systems. Für die betrachtete Phase bzw. das Volumenelement sei T die absolute Temperatur, S die Entropie, U die innere Energie, p der Druck, V das Volumen, μ_i das chemische Potential des Stoffes i, bezogen auf die Masseneinheit, m_i die Masse des Stoffes i und N die Zahl der Stoffe. Dann lautet die Gibbssche Fundamentalgleichung:

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \sum_{i=1}^{N} \mu_i\,\mathrm{d}m_i\,. \tag{1}$$

Bezeichnen wir mit M_i die Molmasse, mit n_i die Zahl der Mole und mit $\bar{\mu}_i$ das molare chemische Potential des Stoffes i, so gilt:

$$\bar{\mu}_i = M_i \mu_i\,, \tag{2}$$

$$\sum \mu_j\,\mathrm{d}m_j = \sum \bar{\mu}_j\,\mathrm{d}n_j\,. \tag{3}$$

Im Falle kontinuierlicher Systeme ist es zweckmäßig, Gl. (1) auf die Masseneinheit des Volumenelementes zu beziehen, d. h. $m_1 + m_2 + \ldots + m_N = 1$ zu setzen.

Es sei m die Gesamtmasse und

$$x_i \equiv \frac{m_i}{\sum_{j=1}^{N} m_j} = \frac{m_i}{m} \tag{4}$$

der „Massenbruch" des Stoffes i. Ferner führen wir folgende Bezeichnungsweise ein: Wenn eine beliebige extensive Zustandsfunktion Z genannt wird, so sei $\bar{Z} \equiv Z/m$ die spezifische Größe und

$$Z_i \equiv (\partial Z/\partial m_i)_{T,p,m_j} \quad (j \neq i)$$

die partielle Größe (je Masseneinheit) des Stoffes i. Außer der gelegentlichen Verwendung des molaren chemischen Potentials ($\bar{\mu}_i$) benutzen wir in der vorliegenden Arbeit die (mittleren) molaren und partiellen molaren Zustandsfunktionen nicht.

Wir können also an Stelle von Gl. (1) schreiben:

$$T\,\mathrm{d}\bar{S} = \mathrm{d}\bar{U} + p\,\mathrm{d}\bar{V} - \sum_{i=1}^{N} \mu_i\,\mathrm{d}x_i\,. \tag{5}$$

Die Massen bzw. Molzahlen in einer Phase können sich sowohl durch innere Ursachen (Ablauf von homogenen chemischen Reaktionen) als auch durch Materieaustausch mit der Umgebung ändern. Deshalb ist folgende begriffliche Unterscheidung wichtig. Ein beliebiges thermodynamisches System, das mit der Umwelt sowohl Energie als auch Materie austauschen kann, heißt nach Defay[17] ein „offenes System", während ein solches, das mit der Umgebung zwar Energie, nicht aber Materie auszutauschen vermag, als „geschlossenes System" bezeichnet wird. Mit diesem darf ein „abgeschlossenes System", das sowohl stofflich als auch energetisch von der Außenwelt isoliert ist, nicht verwechselt werden.

Soweit wir hier des Zusammenhangs wegen bekannte Beziehungen ableiten müssen, folgen wir bei den „uniformen" und „polythermen" Systemen hauptsächlich der Darstellung von Prigogine[5] und bei den „kontinuierlichen" Systemen teils derjenigen von Meixner[4] und teils derjenigen von Prigogine.

2. Uniforme Systeme

a) Bilanzgleichungen

Wir betrachten den einfachsten Fall von irreversiblen Prozessen in uniformen Systemen: homogene chemische Reaktionen, d. h. chemische Umsetzungen in einem System, das zu jedem Zeitpunkt als eine einzige Phase angesehen werden darf.

Setzen wir zunächst das System als „geschlossen" voraus, so läßt sich für jede Reaktion eine „Reaktionslaufzahl" ξ_r folgendermaßen definieren:

$$\mathrm{d}_r m_i = M_i\,\mathrm{d}_r n_i = M_i\,\nu_{ir}\,\mathrm{d}\xi_r\,, \tag{6}$$

worin ν_{ir} der stöchiometrische Koeffizient des Stoffes i in der Reaktion r und $\mathrm{d}_r m_i$ bzw. $\mathrm{d}_r n_i$ die infinitesimale Änderung der Masse bzw. Molzahl des Stoffes i durch Ablauf der Reaktion r ist.

Die „Affinität" A_r ist nach de Donder[1]:

$$A_r \equiv -\sum_i \nu_{ir}\,\bar{\mu}_i\,, \tag{7}$$

wobei die Summation so auszuführen ist, daß die stöchiometrischen Koeffizienten der entstehenden Stoffe positiv und die der reagierenden Stoffe negativ gezählt werden. Die „Reaktionsgeschwindigkeit" w_r ist definiert durch die Ableitung der Reaktionslaufzahl nach der Zeit:

$$w_r \equiv \frac{\mathrm{d}\xi_r}{\mathrm{d}t}\,. \tag{8}$$

[17] R. Defay, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) **15**, 678 [1929].

Im wahren (ungehemmten) thermodynamischen Gleichgewicht gilt: $A_r = 0$, $w_r = 0$.

Der weiteren Betrachtung legen wir sogleich den allgemeineren Fall zugrunde, bei dem R Reaktionen gleichzeitig ablaufen und das System „offen" ist, so daß Stoffaustausch mit der Umgebung erfolgt. Ist $\mathrm{d}_a n_i$ die infinitesimale Änderung der Molzahl des Bestandteils i durch Zufuhr von außen, so ergibt die Massenbilanz für jeden Stoff (N = Zahl der Bestandteile):

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{r=1}^{R} \nu_{ir}\,\mathrm{d}\xi_r + \mathrm{d}_a n_i \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,. \tag{9}$$

Wir benötigen nun eine Formulierung des Energiesatzes für offene Systeme. Da in unserem Falle elektrische Vorgänge usw. nicht berücksichtigt werden sollen, besteht die äußere Arbeit nur in Volumenarbeit. Wäre das uniforme System *geschlossen*, so könnten wir schreiben, da mechanisches Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt vorausgesetzt ist:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V\,, \tag{10}$$

worin $\mathrm{d}Q$ das Differential der dem System zugeführten Wärme ist. Bei *offenen* Systemen ist die Gesamtmasse m variabel, und daher gilt Gl. (10) nicht mehr. Denken wir uns nun aus dem homogenen offenen System zu jedem Zeitpunkt einen Teil der Masse $m = 1$ ausgeschnitten, so beträgt die diesem Teilsystem zugeführte Wärme den m-ten Teil der Gesamtwärme und kann nur zur Änderung der *spezifischen* inneren Energie $\overline{U}$ und des *spezifischen* Volumens $\overline{V}$ beitragen. Wir erhalten somit an Stelle von Gl. (10):

$$\frac{1}{m}\,\mathrm{d}Q = \mathrm{d}\overline{U} + p\,\mathrm{d}\overline{V}\,. \tag{11}$$

Es gilt definitionsgemäß:

$$U = m\,\overline{U}, \quad V = m\,\overline{V}, \quad \overline{H} = \overline{U} + p\,\overline{V}, \tag{12}$$

worin $\overline{H}$ die spezifische Enthalpie ist.

Aus (11) und (12) ergibt sich die Energiebilanzgleichung für eine *offene Phase*, die zuerst von Prigogine[5] angegeben wurde:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \overline{H}\,\mathrm{d}m\,. \tag{13}$$

Um die entsprechende Entropieänderung des Systems zu erhalten, gehen wir von der Gibbsschen Fundamentalgleichung (1) aus und benutzen die Massenbilanz (9) sowie die Energiebilanz (13). Wenn wir berücksichtigen, daß für eine infinitesimale Änderung, $\mathrm{d}_a m_i$, der Masse des Stoffes i durch Zufuhr von außen gilt:

$$M_i\,\mathrm{d}_a n_i = \mathrm{d}_a m_i \tag{14}$$

und

$$\mathrm{d}m = \sum_{i=1}^{N} \mathrm{d}_a m_i\,, \tag{15}$$

so folgt aus (1), (2), (3), (7), (8), (9) und (13) die „Entropiebilanzgleichung" [Prigogine[5]]:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_a S}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}\,, \tag{16}$$

worin (Index a von „außen", i von „innen") die „Entropieströmung":

$$\frac{\mathrm{d}_a S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{N} (\overline{H} - \mu_j)\frac{\mathrm{d}_a m_j}{\mathrm{d}t} \tag{17}$$

und die „Entropieerzeugung":

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T}\sum_{r=1}^{R} A_r w_r \equiv \Theta\,. \tag{18}$$

Setzen wir in obigen Gleichungen $\mathrm{d}_a m_i/\mathrm{d}t = 0$ ($i = 1, 2, \ldots N$), so erhalten wir die entsprechenden Ausdrücke für ein geschlossenes System.

b) Wärmestrom und Entropiestrom

Für unsere späteren Betrachtungen sind folgende Umformungen von grundsätzlicher Bedeutung.

Es gilt (H_i = partielle Enthalpie des Stoffes i, W_{p_r} = Reaktionswärme bei konstantem Druck für die Reaktion r):

$$\overline{H} = \sum_{j=1}^{N} x_j H_j\,, \tag{19}$$

$$\mathrm{d}\overline{H} = \frac{\partial \overline{H}}{\partial p}\,\mathrm{d}p + \frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{N} H_j\,\mathrm{d}x_j\,, \tag{20}$$

$$W_{p_r} = -\sum_i M_i \nu_{ir} H_i\,, \tag{21}$$

wobei die letzte Summation über alle an der Reaktion beteiligten Stoffe im gleichen Sinne wie in Gl. (7) zu erstrecken ist.

Aus (4), (9) und (14) ergibt sich:

$$\mathrm{d}x_i = \mathrm{d}\left(\frac{m_i}{m}\right) = \frac{1}{m}\sum_{r=1}^{R} M_i \nu_{ir}\,\mathrm{d}\xi_r + \frac{1}{m}\,(\mathrm{d}_a m_i - x_i\,\mathrm{d}m)\,. \tag{22}$$

Aus (11), (12) und (19) bis (22) folgt schließlich:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}_m Q + \mathrm{d}_z Q\,, \tag{23}$$

worin das Differential der dem homogenen System bei konstantem p, T, ξ_r durch Materieaustausch mit der Umgebung zugeführten Wärme:

$$\mathrm{d}_m Q = \sum_{j=1}^{N} (H_j - \overline{H})\,\mathrm{d}_a m_j \tag{24}$$

und das Differential der dem System bei Verschwinden des Massenaustauschs zugeführten Wärme[18]:

$$\mathrm{d}_z Q = \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V\right)\mathrm{d}p + \frac{\partial H}{\partial T}\,\mathrm{d}T - \sum_{r=1}^{R} W_{p_r}\,\mathrm{d}\xi_r . \quad (25)$$

Aus (13), (15), (23) und (24) erhalten wir:

$$\mathrm{d}_z Q + \sum_{j=1}^{N} H_j\,\mathrm{d}_a m_j = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V . \quad (26)$$

Die Gln. (17), (23) und (24) ergeben:

$$\frac{\mathrm{d}_a S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}_z Q}{\mathrm{d}t} + \sum_{j=1}^{N} S_j \frac{\mathrm{d}_a m_j}{\mathrm{d}t} , \quad (27)$$

wobei die Beziehung

$$\mu_i = H_i - T S_i \quad (28)$$

benutzt wurde und S_i die partielle Entropie des Stoffes i bedeutet.

Die Gln. (23) bis (27) wurden zuerst von Prigogine[5] abgeleitet.

Wir nennen die Größe $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ den „Wärmestrom" (aus der Umgebung) und den Ausdruck $\mathrm{d}_a m_i/\mathrm{d}t$ den „Materiestrom der Komponente i" (aus der Umgebung). Dann liegt es nahe, die Größe [s. (23), (24), (26)]:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}_z Q}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - \sum_{j=1}^{N} H_j \frac{\mathrm{d}_a m_j}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} - \sum_{j=1}^{N} (H_j - \bar{H})\frac{\mathrm{d}_a m_j}{\mathrm{d}t}\end{aligned} \quad (29)$$

als „reduzierten Wärmestrom" zu bezeichnen; denn dieser Ausdruck stellt offensichtlich die Differenz zwischen dem gesamten Wärmestrom und demjenigen Teil desselben dar, der bei konstanten Werten des Druckes, der Temperatur und der Reaktionslaufzahlen durch Materieströme verursacht wird.

Gl. (27) zeigt, daß der „Entropiestrom" $\mathrm{d}_a S/\mathrm{d}t$ (aus der Umgebung) sich besonders einfach mit Hilfe des „reduzierten Wärmestromes" ausdrücken läßt. Bei der Besprechung der polythermen und kontinuierlichen Systeme werden wir auf die Gln. (27) und (29) zurückkommen.

c) Entropieerzeugung und phänomenologische Ansätze

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt in seiner erweiterten Formulierung, daß zu jedem Zeitpunkt für die Entropieerzeugung bei irreversiblen Vorgängen gilt:

$$\Theta > 0 . \quad (30)$$

Gemäß Gl. (18) erhalten wir für die „Dissipationsfunktion"[19]:

$$T\Theta = \sum_{r=1}^{R} A_r w_r , \quad (31)$$

d. h. der Ausdruck $T\Theta$ besteht aus einer Summe von Produkten aus Reaktionsgeschwindigkeiten und zugehörigen Affinitäten. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden alle Geschwindigkeiten und Affinitäten einzeln:

$$w_r = 0 , \quad A_r = 0 , \quad (r = 1, 2 \ldots R) . \quad (32)$$

Somit wird dann

$$\Theta = 0 . \quad (33)$$

Beschränken wir uns auf Gleichgewichtsnähe, so lauten die allgemeinsten Ansätze für die Beziehung zwischen Geschwindigkeiten und Affinitäten [de Donder[20]]:

$$w_r = \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_s \quad (r = 1, 2 \ldots R) . \quad (34)$$

Diese linearen „phänomenologischen Ansätze" enthalten auch den Fall der Kopplung verschiedener chemischer Reaktionen (über die Koeffizienten a_{rs} für $r \neq s$), und es sind gerade die Aussagen über die Kopplungskoeffizienten, die in der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie zu fruchtbaren Anwendungen führen.

Für die phänomenologischen Koeffizienten a_{rs} gelten:

1. die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen:

$$a_{rs} = a_{sr} \quad (r, s = 1, 2 \ldots R) , \quad (35)$$

2. der erweiterte Zweite Hauptsatz, Gl. (30), d. h. infolge den Gln. (31) und (34) die Bedingung [de Donder[20]]:

$$\sum_{r=1}^{R} \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_r A_s > 0 . \quad (36)$$

Wegen Gl. (35) ist die linke Seite von (36) eine quadratische Form, die gemäß (36) positiv definit ist. Eine quadratische Form ist dann und nur dann positiv

[18] Index m von „Materieaustausch" und Index z von „Zustandsänderung".

[19] De Donder[1, 20] nennt $T\Theta$ „puissance d'irréversibilité".

[20] Th. de Donder, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) **24**, 15 [1938].

definit, wenn die Determinante ihrer Koeffizienten, die wir hier mit $\det(a_{rs})$ bezeichnen wollen, mit sämtlichen Hauptminoren positiv ist. Wir schreiben also an Stelle von (36):

$$a_{rr} > 0, \quad a_{rr}a_{ss} - a^2_{rs} > 0, \ldots \det(a_{rs}) > 0. \tag{37}$$

3. Polytherme Systeme

a) Bilanzgleichungen

Der Einfachheit halber beschränken wir unsere Diskussion auf geschlossene Systeme, die aus zwei „Phasen" (Indizes ′ und ″) bestehen, die jeweils auf konstanter Temperatur (T' bzw. T'') gehalten werden. Die Drucke und Konzentrationen sind im allgemeinen sowohl in beiden Phasen verschieden als auch zeitlich veränderlich, jedoch innerhalb *einer* Phase örtlich konstant[21]. Diese Bedingungen sind realisierbar, wenn die beiden verschieden temperierten Teile des Systems durch eine (ganz oder teilweise) stoffdurchlässige Wand oder eine enge Verbindungsstelle (Kapillare) getrennt sind. Wir betrachten die Möglichkeit des Ablaufs folgender irreversibler Prozesse: je eine chemische Reaktion in jeder Phase, Stoffübergänge und Wärmetransport zwischen beiden Phasen. Damit erfassen wir alle bekannten „thermomechanischen Phänomene" (Knudsen-Effekt, Thermoosmose, „fountain effect" beim flüssigen Helium II usw.)*.

Wir behalten unsere früheren Symbole bei, verabreden aber, daß sich ungestrichene Größen auf das Gesamtsystem, einfach gestrichene Symbole auf die eine Phase und doppelt gestrichene Größen auf die andere Phase beziehen sollen. Der Satz von der Erhaltung der Masse ergibt also[22]:

$$\mathrm{d}_t m_i' = -\mathrm{d}_t m_i'' \quad (i = 1, 2 \ldots N), \tag{38}$$

$$\mathrm{d}m' = -\mathrm{d}m'' = \sum_{j=1}^{N} \mathrm{d}_t m_j', \tag{39}$$

$$\mathrm{d}m_i' = M_i \nu_i' \,\mathrm{d}\xi' + \mathrm{d}_t m_i' \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{40a}$$

$$\mathrm{d}m_i'' = M_i \nu_i'' \,\mathrm{d}\xi'' + \mathrm{d}_t m_i''. \tag{40b}$$

Bei der Anwendung des Satzes von der Erhaltung der Energie bedenken wir, daß einerseits jede der beiden Phasen mit der Umgebung Wärme austauscht (zur Aufrechterhaltung der Temperatur T' bzw. T'') und daß andererseits ein ständiger Wärmestrom von einer Phase zur anderen fließt. Nennen wir die von der Umgebung an die Phase ′ bzw. ″ abgegebene Wärme $\mathrm{d}_a'Q$ bzw. $\mathrm{d}_a''Q$ (= Differential der „äußeren Wärme") und die jeweils von der anderen Phase an die Phase ′ bzw. ″ abgegebene Wärme $\mathrm{d}_i'Q$ bzw. $\mathrm{d}_i''Q$ (= Differential der „inneren Wärme"), so erhalten wir folgende Beziehungen[23]:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}_a'Q + \mathrm{d}_a''Q, \tag{41}$$

$$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}_a'Q + \mathrm{d}_i'Q, \quad \mathrm{d}''Q = \mathrm{d}_a''Q + \mathrm{d}_i''Q, \tag{42}$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P'\,\mathrm{d}V' + P''\,\mathrm{d}V'', \tag{43}$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}U' + \mathrm{d}U'', \tag{44}$$

$$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}U' + P'\,\mathrm{d}V' - \bar{H}'\,\mathrm{d}m', \tag{45a}$$

$$\mathrm{d}''Q = \mathrm{d}U'' + P''\,\mathrm{d}V'' - \bar{H}''\,\mathrm{d}m''. \tag{45b}$$

Die Gln. (41) und (42) sind definitionsgemäß richtig, die Gln. (43) und (44) eine Folge der klassischen Form des Ersten Hauptsatzes, während die Gln. (45) die für jede der beiden Phasen angeschriebenen Energiebilanzgleichungen für offene homogene Systeme darstellen [s. Gl. (13)].

Aus den Gln. (41) bis (45) folgt das bereits von Prigogine[5] gefundene Resultat:

$$\mathrm{d}_i'Q + \bar{H}'\mathrm{d}m' = -(\mathrm{d}_i''Q + \bar{H}''\,\mathrm{d}m''). \tag{46}$$

Für den Wärmeaustausch zwischen beiden Phasen gilt hier also nicht die Beziehung:

$$\mathrm{d}_i'Q = -\mathrm{d}_i''Q,$$

sondern Gl. (46), die besagt, daß bei gleichzeitigem Stoffaustausch der Ausdruck $\mathrm{d}_iQ + \bar{H}\mathrm{d}m$ die Rolle der „Wärmemenge" mit der Eigenschaft „von der

* Isotherme Membranprozesse sind als Sonderfall ($T' = T''$) in den folgenden Betrachtungen enthalten. Lassen wir auch eine elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen zu, so schließen wir Phänomene wie Elektroosmose, Membrandiffusionspotential usw. ein. Vgl. A. J. Staverman, Chem. Weekbl. 47, 1 [1951].

[21] Genauer gesagt: Der Druck- und Konzentrationsausgleich innerhalb einer Phase erfolgt schnell im Vergleich zum Materietransport durch das „Ventil", das die beiden Phasen trennt.

[22] Es sei daran erinnert, daß wir je eine chemische Reaktion in jeder Phase voraussetzen, die charakterisiert ist durch ξ' und A' bzw. ξ'' und A''. Der Index t an Stelle des Index a in den Symbolen $\mathrm{d}_t m_i'$ usw. deutet darauf hin, daß die Massenänderungen durch Materietransport von einer Phase zur anderen zustande kommen.

[23] Die besondere Lage der Striche in den Symbolen $\mathrm{d}'Q$, $\mathrm{d}''Q$ usw. soll daran erinnern, daß $\mathrm{d}Q$ kein vollständiges Differential, also Q keine Zustandsfunktion ist.

einen Phase aufgenommene Wärme = von der anderen Phase abgegebene Wärme" übernimmt.

Aus Gln. (39), (41), (42) und (46) ergibt sich:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}'Q + \mathrm{d}''Q + (\bar{H}' - \bar{H}'')\,\mathrm{d}m' \,. \qquad (46\,\mathrm{a})$$

Zerlegen wir nun jede der Größen $\mathrm{d}'Q$ und $\mathrm{d}''Q$ im Sinne der Gln. (23)—(25), so können wir an Hand der obigen Beziehung zeigen, daß die Energiebilanzgleichungen (45) für offene Phasen zu keinerlei Widerspruch mit bekannten Tatsachen führen. Betrachten wir z. B. eine flüssige Mischung (Phase'), zu der kontinuierlich eine Flüssigkeit aus denselben Komponenten, aber von anderer Zusammensetzung (Phase") bei konstantem Druck und konstanter Temperatur und unter Ausschluß chemischer Reaktionen hinzugegeben wird. Dann folgt aus (23), (24), (38) und (39), da $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = \mathrm{d}\xi_r = 0$:

$$\mathrm{d}'Q + \mathrm{d}''Q = (\bar{H}'' - \bar{H}')\,\mathrm{d}m' + \sum_{i=1}^{N} (H_i' - H_i'')\,\mathrm{d}_t m_i' \,.$$

Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (46 a) ergibt für das Differential der mit der Umgebung während des Mischungsvorgangs insgesamt ausgetauschten Wärme, d. h. der meßbaren Mischungswärme:

$$\mathrm{d}Q = \sum_{i=1}^{N} (H_i' - H_i'')\,\mathrm{d}_t m_i' \,.$$

Bei idealen und athermischen Gemischen gilt: $H_i' = H_i''$ $(i = 1, 2 \ldots N)$; hier folgt also, wie es sein muß: $\mathrm{d}Q = 0$.

Zur Aufstellung der Entropiebilanz schreiben wir die Gibbssche Fundamentalgleichung (1) bei Berücksichtigung von (2), (7) und (40) für jede Phase an:

$$T'\,\mathrm{d}S' = \mathrm{d}U' + P'\,\mathrm{d}V' - \sum_{i=1}^{N} \mu_i'\,\mathrm{d}_t m_i' + A'\,\mathrm{d}\xi', \quad (47\,\mathrm{a})$$

$$T''\,\mathrm{d}S'' = \mathrm{d}U'' + P''\,\mathrm{d}V'' - \sum_{i=1}^{N} \mu_i''\,\mathrm{d}_t m_i'' + A''\,\mathrm{d}\xi''. \quad (47\,\mathrm{b})$$

Es gilt ferner:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S' + \mathrm{d}S'' \,. \qquad (48)$$

Somit erhalten wir aus (38), (39), (42), (45), (46) und (47) die „Entropiebilanzgleichung", d. h. die Gleichung für die Geschwindigkeit der Entropieänderung des gesamten (geschlossenen), aus den Phasen ' und " bestehenden Systems [P r i g o g i n e [5]]:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_a S}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} \,, \qquad (49)$$

worin die „Entropieströmung":

$$\frac{\mathrm{d}_a S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T'}\frac{\mathrm{d}_a' Q}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{T''}\frac{\mathrm{d}_a'' Q}{\mathrm{d}t} \qquad (50)$$

und die „Entropieerzeugung":

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = X_Q^{**} K_Q - \sum_{i=1}^{N} X_i K_i^{**} + \frac{A'}{T'} w' + \frac{A''}{T''} w''$$

$$= X_Q^{*} K_Q - \sum_{i=1}^{N} X_i K_i^{*} + \frac{A'}{T'} w' + \frac{A''}{T''} w'' \equiv \Theta \,. \qquad (51)$$

In Gl. (51) wurde zur Abkürzung gesetzt:

$$K_Q = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \,, \qquad (52)$$

$$X_Q^{**} = \frac{\mathrm{d}_i' Q}{\mathrm{d}t} + \bar{H}' \frac{\mathrm{d}m'}{\mathrm{d}t} = -\left(\frac{\mathrm{d}_i'' Q}{\mathrm{d}t} + \bar{H}'' \frac{\mathrm{d}m''}{\mathrm{d}t}\right), \qquad (53)$$

$$X_Q^{*} = \frac{\mathrm{d}_i' Q}{\mathrm{d}t} \,, \qquad (54)$$

$$\left.\begin{aligned} K_i^{**} &= \frac{\mu_i'}{T'} - \frac{\mu_i''}{T''} \,, && (55)\\ K_i^{*} &= K_i^{**} - \bar{H}' K_Q \,, && (56)\\ X_i &= \frac{\mathrm{d}_t m_i'}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}_t m_i''}{\mathrm{d}t} \,, && (57) \end{aligned}\right\} \quad (i = 1, 2 \ldots N)$$

$$w' = \frac{\mathrm{d}\xi'}{\mathrm{d}t} \,, \quad w'' = \frac{\mathrm{d}\xi''}{\mathrm{d}t} \,. \qquad (58)$$

b) W ä r m e s t r o m

Da unser polythermes System voraussetzungsgemäß geschlossen ist, enthält die Entropieströmung gemäß Gl. (50) nur die mit der Umgebung (also mit zwei Wärmebehältern der Temperaturen T' und T'') ausgetauschte Wärme. Wir werden daher die Bezeichnungen „Wärmestrom" und „Materiestrom" auf die Größen X_Q^{*} bzw. X_Q^{**} und X_i anwenden, die sich auf den Wärme- und Materietransport *zwischen* den beiden Phasen des Systems beziehen und somit naturgemäß nicht mehr — wie bei den offenen homogenen Systemen — in der Entropieströmung, sondern in der Entropieerzeugung auftreten. Im übrigen gilt aber für die jeder Phase zugeführte Wärme dieselbe Zerlegung, wie sie in den Gln. (23) bis (25) durchgeführt wurde. Wir können also insbesondere aus dem „reinen Wärmestrom"

$$X_Q^{*} = \frac{\mathrm{d}_i' Q}{\mathrm{d}t}$$

nach dem Vorbilde von Gl. (29) den mit den „Materieströmen"

$$X_i = \frac{\mathrm{d}_t m_i'}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}_t m_i''}{\mathrm{d}t}$$

gekoppelten Anteil abspalten und gelangen so zu

einem „reduzierten Wärmestrom“

$$X_Q = X_Q^* + \sum_{i=1}^{N} (\bar{H}' - H_i') X_i = X_Q^{**} - \sum_{i=1}^{N} H_i' X_i . \tag{59}$$

Auf Grund der Eigenschaft, die durch Gl. (46) beschrieben wird, können wir X_Q^{**} als „kommutativen Wärmestrom“ bezeichnen[24].

Für die weitere Durchführung der Theorie ist es prinzipiell gleichgültig, welchen der drei „Wärmeströme“ man benutzt. Prigogine[5] wählt die Größe X_Q^*, de Groot[25] die Größe X_Q^{**}. Wir werden jedoch zeigen, daß es am vorteilhaftesten ist, den „reduzierten Wärmestrom“ X_Q zugrunde zu legen.

c) Entropieerzeugung und phänomenologische Ansätze

Zunächst gilt — wie früher — die Vorzeichenaussage für irreversible Prozesse:

$$\Theta > 0, \tag{60}$$

die in diesem Falle sogar aus der klassischen Form des Zweiten Hauptsatzes ableitbar ist[26].

Für die Gültigkeit der linearen phänomenologischen Ansätze müssen wir wieder Gleichgewichtsnähe fordern. Es ist also z. B.

$$|\Delta T| \ll T, \tag{61}$$

worin

$$T \equiv T', \quad \Delta T \equiv T'' - T' . \tag{62}$$

Dann gilt:

$$\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} = \frac{\Delta T}{T^2} . \tag{63}$$

Wir setzen:

$$\frac{\mu_i''}{T''} - \frac{\mu_i'}{T'} \equiv \Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \tag{64}$$

und schreiben zur Abkürzung:

$$TK_Q \equiv L_Q , \quad -TK_i^* \equiv L_i^* , \quad -TK_i^{**} \equiv L_i^{**} . \tag{65}$$

Somit erhalten wir aus (51), (52), (55), (56) und (64), wenn wir der Einfachheit halber die chemischen Reaktionen nicht berücksichtigen:

$$T\Theta = X_Q^{**} L_Q + \sum_{i=1}^{N} X_i L_i^{**} = X_Q^* L_Q + \sum_{i=1}^{N} X_i L_i^* , \tag{66}$$

worin

$$L_Q = \frac{\Delta T}{T^2} , \tag{67}$$

$$L_i^{**} = T\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \quad (i = 1, 2 \ldots N), \tag{68}$$

$$L_i^* = T\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \bar{H}' \frac{\Delta T}{T} \tag{69}$$

und die X durch die Gln. (53), (54) und (57) gegeben sind.

Wir können die X als generalisierte „Ströme“ und die L als generalisierte „Kräfte“, die diese Ströme treiben, bezeichnen. Gl. (66) ist also völlig dem Ausdruck (31) für homogene Systeme mit chemischen Reaktionen analog, wobei die „Ströme“ den Reaktionsgeschwindigkeiten und die „Kräfte“ den Affinitäten entsprechen. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden gemäß (53), (54), (57), (67), (68) und (69) sämtliche „Ströme“ und „Kräfte“ einzeln, so daß auch hier gilt: $\Theta = 0$. Den Ausdruck $T\Theta$ bezeichnen wir — wie früher — als „Dissipationsfunktion“.

Die allgemeinsten Ansätze für Gleichgewichtsnähe bestehen wiederum in homogenen linearen Beziehungen zwischen den Strömen und Kräften.

Wir erkennen nun bei Betrachtung der Gln. (66) bis (69) folgenden Umstand. Wenn als „Wärmestrom“ die Größe X_Q^* oder X_Q^{**} benutzt wird, enthalten die „Kräfte“ für die Materieströme (L_i^* oder L_i^{**}) noch den Ausdruck $\Delta T/T$, also die den „Wärmestrom“

[24] Wie de Groot[25] zeigt, ist X_Q^{**} gleich der Änderungsgeschwindigkeit desjenigen Teils der inneren Energie, der zwischen den beiden Phasen ausgetauscht wird, also gleich dem „Energiestrom“.

[25] S. R. de Groot, L. Jansen u. P. Mazur, Physica **16**, 691 [1950].

[26] Dies liegt daran, daß unser polythermes System geschlossen ist. Es gilt also die Ungleichung von Clausius:

$$dS > \frac{d_a' Q}{T'} + \frac{d_a'' Q}{T''} ,$$

woraus mit Gl. (49) und (50) die Beziehung (60) folgt.

[27] Es ist

$$(\mu_i'' - \mu_i')_T \equiv (\Delta\mu_i)_T = V_i' \Delta p + \sum_{k=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k}\right)_{T,p}' \Delta x_k ,$$

worin $\Delta p \equiv p'' - p'$, $\Delta x_i \equiv x_i'' - x_i'$ und V_i' = partielles Volumen.

Im allgemeinen fordert die Voraussetzung der Gleichgewichtsnähe, daß neben ΔT auch Δp und die Δx_k klein sein müssen. Sind aber semipermeable Wände vorhanden, so können Δp und die Δx_k auch große Werte haben, wenn diese nur in der Nähe der für das osmotische Gleichgewicht gültigen Werte liegen. Sind die beiden Teilsysteme verschiedene „Phasen“ im Sinne der gewöhnlichen Thermodynamik (die dann auch frei aneinander grenzen können), so verliert die obige Beziehung ihre Gültigkeit, da hier im allgemeinen für das (nicht-osmotische) Gleichgewicht gilt:

$\Delta T = 0, \quad \Delta p = 0, \quad \Delta\mu_i = 0, \quad \Delta x_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N)$.

Alle folgenden Ausführungen sind nur sinnvoll, wenn die beiden homogenen Teile des Systems bei Gleichgewicht (nach Entfernung einer eventuellen Membran) zu einer einzigen Phase verschmelzen.

treibende „Kraft" (L_Q). Dadurch treten zweierlei Komplikationen ein: 1. Die phänomenologischen Ansätze führen bei Zwei- und Mehrstoffgemischen zu sehr unhandlichen Ausdrücken. 2. Die „Wärmeleitfähigkeit", definiert als Koeffizient von ΔT in der expliziten Gleichung für den Wärmestrom, ist nicht in jedem Falle positiv.

Diese Schwierigkeiten werden behoben, wenn wir den „reduzierten Wärmestrom" X_Q einführen. Mit der thermodynamischen Beziehung für Gleichgewichtsnähe[27] [vgl. (61)—(64)]

$$T\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = (\Delta\mu_i)_T - \frac{H_i'}{T}\Delta T$$

folgt aus (59) und (66) bis (69) für die Dissipationsfunktion:

$$T\Theta = X_Q L_Q + \sum_{j=1}^{N} X_j L_j , \tag{70}$$

worin

$$L_i = (\Delta\mu_i)_T \quad (i = 1, 2 \ldots N) . \tag{71}$$

Die „Kräfte" für die Materieströme (L_i) sind jetzt nur noch Funktionen der Druck- und Konzentrationsdifferenzen. Über die mit dem „reduzierten Wärmestrom" definierten Wärmeleitfähigkeiten werden wir im nächsten Abschnitt berichten.

Ersetzen wir in den Gleichungen von Prigogine[5] bzw. de Groot[25] den Wärmestrom X_Q^* bzw. X_Q^{**} durch den reduzierten Wärmestrom X_Q, so haben wir an die Stelle von L_i^* bzw. L_i^{**} die einfachere Größe L_i zu setzen. Dies führt praktisch zu dem Ergebnis, daß in den Endformeln von Prigogine bzw. de Groot gewisse Terme, die neben Kombinationen von phänomenologischen Koeffizienten stehen und den Ausdruck $\overline{H'} - H_i'$ bzw. H_i' enthalten, zum Verschwinden gebracht werden. Dadurch wird die Theorie bedeutend übersichtlicher, ohne daß ihr Inhalt geändert wird[28].

Der Übergang von einem System von Strömen und Kräften zu einem zweiten ergibt keine Änderungen in den Aussagen unserer Theorie, wenn die Ströme und Kräfte stets so bestimmt werden, daß die Summe aus allen Produkten der Form „Strom mal zugehörige Kraft" und damit die Entropieerzeugung invariant gegenüber dieser Transformation ist. Die Wahl eines neuen Stromes z. B. hat immer so zu erfolgen, daß dieser eine homogene lineare Funktion der alten Ströme ist [s. Gl. (59)]. Dann transformieren sich auch die Kräfte [s. Gln. (68), (69) und (71)] und die phänomenologischen Koeffizienten homogen und linear [vgl. hierzu Meixner[4]].

Die phänomenologischen Ansätze gemäß Gl. (70) lauten:

$$X_i = \sum_{k=1}^{N} a_{ik} L_k + b_i L_Q , \quad (i = 1, 2 \ldots N), \tag{72a}$$

$$X_Q = \sum_{i=1}^{N} b_i' L_i + c L_Q . \tag{72b}$$

Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen besagen:

$$a_{ik} = a_{ki} , \quad (i, k = 1, 2 \ldots N) \tag{73a}$$

$$b_i = b_i' . \tag{73b}$$

Die Gln. (73a) beziehen sich auf die gegenseitige Kopplung der isothermen Materieströme, während die Gln. (73b) die typischen Aussagen für die Verknüpfung der „thermomechanischen Phänomene" mit den entsprechenden Umkehreffekten ergeben.

Der positiv definite Charakter der lokalen Entropieerzeugung [s. (60)] führt mit (70), (72) und (73) zu folgenden Vorzeichenaussagen [vgl. (37)]:

$$a_{ii} > 0 , \quad c > 0 , \quad a_{ii} a_{kk} - a^2{}_{ik} > 0 ,$$

$$a_{ii} c - b_i^2 > 0 , \quad \ldots \det (a_{ik}) > 0, \Delta > 0 . \tag{74}$$

Hierin ist Δ die Determinante der Koeffizienten der quadratischen Form $T\Theta$:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots \cdots \cdots & b_1 \\ a_{21} & a_{22} \cdots \cdots \cdots & b_2 \\ \cdots & \cdots \cdots \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots \cdots \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} \cdots \cdots \cdots & b_N \\ b_1 & b_2 \cdots \cdots \cdots & c \end{vmatrix} \tag{75}$$

d) Wärmeleitfähigkeit

Wir unterscheiden die „Wärmeleitfähigkeit für homogene Durchmischung" λ und die „Wärmeleitfähigkeit für den stationären Zustand" $\varkappa$. Bereits Meixner[4] hat auf die Wichtigkeit dieser Unterscheidung bei Überlagerungsprozessen aufmerksam gemacht. Wir wollen zeigen, daß 1. nur bei Zugrundelegung des „reduzierten Wärmestromes" physikalisch sinnvolle „Wärmeleitfähigkeiten" resultieren, 2. die Differenz $\lambda - \varkappa$ dann stets positiv und durch die übrigen phänomenologischen Koeffizienten in einfacher Weise ausdrückbar ist.

Infolge unserer Definition von X_Q ist in Gl. (72b) die Temperaturdifferenz ΔT nur in L_Q enthalten; denn es ist gemäß Gl. (67) und (71):

$$L_Q = \frac{\Delta T}{T} , \quad L_i = (\Delta\mu_i)_T , \quad (i = 1, 2 \ldots N) .$$

[28] Die neuen phänomenologischen Koeffizienten sind nämlich von den ursprünglichen verschieden.

Setzen wir $L_i = 0\ (i = 1, 2 \ldots N)$, so verschwinden der Druckunterschied und alle Konzentrationsdifferenzen zwischen den beiden Phasen („homogene Durchmischung"). Wir haben den Zustand „reiner Wärmeleitung", und es gilt gemäß Gl. (72b) für den Wärmestrom:

$$X_Q = c\, L_Q = \frac{c}{T}\, \Delta T\,. \tag{76}$$

Wir definieren daher die Größe

$$\frac{c}{T} \equiv \lambda \tag{77}$$

als „Wärmeleitfähigkeit für homogene Durchmischung". Aus (74) folgt[29]:

$$\lambda > 0\,. \tag{78}$$

Man überzeugt sich leicht davon, daß bei Wahl eines anderen Wärmestromes (z. B. X_Q^* oder X_Q^{**}) die den Gln. (72b) und (76) entsprechenden Beziehungen zu einer „Wärmeleitfähigkeit" führen, deren Vorzeichen unbestimmt ist[30].

Da aus physikalischen Gründen gefordert werden muß, daß eine Größe, die den Namen „Wärmeleitfähigkeit" trägt, stets positiv sein soll, erkennen wir, daß bei Kopplung von Wärme- und Stoffübergang nicht irgendein „Wärmestrom", sondern gerade der „reduzierte Wärmestrom" X_Q diejenige Funktion ist, die zur Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen verschieden temperierten Teilen des Systems am besten geeignet ist. Es ist sicher kein Zufall, daß auch in anderer Hinsicht die Benutzung des reduzierten Wärmestromes zu besonders einfachen Ergebnissen führt; dies wurde oben schon angedeutet und wird bei der Besprechung der kontinuierlichen Systeme durch weitere Beispiele belegt werden.

Der Zustand homogener Durchmischung ist indessen kein stationärer Zustand; denn gemäß Gl. (72a) erzeugt die vorgegebene Temperaturdifferenz ΔT sofort Materieströme („Thermoosmose" und analoge „thermomechanische Phänomene"), die ihrerseits wieder Druck- und Konzentrationsdifferenzen aufbauen. Schließlich wird der Vorgang dadurch stationär, daß die Mengen der einzelnen Stoffe in den beiden Phasen und der Wärmestrom zeitlich konstant werden[31]. Da wir in den Gln. (72) chemische Reaktionen nicht berücksichtigt haben, wird der stationäre Zustand beschrieben durch

$$X_i = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots N)\,, \quad X_Q = \text{const}\,. \tag{79}$$

Wir eliminieren nun aus den Gln. (72) die L_i. Dazu setzen wir

$$b_i \equiv \sum_{k=1}^{N} a_{ik}\, Q_k \quad (i = 1, 2 \ldots N)\,. \tag{80}$$

Hieraus folgt durch Auflösen der Gl. (80) nach den Q_k und nachfolgende Addition bei Berücksichtigung von (75):

$$c - \sum_{i=1}^{N} b_i\, Q_i = c - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} a_{ik}\, Q_i\, Q_k = \frac{\Delta}{\det (a_{ik})}\,, \tag{81}$$

worin Δ die Determinante in Gl. (75) ist.

Aus den Gln. (72), (73) und (80) erhalten wir:

$$X_Q = \sum_{i=1}^{N} Q_i\, X_i + \left(c - \sum_{i=1}^{N} b_i\, Q_i\right) L_Q\,. \tag{82}$$

[29] Die Aussage $\lambda > 0$ bedeutet, daß der „Wärmestrom" von der Phase höherer Temperatur zu derjenigen tieferer Temperatur fließt.

[30] Wählt man z. B. X_Q^{**} als Wärmestrom, so lauten die phänomenologischen Ansätze gemäß Gl. (66):

$$X_i = \sum_{k=1}^{N} \alpha_{ik}\, L_k^{**} + \beta_i\, L_Q \qquad (i = 1, 2 \ldots N)\,,$$

$$X_Q^{**} = \sum_{i=1}^{N} \beta_i\, L_i^{**} + \gamma\, L_Q\,,$$

worin die α_{ik}, β_i und γ neue phänomenologische Koeffizienten sind.

Es gilt nun infolge (59), (67), (68) und (71):

$$L_i^{**} = L_i - \frac{H_i'}{T}\, \Delta T\,, \quad L_i = (\Delta \mu_i)_T\,, \quad L_Q = \frac{\Delta T}{T}\,,$$

mithin:

$$X_Q^{**} = \sum_{i=1}^{N} \beta_i\, (\Delta \mu_i)_T + \frac{1}{T}\left(\gamma - \sum_{i=1}^{N} \beta_i\, H_i'\right) \Delta T\,.$$

Die „Wärmeleitfähigkeit für homogene Durchmischung" λ' beträgt also [vgl. de Groot[6]]:

$$\lambda' = \frac{1}{T}\left(\gamma - \sum_{i=1}^{N} \beta_i\, H_i'\right).$$

Die β_i können nun sowohl positiv als auch negativ sein, so daß das Vorzeichen von λ' unbestimmt ist. — Bei Meixner[4] tritt eine zusätzliche Komplikation dadurch auf, daß seine „chemischen Potentiale", die wir μ_i^* nennen wollen, nicht mit unseren μ_i identisch sind. Es gilt der Zusammenhang[11]:

$$\mu_i^* = \mu_i - \bar{F}\,,$$

worin $\bar{F} = \bar{U} - T\bar{S}$ die spezifische (Helmholtzsche) Freie Energie ist. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen fordert bei uns: $\mu_i' = \mu_i''$, bei Meixner jedoch:

$$\mu_i^{*\prime} = \bar{F}' = \mu_i^{*\prime\prime} = \bar{F}''\,.$$

[31] Die Stationaritätsbedingungen sind komplizierter, wenn außer ΔT auch Δp konstant gehalten wird (vgl. hierzu die folgende Mitteilung Z. Naturforschg. **6a**, Heft 9 [1951]).

Für den stationären Zustand folgt aus (79) und (82) mit $L_Q = \Delta T/T$:

$$X_i = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots N), \quad X_Q = \varkappa \Delta T, \tag{83}$$

worin

$$\varkappa \equiv \frac{1}{T}\left(c - \sum_{i=1}^{N} b_i Q_i\right) \tag{84}$$

die „Wärmeleitfähigkeit für den stationären Zustand" ist. Mit Gl. (81) und den Ungleichungen (74) ergibt sich[32]:

$$\varkappa > 0 . \tag{85}$$

Aus (77) und (84) erhalten wir mit (74) und (81) die wichtige Beziehung:

$$\lambda - \varkappa = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N} b_i Q_i = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} a_{ik} Q_i Q_k > 0 . \tag{86}$$

Die Q_i sind gemäß Gl. (80) auf die Minoren der Determinante in Gl. (75) und somit auf die phänomenologischen Koeffizienten a_{ik}, b_i zurückführbar.

Es sei bemerkt, daß die N Größen Q_i gemäß Gl. (82) mit den „Überführungswärmen" von Eastman[33] und Wagner[34] identisch sind [vgl. hierzu Meixner[4] und de Groot[6]].

4. Kontinuierliche Systeme

a) Bilanzgleichungen

Bei kontinuierlichen Systemen müssen die Erhaltungssätze der Physik (Erhaltung der Masse, Impulssatz, Energiesatz) und der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik in Form *lokaler* Bilanzgleichungen formuliert werden, die für jedes Volumenelement gelten. Wir betrachten folgende irreversible Phänomene: Substanztransport mit innerer Reibung, Diffusion, Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, chemische Reaktionen und deren gegenseitige Überlagerungen. Dabei beschränken wir unsere Diskussion auf Prozesse in isotropen Medien bzw. solche Vorgänge in anisotropen Körpern, bei denen die Anisotropie nicht in die Überlegungen eingeht (z. B. thermoelektrische Erscheinungen in Drähten).

Es sei ϱ_i die Dichte des Stoffes i, $\varrho = \sum_{j=1}^{N} \varrho_j$ die Gesamtdichte, $\vec{u}_i$ die mittlere (makroskopische) Geschwindigkeit der Teilchen des Bestandteils i und $\vec{v}$ die Schwerpunktsgeschwindigkeit des betrachteten Volumenelementes.

Dann gilt:

$$\vec{v} = \sum_{j=1}^{N} x_j \vec{u}_j = \sum_{j=1}^{N} \frac{\varrho_j}{\varrho} \vec{u}_j . \tag{87}$$

Den Vektor der Diffusionsstromdichte des Stoffes i, kurz „Diffusionsstrom" genannt, bezeichnen wir mit $\vec{J}_i$. Er ist definiert durch:

$$\vec{J}_i = \varrho_i (\vec{u}_i - \vec{v}) . \tag{88}$$

Es ergibt sich die Identität:

$$\sum_{j=1}^{N} \vec{J}_j = 0 . \tag{89}$$

Es sei

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\,\mathrm{grad}$$

der Operator der „substantiellen Differentiation", w_r^+ die Reaktionsgeschwindigkeit (je Volumeneinheit) der chemischen Reaktion r, $\vec{K}_j$ die äußere Kraft je Masseneinheit, die auf die Moleküle des Stoffes j wirkt, $\vec{W}^*$ der „Wärmestrom" (= Vektor der Wärmestromdichte), P der Drucktensor[35] mit dem statischen Druck p und den Reibungsdrucken p_{ik} ($= p_{ki}$; $i, k = 1, 2, 3$), v_1, v_2, v_3 die Komponenten von $\vec{v}$, z_1, z_2, z_3 die Raumkoordinaten.

Dann ergibt die Massenbilanz:

$$\varrho \frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\varrho_i \vec{v})$$
$$= -\,\mathrm{div}\,\vec{J}_i + \sum_{r=1}^{R} \nu_{ir} M_i w_r^+ \quad (i = 1, 2 \ldots N) .$$

[32] Legt man einen anderen „Wärmestrom" (z. B. X_Q^* oder $X_{\bar{Q}}^*$), der eine homogene lineare Funktion der hier benutzten Ströme (X_Q und X_i) ist, zugrunde und definiert in analoger Weise wie oben eine „Wärmeleitfähigkeit für den stationären Zustand" $\varkappa'$, so findet man wiederum: $\varkappa' > 0$. Daher geben auch Meixner[4] und de Groot[6], die *nicht* den „reduzierten Wärmestrom" benutzen, die zu (84) und (85) analogen Beziehungen (bei kontinuierlichen Systemen) an.

(78) und (85) lassen sich auch ohne Benutzung der Reziprozitätsbeziehungen ableiten.

[33] E. D. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1482 [1926]; **50**, 283, 293 [1928].

[34] C. Wagner, Ann. Physik (5) **3**, 629 [1929]; **6**, 370 [1930].

[35] Wir schreiben den Drucktensor P in folgender Form.

$$P = \begin{pmatrix} p + p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p + p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p + p_{33} \end{pmatrix}$$

Der Impulssatz fordert:

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{N} \varrho_j \vec{K}_j - \mathrm{Div}\, P,$$

worin der Vektor Div$P$ die „Tensordivergenz" von P ist[36].

Der Energiesatz verlangt, wenn wir die vorige Gleichung berücksichtigen:

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\overline{U}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial U^+}{\partial t} + \mathrm{div}\,(U^+ \vec{v})$$

$$= -\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} p_{ik}\frac{\partial v_i}{\partial z_k} - p\,\mathrm{div}\,\vec{v} + \sum_{j=1}^{N} \vec{K}_j \vec{J}_j - \mathrm{div}\,\vec{W}^*,$$

worin $U^+ = \varrho \overline{U}$ die Dichte der inneren Energie ist.

Einsetzen dieser lokalen Bilanzgleichungen in die lokale Form der Gibbsschen Fundamentalgleichung, Gl. (5), liefert nach einigen Umrechnungen die „Kontinuitätsgleichung für die Entropie" oder „Entropiebilanzgleichung" [Eckart[3], Meixner[4], Prigogine[5]]:

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\overline{S}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial S^+}{\partial t} + \mathrm{div}\,(S^+ \vec{v}) = -\mathrm{div}\,\vec{S}' + \vartheta, \quad (90)$$

worin die „Entropiedichte"

$$S^+ = \varrho \overline{S}, \quad (91)$$

der (konvektionsfreie) „Entropiestrom" (= Vektor der Entropiestromdichte)

$$\vec{S}' = \frac{1}{T}\left(\vec{W}^* - \sum_{j=1}^{N} \mu_j \vec{J}_j\right) \quad (92)$$

und die „lokale Entropieerzeugung"

$$\vartheta = -\frac{\vec{W}^*}{T^2}\,\mathrm{grad}\,T + \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{N} \vec{J}_j\left(\vec{K}_j - T\,\mathrm{grad}\,\frac{\mu_j}{T}\right) + \frac{1}{T}\sum_{r=1}^{R} A_r w_r^+ - \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} p_{ik}\frac{\partial v_i}{\partial z_k}. \quad (93)$$

Gl. (90) entspricht den Gln. (16) und (49). Der Vektor $S^+\vec{v}$ ist der konvektive Anteil und der Vektor $\vec{S}'$ der nichtkonvektive Anteil des gesamten Entropiestromes: $\vec{S} = S^+\vec{v} + \vec{S}'$.

[36] Die Komponenten dieses Vektors in Cartesischen Koordinaten sind:

$$\frac{\partial p}{\partial z_i} + \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial p_{ik}}{\partial z_k} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Der Term $-\mathrm{div}\,\vec{S}'$ entspricht der Größe $\mathrm{d_a}S/\mathrm{d}t$ bei diskontinuierlichen Systemen, und ϑ ist dem Ausdruck $\Theta = \mathrm{d_i}S/\mathrm{d}t$ analog.

Die Gln. (90)—(93) gelten für beliebige (isotrope) fluide Medien[37].

b) Reduzierter Wärmestrom

Den „Materieströmen" X_j bei polythermen Systemen entsprechen die Größen $\varrho_j \vec{u}_j$ bei kontinuierlichen Systemen, da deren Summe nicht verschwindet [s. Gl. (87) und (89)]. Nach dem Vorbild von Gl. (59) gelangen wir daher mit Gl. (87) zu der Größe

$$\vec{W}^{**} = \vec{W}^* + \varrho \overline{H}\,\vec{v},$$

die dem „kommutativen Wärmestrom" entspricht, und zu der Größe

$$\vec{W} = \vec{W}^* - \sum_{j=1}^{N} \varrho_j H_j \vec{u}_j,$$

die dem „reduzierten Wärmestrom" entspricht.

Da nun $\varrho \overline{H} = \sum_{j=1}^{N} \varrho_j H_j$ ist, folgt aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\vec{W} = \vec{W}^* - \sum_{j=1}^{N} H_j \vec{J}_j. \quad (94)$$

In der Literatur werden noch weitere Größen als „Wärmestrom" bzw. „Energiestrom" benutzt. So verwendet Eckart[3] den Ausdruck

$$\vec{W}' = \vec{W}^* - \sum_{j=1}^{N} \mu_j \vec{J}_j$$

und Waldmann[38] die Größe

$$\vec{W}'' = \vec{W}^* + \varrho \overline{H}\ (\vec{v} - \vec{u}) = \vec{W}^{**} - \varrho \overline{H}\,\vec{u},$$

worin $\vec{u}$ die mittlere molare Geschwindigkeit des Volumenelementes ist[39].

[37] Die Beziehungen gelten sinngemäß auch für isotrope feste Körper, wenn man an Stelle der Reibungsdrucke und Geschwindigkeitskomponenten die Spannungen und Dehnungen aus der Mechanik der deformierbaren festen Medien einführt.

[38] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949].

[39] Es gilt: $\vec{u} = \sum_{j=1}^{N} \bar{x}_j \vec{u}_j$, $c(\vec{u} - \vec{v}) = \sum_{j=1}^{N} \vec{J}_j / M_j$,

worin $\bar{x}_j$ Molenbruch der Komponente i und c totale molare Volumenkonzentration. Der „Konvektionsstrom" $\varrho \vec{v}$ läßt sich nicht durch die $\vec{J}_j$ homogen und linear ausdrücken.

Für die linearen phänomenologischen Ansätze können alle Ausdrücke als „Ströme" benutzt werden, die homogene lineare Funktionen der in Gl. (93) auftretenden Größen $\vec{W}^*$ und $\vec{J}_i\,(i = 1, 2, \ldots N)$ sind [vgl. Meixner[4]]. Daher sind für die weitere Durchführung der Rechnung $\vec{W}^*$, $\vec{W}$, $\vec{W}'$ und $\vec{W}''$, nicht aber $\vec{W}^{**}$ verwendbar[39].

Auf zwei Vorteile des „reduzierten Wärmestromes" $\vec{W}$, die bereits Prigogine[5, 10] erkannt hat, sei schon an dieser Stelle hingewiesen:

1. Bei Zugrundelegung von $\vec{W}$ folgt aus Gln. (92) und (94):

$$\vec{S}' = \frac{\vec{W}}{T} + \sum_{i=1}^{N} S_i \vec{J}_i , \tag{95}$$

also ein besonders einfacher und plausibler Ausdruck für den Entropiestrom (S_i = partielle Entropie des Stoffes i). Gl. (95) ist der Gl. (27) vollkommen analog.

2. Bei Verwendung von $\vec{W}$ ergibt sich gemäß Gl. (94) für die Koeffizienten der Diffusionsströme $\vec{J}_i$ in Gl. (93) der Ausdruck

$$\vec{K}_i - (\operatorname{grad} \mu_i)_T$$

in Analogie zu $(\Delta\mu_i)_T$ in Gln. (70) und (71). Diese Größe hat einen numerisch bestimmten Wert, da sie nur die Differentialquotienten $\partial\mu_i/\partial p = V_i$ (partielles Volumen) und $\partial\mu_i/\partial x_k$ enthält. Dagegen ist der in Gl. (93) auftretende Ausdruck

$$\vec{K}_i - T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}$$

infolge der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{H_i}{T^2}$$

nur bis auf eine additive Konstante bestimmt.

c) Lokale Entropieerzeugung und phänomenologische Ansätze

Die verallgemeinerte Formulierung des Zweiten Hauptsatzes verlangt, daß bei Ablauf von irreversiblen Prozessen für die lokale Entropieerzeugung ϑ gilt:

$$\vartheta > 0 . \tag{96}$$

Mit der thermodynamischen Beziehung

$$T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} = (\operatorname{grad} \mu_i)_T - \frac{H_i}{T} \operatorname{grad} T \tag{97}$$

folgt bei Benutzung des „reduzierten Wärmestromes" $\vec{W}$ aus Gl. (93) und (94) für die „Energiedissipation"[40]:

$$\begin{aligned} T\vartheta = -\frac{\vec{W}}{T} \operatorname{grad} T + \sum_{i=1}^{N} \vec{J}_i \vec{K}_i - (\operatorname{grad} \mu_i)_T \cdot \\ + \sum_{r=1}^{R} A_r w_r^+ - \sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial z_k} . \end{aligned} \tag{98}$$

Bedenken wir, daß für ein kontinuierliches System im Gleichgewicht[41] nach den Gesetzen der klassischen Thermodynamik gilt:

$$T = \text{const} ,$$

$$\mu_i + \Phi_i = \text{const} ,$$

worin Φ_i das Potential des äußeren Kraftfeldes bezüglich der Komponente i (bezogen auf die Masseneinheit) bedeutet, so folgt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} \vec{K}_i = -\operatorname{grad} \Phi_i = \operatorname{grad} \mu_i \quad (i = 1, 2 \ldots N) , \\ \operatorname{grad} T = 0 . \end{aligned} \tag{99}$$

Bei Beachtung dieser Beziehungen erkennt man, daß in der Energiedissipation, Gl. (98), alle „Ströme" und „Kräfte" einzeln verschwinden, wenn thermodynamisches Gleichgewicht herrscht; somit gilt dann auch: $\vartheta = 0$. Hiermit sind wieder die Voraussetzungen für die Formulierung der phänomenologischen Ansätze und die Anwendbarkeit der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen gegeben.

[39] Der Umstand, daß bei Meixner[4] im Gleichgewicht nicht alle $\vec{K}_i^*$ einzeln verschwinden, liegt wiederum an der Verwendung eines anderen „chemischen Potentials". Eckart[3] und Meixner[4] benutzen außerdem einen anderen Wärmestrom ($\vec{W}'$ bzw. $\vec{W}^*$); dadurch werden die $\vec{K}_i^*$ von den unseren verschieden. Obige Ansätze entsprechen denen von Prigogine[5]. — Definiert man reversible Prozesse durch die Bedingung $\vartheta = 0$, so sind außer dem gewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewicht noch „reversible Bewegungen" in Betracht zu ziehen. Verschwindet die Volumenviskosität, so gibt es reversible Bewegungen, die mit inneren Veränderungen des Systems verknüpft sind. In diesem Falle ist für $\vartheta = 0$ gemäß (98), (100d) und (103) notwendig und hinreichend, daß $L_{11} = L_{22} = L_{33}$, $L_{12} = L_{23} = L_{31} = 0$. Dies führt zu der Aussage, daß ϑ allgemein nicht positiv definit, sondern semidefinit ist. Vgl. hierzu Meixner[4]. Wir sehen im folgenden von „reversiblen Bewegungen" ab.

[40] „Energiedissipation" heißt nach Meixner[4] die Dissipationsfunktion bei kontinuierlichen Systemen ($T\vartheta$).

[41] Ein solches ist nur bei Einwirkung äußerer Kräfte, z. B. der Schwerkraft, denkbar. Andernfalls wird das System im Gleichgewicht zu einem homogenen System.

Die „phänomenologischen Ansätze", d. h. die homogenen linearen Beziehungen zwischen „Strömen" und „Kräften", lauten gemäß Gl. (98), wie zuerst Eckart[3] und Meixner[4] gezeigt haben[42]:

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^{N} \alpha_{ik} \vec{K}_k^* + \beta_i \vec{L}_W \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{100a}$$

$$\vec{W} = \sum_{i=1}^{N} \beta_i' \vec{K}_i^* + \gamma \vec{L}_W, \tag{100b}$$

$$w_r^+ = \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_s \quad (r = 1, 2, \ldots R), \tag{100c}$$

$$p_{ik} = 2\eta L_{ik} - \frac{2}{3}\eta \delta_{ik}(L_{11} + L_{22} + L_{33}), \qquad \delta_{ik} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq k \\ 1 \text{ für } i = k \end{cases} \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{100d}$$

Hierin ist

$$\vec{K}_i^* = \vec{K}_i - (\operatorname{grad} \mu_i)_T \quad (i = 1, 2, \ldots N) \tag{101}$$

die „Kraft", die den Diffusionsstrom $\vec{J}_i$ treibt,

$$\vec{L}_W = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \tag{102}$$

die „Kraft", die den Wärmestrom $\vec{W}$ treibt, und

$$L_{ik} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial z_k} + \frac{\partial v_k}{\partial z_i}\right) \quad (i, k = 1, 2, 3) \tag{103}$$

die „Kraft", die den „Impulsstrom" p_{ik} treibt. Die α_{ik}, β_i, β_i', γ und a_{rs} sind „phänomenologische Koeffizienten", η die Viskosität.

Die Gln. (100a) und (100b) sind den Ansätzen (72a) und (72b) bei polythermen Systemen analog; sie beschreiben Diffusion, Elektrizitätsleitung, Wärmeleitung und deren gegenseitige Überlagerungen (thermoelektrische Erscheinungen, Thermodiffusion usw.). Gl. (100c) entspricht der Gl. (34) für chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gl. (100d) endlich ist ein hydrodynamischer Ansatz und das Analogon der „stress strain relation", wobei der Einfachheit halber Verschwinden der „Volumenviskosität" vorausgesetzt wurde [vgl. Meixner[4]].

Gemäß Gl. (89) ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^{N} \alpha_{ik} = 0, \quad \sum_{i=1}^{N} \beta_i = 0. \tag{104}$$

Ferner gelten die Reziprozitätsbeziehungen von Onsager:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}, \tag{105a}$$

$$\beta_i = \beta_i', \tag{105b}$$

$$a_{rs} = a_{sr}. \tag{105c}$$

Die Gln. (105a) verknüpfen die Diffusionskoeffizienten[43] der verschiedenen Stoffe miteinander, und die Gln. (105c) formulieren Bedingungen für die Geschwindigkeiten gekoppelter chemischer Reaktionen (in Gleichgewichtsnähe). Die Gln. (105b) endlich ergeben Beziehungen zwischen den Überlagerungsprozessen (Beispiel: Thermodiffusion) und den entsprechenden Umkehreffekten (Beispiel: Diffusionsthermoeffekt).

Der positiv definite Charakter der lokalen Entropieerzeugung [s. (96)] führt mit (98) und (100)—(105) zu folgenden Vorzeichenaussagen, wenn wir die Koeffizienten α_{Ni} $(i = 1, 2, \ldots N)$ und β_N gemäß Gl. (104) eliminieren:

$$\alpha_{ii} > 0, \quad \gamma > 0, \quad \alpha_{ii}\alpha_{kk} - \alpha_{ik}^2 > 0, \quad \alpha_{ii}\gamma - \beta_i^2 > 0, \quad \ldots \det(\alpha_{ik}) > 0, \quad \Delta > 0, \tag{106a}$$

$$a_{rr} > 0, \quad a_{rr}a_{ss} - a_{rs}^2 > 0, \quad \ldots \det(a_{rs}) > 0, \tag{106b}$$

$$\eta > 0. \tag{106c}$$

Hierin ist Δ die Determinante der Koeffizienten der quadratischen Form $T\vartheta$:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \ldots\ldots & \beta_1 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \ldots\ldots & \beta_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \alpha_{N-1,1} & \alpha_{N-1,2} \ldots & \beta_{N-1} \\ \beta_1 & \beta_2 \ldots\ldots & \gamma \end{vmatrix} \tag{107}$$

$\det(\alpha_{ik})$ ist der $(N-1)$-reihige Hauptminor von Δ, der aus den α_{ik} gebildet wird.

d) Wärmeleitfähigkeit

Gl. (101) zeigt, daß bei Zugrundelegung des „reduzierten Wärmestromes" die „Kräfte" für die Diffusionsströme nicht mehr den Temperaturgradienten enthalten. Daraus ergeben sich — ähnlich wie bei Verwendung von X_Q für die polythermen Systeme —

[43] Genauer: die Koeffizienten für die isotherme Diffusion, d. h. die gewöhnliche Diffusion und die Druckdiffusion, bzw. für die analogen isothermen Prozesse bei der Elektrizitätsleitung.

sowohl formale Vereinfachungen bei der Durchrechnung konkreter Fälle als auch eine physikalisch sinnvolle Festlegung des Begriffs „Wärmeleitfähigkeit".

Wenn wir nur die $N-1$ unabhängigen Diffusionsströme betrachten, können wir mit Gl. (104) die Ansätze (100a) und (100b) auf eine Form bringen, die den direkten Vergleich mit den Ansätzen (72a) und (72b) zuläßt; die Summen sind dann nur bis $N-1$ zu erstrecken, und an die Stelle von $\vec{K}_i^*$ tritt $\vec{K}_i^* - \vec{K}_N^*$.

Der Zustand „homogener Durchmischung" ist durch die Bedingungen

$$\vec{K}_i = 0\,, \quad (\operatorname{grad}\mu_i)_T = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots N)\,, \tag{108}$$

der „stationäre Zustand" (bei Fehlen chemischer Reaktionen) durch

$$\vec{J}_i = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots N-1)\,, \quad \vec{W} = \text{const} \tag{109}$$

charakterisiert, wenn der Temperaturgradient vorgegeben ist.

Aus (100b), (101), (102) und (108) folgt für Verschwinden aller äußeren Kräfte und der Gradienten des Druckes und der Konzentrationen[44] das „Fouriersche Gesetz":

$$\vec{W} = -\lambda \operatorname{grad} T\,, \tag{110}$$

worin

$$\lambda \equiv \frac{\gamma}{T} \tag{111}$$

die „Wärmeleitfähigkeit für homogene Durchmischung" ist.

Aus (106a) ergibt sich:

$$\lambda > 0\,. \tag{112}$$

Auch hier führt nur die Verwendung des „reduzierten Wärmestromes" zu positivem Vorzeichen der obigen Größe.

Wir definieren $N-1$ „Überführungswärmen" Q_k^* durch die Gleichung [vgl. Meixner[4]]

$$\beta_i \equiv \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{ik} Q_k^* \quad (i = 1, 2 \ldots N-1)\,. \tag{113}$$

Nun verlaufen die Rechnungen formal identisch mit denen des Abschnitts 3d, wenn wir an Stelle von

$$N,\ b_i,\ a_{ik},\ c,\ Q_i,\ X_i,\ X_Q,\ -T$$

setzen [vgl. (75) und (107)]:

$$N-1,\ \beta_i,\ \alpha_{ik},\ \gamma,\ Q_i^*, \vec{J}_i,\ \vec{W},\ -\operatorname{grad} T.$$

Wir erhalten also für den stationären Zustand (ohne Berücksichtigung chemischer Reaktionen) wiederum eine Gleichung von der Form des „Fourierschen Gesetzes" [vgl. (83) und (84)]:

$$\vec{W} = -\varkappa \operatorname{grad} T\,, \tag{114}$$

worin

$$\varkappa \equiv \frac{1}{T}\left(\gamma - \sum_{i=1}^{N-1} \beta_i Q_i^*\right) \tag{115}$$

die „Wärmeleitfähigkeit für den stationären Zustand" ist.

Für das Vorzeichen von $\varkappa$ und den Zusammenhang zwischen λ und $\varkappa$ gilt [vgl. (85) und (86)]:

$$\varkappa > 0\,, \tag{116}$$

$$\lambda - \varkappa = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{N-1} \beta_i Q_i^* = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{ik} Q_i^* Q_k^* > 0\,. \tag{117}$$

Die Q_i^* sind auf die Minoren der Determinante in Gl. (107) und damit auf die phänomenologischen Koeffizienten α_{ik}, β_i zurückführbar.

Das Beispiel der Thermodiffusion in binären Gemischen, das früher durchgerechnet wurde, bestätigt uns direkt[11], daß die mit dem Meixnerschen Wärmestrom $\vec{W}^*$ definierten „Wärmeleitfähigkeiten" λ^* und $\varkappa^*$ $(= \varkappa)$ den Bedingungen (112) und (117) nicht genügen[45]. Andererseits ergeben die mit $\vec{W}$ durchgeführten Rechnungen eine explizite Form der Gl. (117) für den betrachteten Spezialfall. Es gilt nämlich, wenn wir sogleich die konventionellen Koeffizienten für die Transporterscheinungen (Diffusionskoeffizient D, Thermodiffusionsfaktor α) einführen[12]:

$$\lambda - \varkappa = \frac{D\,\alpha^2\,\bar{x}_1^2\,\bar{x}_2}{T\,V_m}\left(\frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{x}_1}\right)_{T,p}\,,$$

worin $\bar{x}_i$ Molenbruch, $\bar{\mu}_i$ molares chemisches Potential der Komponente i und V_m Molvolumen der Mischung.

Am obigen Beispiel kann auch gezeigt werden[12], daß die Verwendung von $\vec{W}$ und λ (an Stelle von $\vec{W}^*$ und λ^* oder anderer Kombinationen von „Wärmestrom" und „Wärmeleitfähigkeit") eine Reihe weiterer Vereinfachungen mit sich bringt (vgl. Abschn. 3d). Insbesondere tritt in der Wärmeleitungsgleichung, die zur Auswertung von Messungen des Diffusionsthermoeffektes benutzt wird, die Größe λ an derjenigen Stelle auf, an der ohne Thermodiffusion usw. die „Wärmeleitfähigkeit" schlechthin stehen würde.

[44] Es gilt:

$$(\operatorname{grad}\mu_i)_T = V_i \operatorname{grad} p + \sum_{k=1}^{N-1}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k}\right)_{T,p} \operatorname{grad} x_k\,,$$

worin V_i das partielle Volumen der Komponente i ist.

[45] In [11] steht λ' für λ, λ für $\varkappa$, $\varkappa$ für λ^*, $\vec{W}$ für $\vec{W}^*$.

5. Übersicht

Die wichtigsten Ergebnisse der hier durchgeführten allgemeinen Rechnungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Beliebige irreversible Prozesse werden in erster Näherung durch die sog. „phänomenologischen Ansätze", d. h. homogene lineare Beziehungen zwischen generalisierten „Strömen" und „Kräften", beschrieben. Legen wir die „Ströme" durch physikalisch sinnvolle Definitionen fest, so ergeben sich die zugehörigen „Kräfte" zwangsläufig aus der „Dissipationsfunktion", wie die Theorie im einzelnen zeigt. Betrachten wir ein System, in dem chemische Reaktionen („Ströme": die Reaktionsgeschwindigkeiten w_r, „Kräfte": die Affinitäten A_r), Stofftransport („Ströme": J_i, zugehörige „Kräfte": K_i) und Wärmeleitung („Strom": W, zugehörige „Kraft": L_W) gleichzeitig vor sich gehen, so lauten die linearen Ansätze — bei Berücksichtigung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen — in ihrer kürzesten Form:

$$w_r = \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_s\,, \quad a_{rs} = a_{sr} \quad (r, s = 1, 2 \ldots R)\,, \tag{118a}$$

$$J_i = \sum_{k=1}^{n} A_{ik} K_k + B_i L_W\,, \; A_{ik} = A_{ki} \; (i, k = 1, 2 \ldots n)\,, \tag{118b}$$

$$W = \sum_{i=1}^{n} B_i K_i + C L_W\,. \tag{118c}$$

Hierin sind: w_r die Geschwindigkeit der Reaktion r in der betrachteten Phase bzw. (bei kontinuierlichen Systemen) im betrachteten Volumenelement (dann auf die Volumeneinheit bezogen), J_i der „Materiestrom" des Stoffes i, d. h. die Geschwindigkeit des Massenübertritts von einer Phase zur anderen, bzw. (bei kontinuierlichen Systemen) der „Diffusionsstrom" des Stoffes i, d. h. die Diffusionsstromdichte am betrachteten Ort, W der „Wärmestrom", d. h. die Wärmeübergangsgeschwindigkeit von einer Phase zur anderen bzw. (bei kontinuierlichen Systemen) die Wärmestromdichte am betrachteten Ort, R die Zahl der chemischen Reaktionen, n die Zahl der unabhängigen Materieströme bzw. Diffusionsströme, a_{rs}, A_{ik}, B_i und C die phänomenologischen Koeffizienten.

Setzen wir

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \ldots\ldots & B_1 \\ A_{21} & A_{22} \ldots\ldots & B_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ B_1 & B_2 \ldots\ldots & C \end{vmatrix}\,,$$

$$B_i \equiv \sum_{k=1}^{n} A_{ik} Q_k \quad (i = 1, 2 \ldots n)\,,$$

wodurch die n „Überführungswärmen" Q_k definiert werden, so ergibt die Theorie folgende Aussagen:

1. Es ist möglich, durch physikalisch plausible Operationen vom gesamten „Wärmestrom" einen Teil abzuspalten, der sich auf den Wärmetransport durch Materieströme bzw. Diffusionsströme bezieht, und so zu einem „reduzierten Wärmestrom" zu gelangen.

2. Ist W in Gl. (118c) der „reduzierte Wärmestrom", so enthalten die „Kräfte" K_i in Gl. (118b) und (118c), die zu den Materieströmen bzw. Diffusionsströmen gehören, nur noch äußere Kräfte sowie Differenzen bzw. Gradienten des Druckes und der Konzentrationen, während die Temperaturdifferenz bzw. der Temperaturgradient lediglich in der zum Wärmestrom gehörenden „Kraft" L_W auftritt. Für diese Wahl des „Wärmestromes" gilt also:

a) Die Koeffizienten A_{ik} beschreiben den isothermen Massentransport zwischen verschiedenen Phasen bzw. die isotherme Diffusion (oder Elektrizitätsleitung), C die Wärmeleitung und die B_i die Überlagerungsprozesse.

b) Die aus den phänomenologischen Ansätzen folgenden expliziten Gleichungen für meßbare Größen sind besonders einfach hinsichtlich der Form, in der die phänomenologischen Koeffizienten auftreten.

3. Aus dem (erweiterten) Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgen die Vorzeichenaussagen:

$$a_{rr} > 0\,, \quad a_{rr} a_{ss} - a_{rs}^2 > 0\,, \quad \ldots \det(a_{rs}) > 0\,,$$

$$A_{ii} > 0\,, \quad C > 0\,, \quad A_{ii} A_{kk} - A_{ik}^2 > 0\,,$$

$$A_{ii} C - B_i^2 > 0 \ldots, \quad \det(A_{ik}) > 0\,, \quad \Delta > 0\,.$$

4. Bezeichnen wir mit λ die „Wärmeleitfähigkeit für homogene Durchmischung" und mit $\varkappa$ die „Wärmeleitfähigkeit für den stationären Zustand (ohne chemische Reaktionen)", so gilt:

$$\lambda = \frac{C}{T} > 0\,, \tag{119}$$

$$\varkappa > 0\,, \tag{120}$$

$$\lambda - \varkappa = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} B_i Q_i = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} A_{ik} Q_i Q_k > 0\,. \tag{121}$$

Die Bedingung $\lambda > 0$ folgt auch unmittelbar aus (120) und (121). Bei Wahl eines anderen „Wärme-

stromes" brauchen die Vorzeichenaussagen $\lambda > 0$ und $\lambda - \varkappa > 0$ nicht erfüllt zu sein. Die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen $\varkappa$ und λ ergibt sich, wohlverstanden, auch nach der vorherigen Abspaltung des „Wärmetransports durch Diffusion"; denn sie beruht auf dem Vorhandensein der Überlagerungsprozesse (Thermoosmose, Thermodiffusion, thermoelektrische Erscheinungen usw.).

Herrn Prof. W. Jost danke ich dafür, daß er mir die Anregung zur Beschäftigung mit diesem Gebiet gegeben und die Durchführung der obigen Untersuchungen ermöglicht hat.

Dichroismus gereckter Folien

Von W. Hanle und H. Scherer

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. 6 a, 437—439 [1951]; eingegangen am 28. April 1951)

Es wird die anisotrope Lichtabsorption gereckter und gefärbter Kolloidfolien im Ultravioletten untersucht und gezeigt, daß durch geeignet gewählte Farbstoffe in jedem gewünschten Spektralbereich Dichroismus erhalten werden kann.

Werden durchsichtige Folien z. B. aus Cellulosehydrat gereckt und dann durch Eintauchen in eine Farbstofflösung angefärbt, so zeigen sie häufig Dichroismus. Das parallel zur Reckrichtung schwingende Licht hat eine andere Absorption, mitunter auch ein anderes Absorptionsspektrum, als das senkrecht zur Reckrichtung schwingende Licht. Die Stärke des Dichroismus ändert sich von Fall zu Fall. Bislang wurden solche Untersuchungen nur im sichtbaren Spektralbereich ausgeführt. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, sie auf das Ultraviolett auszudehnen, und zwar aus zwei Gesichtspunkten: zum einen war erst durch die Ausdehnung des Spektralbereichs die ganze Fülle an Erscheinungen zu übersehen und zum anderen wollten wir untersuchen, wie weit mit dieser Methode die Herstellung von Polarisationsfiltern für ultraviolettes Licht möglich ist.

Die Untersuchungen wurden zum Teil photographisch, zum Teil lichtelektrisch ausgeführt. Bei der photographischen Methode wurde ein gleichmäßig beleuchteter Spalt unter Zwischenschaltung eines Kalkspates so auf den Spalt eines Quarzspektrographen abgebildet, daß die Bilder des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes übereinander lagen. Man erhält dann entsprechend zwei übereinander liegende Spektren, in denen das Licht horizontal und vertikal polarisiert ist. Bringt man die zu untersuchende Folie so vor den Spalt des Spektrographen, daß ihre Reckrichtung senkrecht oder parallel liegt, so erhält man die Absorptionsspektren in den beiden Schwingungsebenen parallel und senkrecht zur Reckrichtung. Ihr Vergleich gibt die Stärke der Polarisation in den einzelnen Spektralbereichen. Die Folien, welche als Polarisationsfilter gut geeignet und für weitere Untersuchungen interessant schienen, wurden lichtelektrisch ausgemessen. Hierbei diente zur spektralen Zerlegung des Lichtes ein Quarzdoppelmonochromator. Das aus ihm austretende monochromatische Licht wurde mittels eines Kalkspates in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilbündel aufgespalten, von denen jeweils der eine durch eine verschiebbare Blende ausgesondert wurde. Die zu untersuchenden Folien wurden wie in der photographischen Anordnung in den Strahlengang gebracht. Die Intensitäten wurden mit Photozelle und Elektrometerverstärker bestimmt.

Eine große Zahl von Farbstoffen wurde untersucht. In Tab. 1 sind diejenigen aufgeführt, welche Dichroismus aufweisen. Abb. 1* zeigt einige Beispiele der Spektralaufnahmen. Man kann praktisch jede Art der Polarisation erzielen. Es gibt Farbstoffe, welche über den ganzen untersuchten Spektralbereich vom Roten bis 2500 Å gut polarisieren. Andere polarisieren nur in einem gewissen Spektralbereich, z. B. Thiazolgelb im langwelligen und kurzwelligen UV, im Sichtbaren auch noch im Violetten, dagegen nicht mehr im Grünen. — Diazurin B polarisiert gut im Sichtbaren, dagegen nicht im UV. — Methylenblau BGx polarisiert gut im kurzwelligen UV, nicht im langwelligen und absorbiert vollständig vom Gelben ab. Diazoblauschwarz RS polarisiert gut im Sicht-

* Abb. 1, s. Tafel S. 440 a.

stromes" brauchen die Vorzeichenaussagen $\lambda > 0$ und $\lambda - \varkappa > 0$ nicht erfüllt zu sein. Die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen $\varkappa$ und λ ergibt sich, wohlverstanden, auch nach der vorherigen Abspaltung des „Wärmetransports durch Diffusion"; denn sie beruht auf dem Vorhandensein der Überlagerungsprozesse (Thermoosmose, Thermodiffusion, thermoelektrische Erscheinungen usw.).

Herrn Prof. W. Jost danke ich dafür, daß er mir die Anregung zur Beschäftigung mit diesem Gebiet gegeben und die Durchführung der obigen Untersuchungen ermöglicht hat.

Dichroismus gereckter Folien

Von W. Hanle und H. Scherer

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 437—439 [1951]; eingegangen am 28. April 1951)

Es wird die anisotrope Lichtabsorption gereckter und gefärbter Kolloidfolien im Ultravioletten untersucht und gezeigt, daß durch geeignet gewählte Farbstoffe in jedem gewünschten Spektralbereich Dichroismus erhalten werden kann.

Werden durchsichtige Folien z. B. aus Cellulosehydrat gereckt und dann durch Eintauchen in eine Farbstofflösung angefärbt, so zeigen sie häufig Dichroismus. Das parallel zur Reckrichtung schwingende Licht hat eine andere Absorption, mitunter auch ein anderes Absorptionsspektrum, als das senkrecht zur Reckrichtung schwingende Licht. Die Stärke des Dichroismus ändert sich von Fall zu Fall. Bislang wurden solche Untersuchungen nur im sichtbaren Spektralbereich ausgeführt. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, sie auf das Ultraviolett auszudehnen, und zwar aus zwei Gesichtspunkten: zum einen war erst durch die Ausdehnung des Spektralbereichs die ganze Fülle an Erscheinungen zu übersehen und zum anderen wollten wir untersuchen, wie weit mit dieser Methode die Herstellung von Polarisationsfiltern für ultraviolettes Licht möglich ist.

Die Untersuchungen wurden zum Teil photographisch, zum Teil lichtelektrisch ausgeführt. Bei der photographischen Methode wurde ein gleichmäßig beleuchteter Spalt unter Zwischenschaltung eines Kalkspates so auf den Spalt eines Quarzspektrographen abgebildet, daß die Bilder des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes übereinander lagen. Man erhält dann entsprechend zwei übereinander liegende Spektren, in denen das Licht horizontal und vertikal polarisiert ist. Bringt man die zu untersuchende Folie so vor den Spalt des Spektrographen, daß ihre Reckrichtung senkrecht oder parallel liegt, so erhält man die Absorptionsspektren in den beiden Schwingungsebenen parallel und senkrecht zur Reckrichtung. Ihr Vergleich gibt die Stärke der Polarisation in den einzelnen Spektralbereichen. Die Folien, welche als Polarisationsfilter gut geeignet und für weitere Untersuchungen interessant schienen, wurden lichtelektrisch ausgemessen. Hierbei diente zur spektralen Zerlegung des Lichtes ein Quarzdoppelmonochromator. Das aus ihm austretende monochromatische Licht wurde mittels eines Kalkspates in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilbündel aufgespalten, von denen jeweils der eine durch eine verschiebbare Blende ausgesondert wurde. Die zu untersuchenden Folien wurden wie in der photographischen Anordnung in den Strahlengang gebracht. Die Intensitäten wurden mit Photozelle und Elektrometerverstärker bestimmt.

Eine große Zahl von Farbstoffen wurde untersucht. In Tab. 1 sind diejenigen aufgeführt, welche Dichroismus aufweisen. Abb. 1* zeigt einige Beispiele der Spektralaufnahmen. Man kann praktisch jede Art der Polarisation erzielen. Es gibt Farbstoffe, welche über den ganzen untersuchten Spektralbereich vom Roten bis 2500 Å gut polarisieren. Andere polarisieren nur in einem gewissen Spektralbereich, z. B. Thiazolgelb im langwelligen und kurzwelligen UV, im Sichtbaren auch noch im Violetten, dagegen nicht mehr im Grünen. — Diazurin B polarisiert gut im Sichtbaren, dagegen nicht im UV. — Methylenblau BGx polarisiert gut im kurzwelligen UV, nicht im langwelligen und absorbiert vollständig vom Gelben ab. Diazoblauschwarz RS polarisiert gut im Sicht-

* Abb. 1, s. Tafel S. 440a.

Anfärbung mit:	Polarisation im Bereich:
27 Chrysoidin G	480 — 250 mμ
29 Chrysoidin R	480 — 250 mμ
33 Scharlach B	570 — 360 mμ
36 Crocein-Orange G	530 — 440 mμ
37 Orange R	530 — 440 mμ
38 Echtsäurefuchsin B	590 — 491 mμ
40 Azophloxin 2 G	530 — 418 mμ
47 Diazobrillantscharlach B A	590 — 260 mμ
60 Benzonitrol	590 — 260 mμ
66 Alizaringelb R	410 — 340 mμ
77 Orange G T	530 — 440 mμ
80 Azofuchsin B	590 — 450 mμ
88 Diazobrillantorange G R extra	530 — 450; 350 — 250 mμ
95 Ponceau R	530 — 440 mμ
98 Scharlach G R	590 — 450 mμ
103 Säureviolett 4 B S	590 — 450; 290 — 250 mμ
120 Echtrot P R	590 — 450; 290 — 250 mμ
122 Echtrot B T	590 — 450 mμ
123 Bordeaux B	590 — 490 mμ
148 Azoeosin G	590 — 450; 330 — 250 mμ
150 Azocochenille	540 — 450 mμ
169 Metanilgelb extra	450 — 370; 300 — 260 mμ
172 Echtgelb	540 — 250 mμ
176 Helianthin	530 — 400 mμ
179 Neugelb extra	590 — 400 mμ
185 Naphtholorange	540 — 400 mμ
186 Propaeolin O	530 — 440 mμ
190 Azofuchsin G	590 — 450 mμ
206 Echtrot A	530 — 450 mμ
208 Carmoisin B	590 — 450; 350 — 260 mμ
213 Brillantponceau 4 B	590 — 250 mμ
214 Croceinscharlach 3 B X	540 — 450 mμ
221 Pyrotin RRO	590 — 250 mμ
225 Brillantdoppeltscharlach 3 R	540 — 450 mμ
230 Chromgelb D	490 — 250 mμ
234 Diamantschwarz P V	590 — 450; 350 — 250 mμ
237 Säurealizarinschwarz R	590 — 340 mμ
240 Diamantblauschwarz E B	590 — 340; 330 — 260 mμ
244 Ponceau 3 R	540 — 480 mμ
280 Thiazolgelb	480 — 260 mμ
299 Naphthylaminschwarz 10 B	590 — 350 mμ
304 Anthracensäurebraun V	590 — 480 mμ
305 Benzoechtscharlach 5 B S	540 — 430 mμ
306 Benzoechtscharlach 4 B S	590 — 400; 310 — 250 mμ
307 Benzolichtgelb R L	480 — 330; 290 — 250 mμ
308 Benzolichtgelb 4 G L	490 — 250 mμ
311 Bismarckbraun	540 — 400 mμ
318 Bismarckbraun R	540 — 400 mμ
330 Anthracengelb C	440 — 300 mμ
333 Tronarot 3 B	530 — 480 mμ
340 Benzoechtrosa 2 B L	590 — 480 mμ
341 Benzoechtgelb 5 G L	490 — 250 mμ
342 Benzolichteosin B L	590 — 450 mμ
373 Heliotrop 2 B	590 — 480 mμ
405 Brillantorange G	590 — 250 mμ

Anfärbung mit:	Polarisation im Bereich:
410 Benzoechtrot F G	590 — 300 mμ
412 Benzobraun M C	590 — 250 mμ
419 Chrysamin G	590 — 330 mμ
429 Anthracenrot	590 — 250 mμ
445 Congorot 4 R	590 — 370 mμ
447 Congocorinth B	590 — 400 mμ
448 Benzopurpurin 4 B	590 — 400 mμ
451 Benzopurpurin B	590 — 400 mμ
453 Deltapurpurin	590 — 400 mμ
455 Rosapurin G	590 — 400 mμ
456 Rosapurin G	590 — 440 mμ
462 Benzorotblau G	590 — 290 mμ
466 Azoschwarzblau B	590 — 290 mμ
467 Azomauve B	590 — 400 mμ
468 Naphthyzurin B	590 — 400 mμ
489 Benzopurpurin 10 B	590 — 430 mμ
491 Diazurin B	590 — 420 mμ
492 Rosazurin (alt)	590 — 420 mμ
493 Azoviolett	590 — 430; 350 — 250 mμ
494 Heliotrop B	590 — 450 mμ
497 Benzoazurin B	590 — 480 mμ
499 Congoblau 2 B	590 — 480 mμ
511 Benzoreinblau 4 B	590 — 480 mμ
512 Benzocyanin 3 B	590 — 490 mμ
513 Benzoreinblau (konzentriert)	590 — 490 mμ
533 Tuchrot R	590 — 440; 400 — 340 mμ
538 Ponceau 5 R	540 — 450 mμ
539 Brillantcrocein 3 B	540 — 480 mμ
540 Benzolichtbordeaux 6 B L	590 — 360; 300 — 250 mμ
543 Tuchrot B	590 — 480 mμ
544 Tuchrot 3 G	590 — 430; 380 — 330 mμ
545 Tuchrot 3 B extra	590 — 260 mμ
549 Bordeaux B X	590 — 480 mμ
552 Sulfoncyanin G R	590 — 540 mμ
553 Sulfonschwarz G	590 — 430 mμ
561 Benzobraun D/G	540 — 340 mμ
564 Croceinscharlach B	550 — 430 mμ
566 Benzolichtrot 8 B L	590 — 250 mμ
569 Biebricher Scharlach B	590 — 440 mμ
575 Croceinscharlach 7 B	590 — 480 mμ
579 Echtviolett rötlich	590 — 440 mμ
581 Viktoriaschwarz B	590 — 430; 320 — 250 mμ
582 Croceinscharlach 10 B	590 — 480 mμ
589 Echtviolett bläulich	590 — 480 mμ
610 Brillantbenzoechtviolett BL	590 — 440; 360 — 250 mμ
615 Diamantgrün B	590 — 250 mμ
637 Diazoblauschwarz R S	590 — 430; 360 — 250 mμ
642 Benzoolive	590 — 330 mμ
643 Benzograu S	590 — 250 mμ
652 Benzoindigoblau	590 — 490 mμ
658 Direktblauschwarz B	590 — 250 mμ
661 Benzoschwarzblau G	590 — 450 mμ
662 Benzoschwarzblau 5 G	590 — 450 mμ
668 Benzogrün C	540 — 360 mμ
669 Direkttiefschwarz R W	590 — 260 mμ
671 Direkttiefschwarz E W	590 — 250 mμ
678 Benzochrombraun G	590 — 330 mμ
682 Benzochrombraun R	590 — 250 mμ

Tab. 1. Angefärbte Cellulosefolien.

Anfärbung mit:	Polarisation im Bereich:
688 Benzobraun G	590 — 250 mμ
689 Benzobraun B	590 — 330; 290 — 250 mμ
692 Toluylenbraun R	590 — 360; 290 — 260 mμ
694 Benzobraun B R	590 — 340; 290 — 250 mμ
703 Direktgelb R	540 — 250 mμ
706 Chloraminorange G	540 — 380 mμ
722 Hessisch Purpur N	590 — 300 mμ
723 Hessisch Violett	590 — 260 mμ
724 Brillantgelb	590 — 280 mμ
732 Hydrazingelb L	430 — 380 mμ
735 Hydrazingelb S O	590 — 380; 300 — 250 mμ
816 Baumwollblau	590 — 300 mμ
1038 Methylenblau B G extra konzentriert	310 — 250 mμ
463 Benzoblau 2 R	590 — 400; 300 — 250 mμ
Rot 1 (5′ bei 95°)	590 — 250 mμ
Mischung aus Siriuslichtblau 3 RL und Siriuslichtbraun G	590 — 250 mμ
463 Siriuslichtblau 3 R L	590 — 400; 370 — 250 mμ
Rot 2	590 — 350 mμ
Siriuslichtgrün BB	590 — 250 mμ
Kunstseidenschwarz R O	590 — 250 mμ
Kunstseidenschwarz (1′)	590 — 380 mμ
Kunstseidenschwarz (7″)	590 — 400 mμ
Kunstseidenschwarz (1 2′)	590 — 360 mμ
Kunstseidenschwarz (15″)	590 — 400 mμ
Rot 1 (neue Anfärbung)	590 — 300 mμ
Kunstseidenschwarz (10″ bei 80°)	590 — 370 mμ
668 Diamingrün B	590 — 360 mμ
932 Primuline	590 — 250 mμ
717 Chrysophenin	590 — 250 mμ
Siriuslichtgrau V G L	590 — 250 mμ
Siriuslichtgrün B B	590 — 250 mμ
Kunstseidenschwarz RO (5′)	590 — 250 mμ
Kunstseidenschwarz RO (3′)	590 — 250 mμ
421 Brillantgelb	480 — 250 mμ
717 Chrysophenin	480 — 330 mμ
752 Auramin	500 — 360 mμ
Siriuslichtbraun G	590 — 250 mμ

Tab. 1. Angefärbte Cellulosefolien (Forts.).

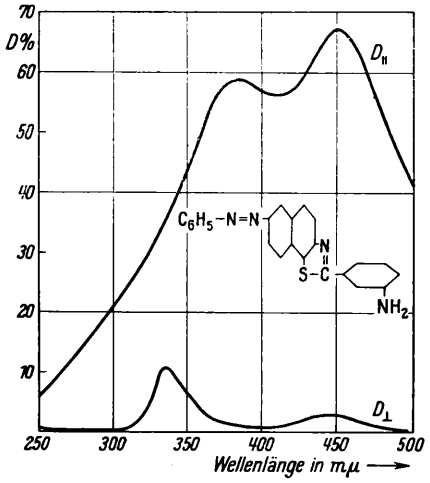


Abb. 2. Gereckte Cellulosehydratfolie, angefärbt mit Diazobrillantschwarz B A.

baren und kurzwelligen UV und schlecht im langwelligen UV.

Diese Effekte sind eine Folge der spezifischen Lage der Absorptionsspektren, wie sie z. B. Abb. 2 zeigt. Das Ideale ist natürlich ein Farbstoff, welcher im weiten Spektralbereich parallel oder senkrecht zur Reckrichtung stark absorbiert und in der dazu senkrechten Schwingungsrichtung möglichst weitgehend durchläßt.

In der folgenden Arbeit des einen von uns wird eine Theorie dieser Erscheinungen gegeben und über die Herstellung geeigneter Polarisationsfilter für ultraviolettes Licht berichtet.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten und der Firma Käsemann (Oberaudorf) für die Herstellung gereckter Folien.

Über dichroitisch angefärbte Polarisatoren

Von H. SCHERER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforschg. **6 a**. 440—445 [1951]; eingegangen am 28. April 1951)

Gereckte und gefärbte Kolloidfolien zeigen sehr oft einen starken Dichroismus. Dieser wird im Bereich von 250 bis 500 mμ untersucht und auf eine gerichtete Adsorption zurückgeführt. Ferner wird die Möglichkeit gezeigt, Farbstoffpolarisatoren auch für ultraviolettes Licht zu bauen.

Sowohl die Theorie von Ambronn[1] als auch die von Braun[2] sind nicht in der Lage, alle Erscheinungen auf dem Gebiet dichroitischer Färbungen zu erklären. Die zwangloseste Deutung gibt die Adsorptionstheorie von Frey[3]. Nach ihr lassen sich alle Beobachtungen des Dichroismus gefärbter Folien verstehen, wenn man sie mit Ambronn auf die optischen Eigenschaften der eingelagerten Stoffe zurückführt und sich die Einlagerung als eine gerichtete Adsorption vorstellt. Ambronn, Braun und Frey kamen zu ihren Theorien auf Grund qualitativer Beobachtungen. Im folgenden werden die Ergebnisse quantitativer Messungen wiedergegeben. Der zu untersuchende Spektralbereich wird in das nahe Ultraviolett verlegt und somit gleichzeitig die Möglichkeit gezeigt, derartige Polarisatoren auch für das ultraviolette Licht zu bauen.

Für homogen absorbierende Medien ist die Lichtabsorption gegeben durch

$$\frac{J}{J_0} = D = 10^{-E}$$

oder

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log \frac{1}{D} \qquad (1)$$

(E = Absorption, D = Durchlässigkeit).

Dichroitische Medien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie für zwei senkrecht zueinander polarisierte einfallende Strahlen verschiedene Absorption zeigen. Für eine vollständige Beschreibung solcher Medien werden also Absorptionskoeffizienten $E_{\parallel}$ und $E_{\perp}$ eingeführt. Der mathematische Ausdruck für Dichroismus ist dann

$$\Delta E = E_{\parallel} - E_{\perp}.$$

[1] H. Ambronn, Ann. Physik **34**, 344 [1888].
[2] F. Braun, Ann. Physik **16**, 1, 238 [1905].
[3] A. Frey, Naturwiss. **13**, 403 [1925].

Im folgenden soll unter $E_{\parallel}$ die Absorption verstanden werden für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel der Reckrichtung der gefärbten Folie schwingt. Analoges gilt für $E_{\perp}$.

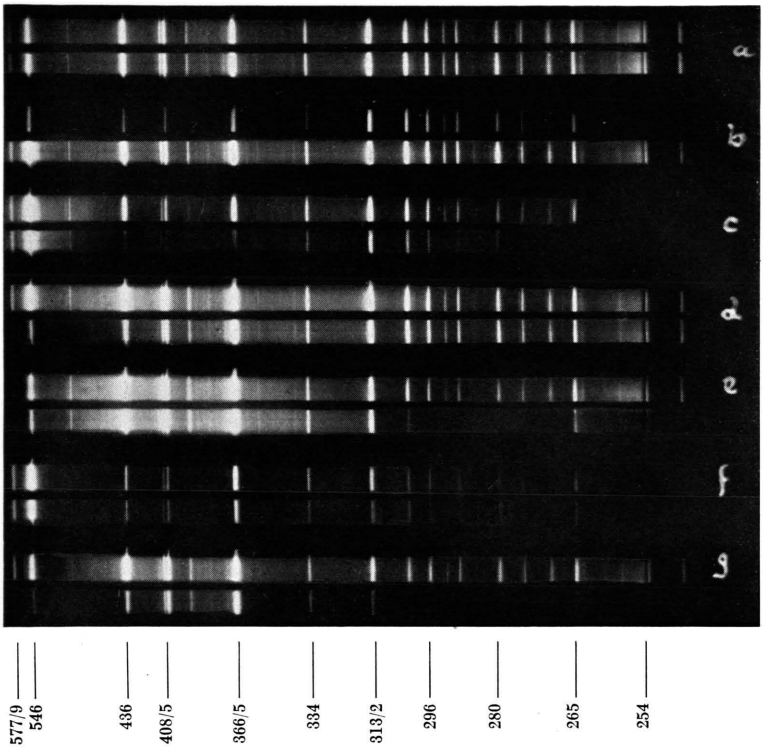
Bei linear dichroitischen Folien kann

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log \frac{1}{D_N}$$

(D_N = Durchlässigkeit für natürliches Licht) auf zwei Arten definiert und gemessen werden. Es ist entweder die Absorption für natürliches oder zirkularpolarisiertes Licht, oder aber es ist die Absorption für linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsrichtung unter 45° zur Reckrichtung der Folie geneigt ist.

Eigenschaften und Dichroismus ungefärbter Folien

Die in dieser Arbeit vorwiegend verwandten Polyvinylalkoholfolien waren von der Fa. Dr. Alexander Wacker, München, freundlichst zur Verfügung gestellt. Das Material ist farblos und durchsichtig und die Filme sind optisch isotrop. Ihre Dicke beträgt ungefähr 50 bis 60 μ. Bei überelastischer Dehnung werden die Folien plötzlich milchig trübe und verhalten sich im Polarisationsmikroskop wie ein optisch einachsiger Körper mit positiver Doppelbrechung, dessen optische Achse in die Zugrichtung fällt. Stärkere Doppelbrechung wurde durch Dehnen im feuchten Zustand erzielt. Hierbei konnten Dehnungen von durchschnittlich 500—600% erreicht werden, ohne daß eine Trübung auftrat und die Folie riß. Zeugnis von dem orientierten Zustand dieses linear hochpolymeren gedehnten Materials geben die mechanischen und optischen Anisotropien. Die Folien besitzen senkrecht zur Reckrichtung eine wesentlich größere Zerreißfestigkeit als in paralleler Richtung. Ferner sind sie positiv doppelbrechend. Nach dem allgemeinen Zusammenhang von Dispersion und Absorption müssen



a) Hg-Spektrum ohne Polarisationsfilter
b) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Siriuslichtbraun
c) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Thiazolgelb
d) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Diazurin B
e) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Methylenblau BGx
f) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Chrysoidin G
g) mit Polarisationsfilter, Farbstoff: Diazoblauschwarz RS

Abb. 1. Spektralaufnahmen von Folien, die mit verschiedenen Farbstoffen angefärbt wurden.

H. Scherer, Über dichroitisch angefärbte Polarisatoren. (S. 440)

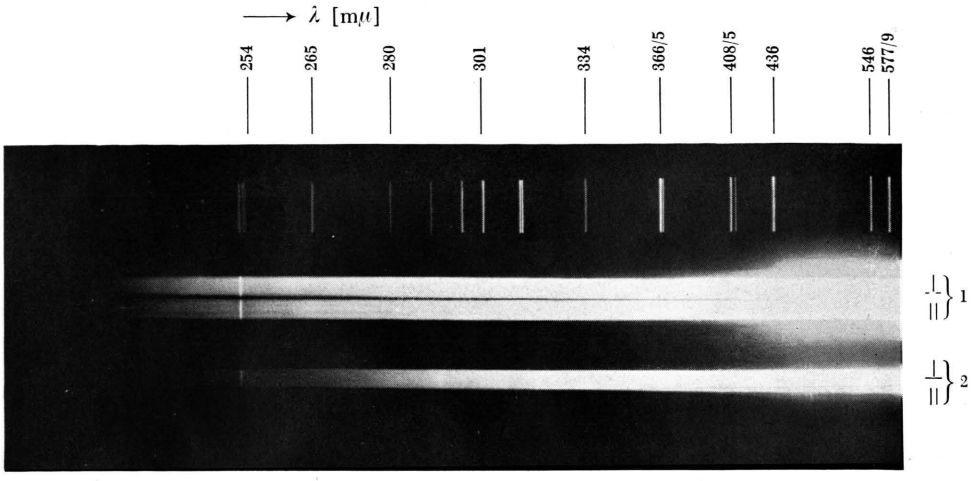


Abb. 13. Absorptionsspektrum eines UV-Polarisationsfilters. Hergestellt durch Färben gereckter Kolloidfolien mit verschiedenen Farbstoffen. 1. Xe-Kontinuum ohne Filter; 2. Xe-Kontinuum mit Polarisationsfilter. (⊥ = senkrecht zur Reckrichtung schwingendes Licht); (|| = parallel zur Reckrichtung schwingendes Licht).

W. Guber und K. H. Riggert, Komplementäre Filtermethode für Raman-Untersuchungen an Kristallpulvern. (S. 464)

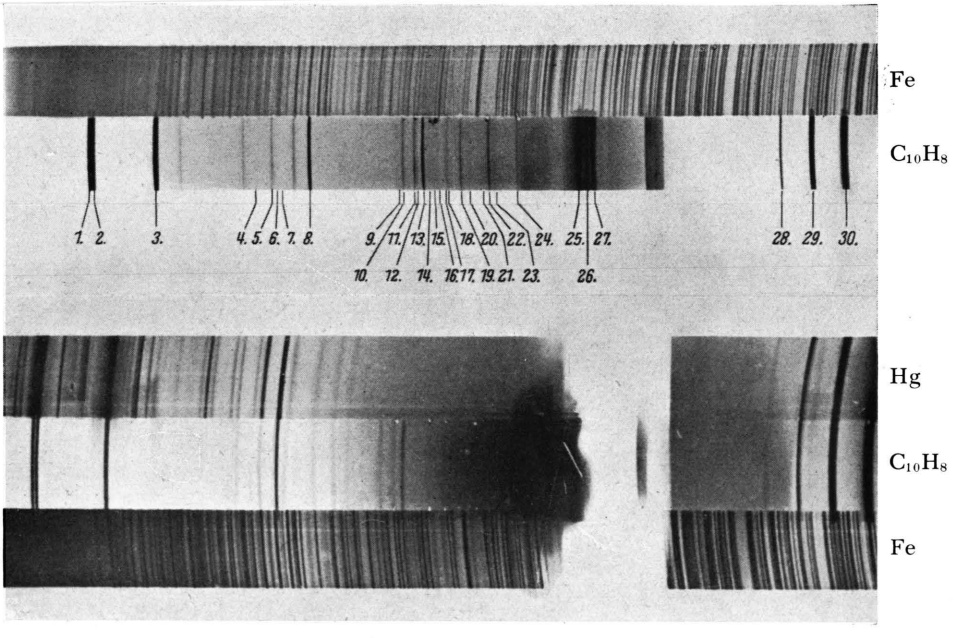


Abb. 3. Raman-Spektrum des festen Naphthalins, oben mit, unten ohne sekund. Reflexionsfilter.

solche Folien aber im Gebiet ihrer Eigenabsorption Dichroismus zeigen. Derselbe konnte beim Beginn der Eigenabsorption der Folie gemessen werden (Abb. 1). Er ist nur gering und hat für die Herstellung von Folarisatoren keine Bedeutung.

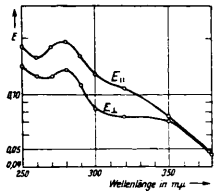


Abb. 1. Eigenabsorption einer ungefärbten gereckten Polyvinylalkoholfolie (Dicke 33 μ) ohne Reflexionsverlust.

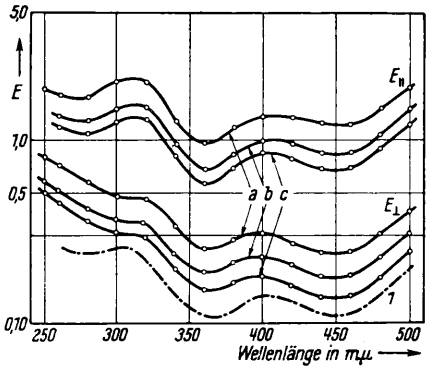


Abb. 2. Absorptionsspektrum gereckter und gefärbter Folien. Farbstoff: Diazobrillantscharlach BA. a) 10 Min. gefärbt, b) 5 Min. gefärbt, c) 2 Min. gefärbt. 1. Absorption desselben Farbstoffes in 10^{-2}-mol. Lösung.

Farbstoffpolarisatoren

Orientierte Polyvinylalkoholfolien zeigen nach Anfärbung mit substantiven Farben allgemein stark positiven Dichroismus. Es wurden mit etwa 300 Farbstoffen Anfärbungen vorgenommen, die alle zu den gleichen Ergebnissen führten.

Vergleicht man die Absorptionsspektren der Farbstofflösung mit denen der angefärbten Folien für natürliches Licht, so treten nur unwesentliche Änderungen auf. In Abb. 2 und 3 sind die Absorptionsspektren der Farbstofflösungen mit eingezeichnet. Ferner ist in Abb. 3 die Absorption E_N der angefärbten Folie für natürliches Licht aus den Werten $E_{||}$ und $E_\perp$ errechnet.

$$E_N = \log \frac{1}{D_N} = \log \frac{2}{D_{||} + D_\perp} = \log 2 + E_{(D_{||} + D_\perp)}. \quad (2)$$

Die Kurven haben angenähert gleichen Verlauf, was in der logarithmischen Darstellung besagt, daß der Charakter der Lichtabsorption im adsorbierten Zustand und in Lösung annähernd gleich ist.

Jedoch können bei adsorbierten Molekülen in den beiden ausgezeichneten Absorptionsrichtungen Banden auftreten, die nur einer Polarisationsrichtung angehören und die im Spektrum der Lösungen nur schwach erscheinen. Diese Banden sind zweifellos Oscillatoren zugeordnet, die im Molekül feste Lagen haben.

In den angefärbten Polyvinylalkoholfolien kommt

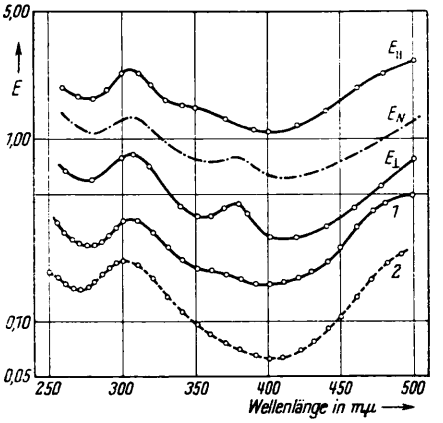


Abb. 3. Absorptionsspektrum einer Anfärbung mit Brillantponceau 4 R. 1 und 2 Spektren des Farbstoffes in wäßriger Lösung (Konz. = 10^{-2} und 10^{-5} mol.); E_N = errechnet nach (2).

die Anisotropie der Lichtabsorption[4] durch orientierte Adsorption von Farbstoffmolekülen an den Makromolekülen des Folienmaterials zustande, die durch Dehnung eine Vorzugsrichtung erhalten haben. Es läßt sich so ohne weiteres das Auftreten verschiedener Absorptionsbanden in den einzelnen Schwingungsrichtungen verstehen.

An dieser Stelle muß die Eigenschaft der Farbstoffe erwähnt werden, in konzentrierten Lösungen leicht größere Farbstoffaggregate (Kolloide) zu bilden. Diese Aggregatbildung wird auch sehr oft bei der Adsorption an Grenzflächen beobachtet und muß dann dafür verantwortlich gemacht werden, daß die E_N-Kurve einer angefärbten Folie mehr der E-Kurve konzentrierter Lösungen entspricht. Vgl. Abb. 3 die Kurven: 1, 2 und E_N.

Die Absorptionsbanden einzelner Farbstoffe sind oft zu schmal, um größere dichroitische Bereiche zu

[4] G. Scheibe, St. Hartwig u. R. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 372 [1943].

liefern. Es ist daher zweckmäßig, beim Bau von Polarisatoren Farbstoffgemische zu verwerten und diese so abzustimmen, daß die sich ergebenden Absorptionskurven nahezu horizontal verlaufen. In Abb. 4 zeigen die ausgezogenen Kurven die Absorption einer mit Siriuslichtbraun G angefärbten Folie. Eine andere Folie gleicher Dicke wurde mit Siriuslichtblau 3 RL angefärbt und die gemessene Absorption (gestrichelt) in dasselbe Koordinatennetz eingetragen. Wie sich aus den Kurven entnehmen läßt, waren die Farbstoffe so gewählt, daß die Absorptionsmaxima des einen auf die Minima des anderen fielen. Man kann nun, um einen horizontalen Verlauf der dichroitischen Absorption zu erzielen, beide Filter parallel aufeinander-

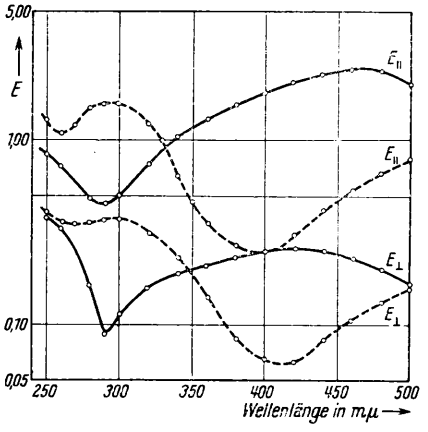


Abb. 4. Ausgezogene Kurve: Anfärbung mit Siriuslichtbraun G. Gestrichelte Kurve: Anfärbung mit Siriuslichtblau 3 RL. (Konz. der Farbbäder 0,5 g/100 cm³).

kitten und sie in dieser Form als Polarisator verwenden.

Günstiger ist jedoch, eine einzige Folie gleichzeitig mit einem Farbstoffgemisch anzufärben. Bringen wir z. B. die in den vorangegangenen Zeilen genannten Farbstoffe gemeinsam in Lösung, und zwar jede Komponente mit der gleichen Konzentration wie bei den Einzelanfärbungen, so resultieren Absorptionskurven, die sich aus den Absorptionswerten der Einzelanfärbungen berechnen lassen. Die $E_\perp$-Kurve dieser Anfärbung ist in Abb. 5 (Kurve 1) wiedergegeben. Kurve 2 ist aus $E_\perp$-Werten der Einzelfärbungen errechnet. Die Parallelverschiebung der Kurven kommt durch die verschiedene Dicke der Folien zustande. Bei gleichen Dicken würden die Kurven aufeinanderfallen.

Bei technischer Anwendung der Polarisationsfilter ist es oft ratsam, dieselben zwischen Schutzschichten zu kitten. Als solche können isotrope Kolloidfolien oder aber auch Glas- oder Quarzscheiben Verwendung finden. Darstellungen der Durchlässigkeitskurven sind denen der E-Kurven vorzuziehen. Abb. 6 gibt ein Beispiel für ein zwischen zwei Quarzplatten gekittetes Mischfarbenfilter. Es handelt sich um dasselbe Filter, dessen $E_\perp$-Kurve in Abb. 5 wiedergegeben war.

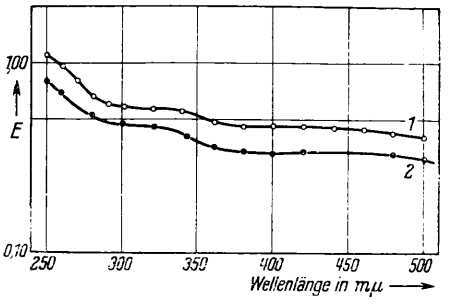


Abb. 5. $E_\perp$-Kurve einer Anfärbung mit zwei Farbstoffen. (Siriuslichtbraun G und Siriuslichtblau 3 RL.) 1: gemessen; 2: errechnet aus den Werten der Abb. 4.

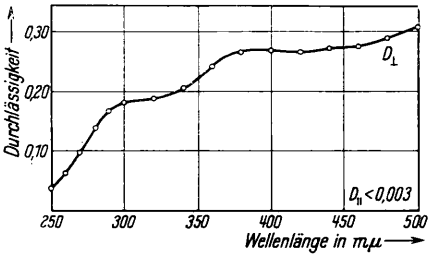


Abb. 6. Durchlässigkeit eines zwischen Quarzscheiben gekitteten Mischfarbenfilters.

Dichroitische Metallfärbungen

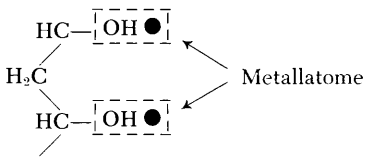
Wenn man lichtdurchlässige, linearorientierte hochpolymere Folien mit Metallsalzen anfärbt und später in der Folie die Metalle durch Reduktionsmittel zur Ausscheidung bringt, so ergeben sich häufig Produkte mit starkem Dichroismus. Abb. 7 zeigt die Absorptionskurven eines solchen dichroitischen Präparates, das durch Anfärbung von Silber an orientierten Filmen erhalten wurde.

Die bekannten Theorien[1–3] sind nicht in der Lage, den Verlauf dieser Kurven näher zu erklären. Nach der Braunschen Gittertheorie müßte die den Gitterstäben parallel schwingende Komponente des Lichtes, also deren Lichtvektor $\mathfrak{E}$ parallel der Reckrichtung schwingt, maximale Absorption erleiden, während gerade an den Stellen höchster $E_\parallel$-Werte die $E_\perp$-Werte nahezu verschwinden sollten. Das heißt, das zur Reckrichtung senkrecht schwingende Licht

müßte im Spektralbereich der Absorptionsbande der $E_{||}$-Kurve gleichmäßig gut durchgelassen werden. Der Verlauf der E-Kurven bestätigt dies aber keineswegs, sondern spricht vielmehr für eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den beiden ausgezeichneten Richtungen.

Auch die Ambronnsche Auffassung über die Ursache des Dichroismus versagt bei Anwendung auf diese Metallpolarisatoren vollkommen. Bekanntlich kristallisieren Metalle im regulären System, und diese liefern, in die Folie eingelagert, notwendig ein isotropes System.

Die E-Kurven der Abb. 7 werden dagegen verständlich, wenn wir die Adsorptionskräfte einer Betrachtung unterziehen. Dieselben gehen von den aktiven OH-Gruppen des Polyvinylalkohols oder des Cellulosehydrates aus. Durch die Reckung sind die kettenförmigen Moleküle orientiert, und diese Kräfte wirken senkrecht zur Reckrichtung. Bringt man nun Metallatome in die Folie,



so unterliegen diese den von den OH-Zentren ausgehenden Kräften. Die Adsorption wird an den OH-Gruppen erfolgen und die Elektronenwolke der Metallatome eine Deformation erleiden, was sich optisch dann in einer anisotropen Lichtabsorption zeigt.

Dies kann mittels Potentialkurven erläutert werden. In Abb. 8 stellt die Kurve a-b-c die Änderung des Energieinhaltes des Systems (adsorbierende OH-Gruppe plus adsorbiertes Metallatom) in Abhängigkeit vom Abstand dar, wenn das Atom sich im Grundzustand befindet. A ist die Adsorptionsenergie. Die Kurve d-e-f ist die entsprechende Kurve für das angeregte Metallatom, unter der Annahme, daß A' kleiner ist als A und außerdem der Abstand von der OH-Gruppe im Gleichgewichtszustand für das angeregte Metallatom größer ist. Die Lichtabsorption durch das adsorbierte Atom entspricht dem Übergang von b nach g. Das angeregte Atom nimmt dabei noch Schwingungsenergie auf (Schwingungen gegen die OH-Gruppe).

Im Falle der Abb. 8 erfordert die Lichtabsorption durch das Atom im adsorbierten Zustand mehr Energie als im freien:

$$h\nu_{ads.} > \Delta E .$$

Die Lichtabsorption erfolgt also bei kürzeren Wellen, d. h., wenn wir die Atome längs der Reckrichtung zunächst als frei annehmen, findet eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellen für senkrecht zur Reckrichtung polarisiertes Licht statt. (Natürlich kann auch eine Verschiebung nach längeren Wellen erfolgen, das wäre der Fall, wenn $A'' > A$.) Die Überlegungen bleiben auch noch stichhaltig, wenn

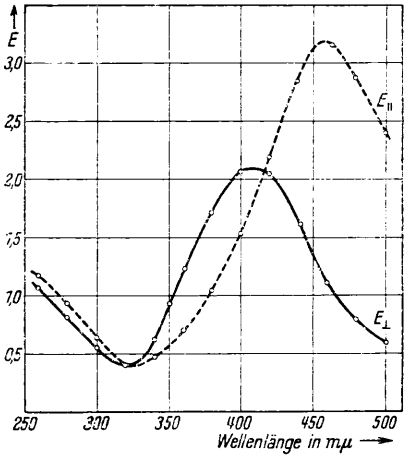


Abb. 7. Silbergefärbte Cellulosehydratfolie.

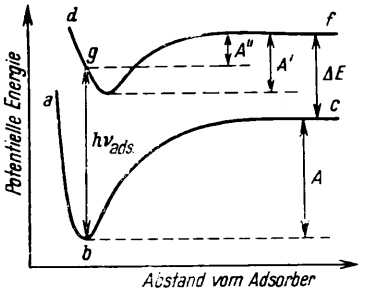


Abb. 8. Potentialverlauf bei der Adsorption.

die Metallatome in der Reckrichtung nicht als frei betrachtet werden dürfen. Für die Schwingung parallel zur Reckrichtung ergibt sich dann eine andere Potentialkurve als für die Schwingung senkrecht zur Reckrichtung und damit eine gegenseitige Verschiebung der Absorptionsbanden.

Die Abb. 7 zeigt aber nicht nur eine Verschiebung der Absorptionsbanden, sondern auch einen Unterschied in der Größe der Absorption. Dies läßt sich dadurch erklären, daß in der Adsorptionsrichtung Elektronenübergänge möglich werden oder an Übergangswahrscheinlichkeit gewinnen, die in der dazu senkrechten Richtung verboten sind bzw. eine ziem-

lich kleine Übergangswahrscheinlichkeit besitzen und umgekehrt[5,6].

Das Vorangehende läßt auch ohne weiteres den Dichroismus von mit Quecksilber angefärbten Folien verstehen, bei denen unter Normaltemperaturen bestimmt keine Kristalleinlagerung erfolgt.

Jodpolarisatoren

Anfärbungen von Jod an orientierten Polymerisaten von Vinylalkohol zeigen außerordentlich starken Dichroismus.

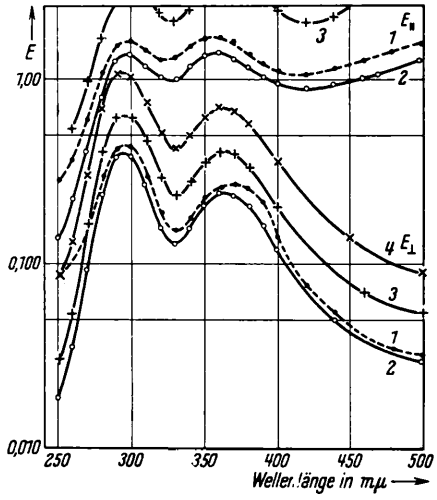


Abb. 9. Jodgefärbte Polyvinylalkoholfolien. Variiert wurde der KJ-Gehalt der Farbstofflösungen. 1. ohne KJ; 2. 0,05 g/100 cm³; 3. 0,12 g/100 cm³; 4. 0,25 g/100 cm³.

In Abb. 9 sind die Absorptionskurven von jodgefärbten Polyvinylalkoholfolien wiedergegeben. Die jeweils mit gleichen Zahlen versehenen Kurven gehören zusammen.

Um diese Kurven deuten zu können, müssen wir auf Ergebnisse zurückgreifen, die de Boer und Custers[7] bei der Untersuchung der Lichtabsorption von adsorbiertem Jod fanden. Sie ließen Jod an einer durch Sublimation im Hochvakuum entstandenen Calciumfluoridschicht adsorbieren. Dann werden bei sehr kleiner Oberflächenkonzentration nur die aktivsten Stellen der Oberfläche besetzt. Die Salzschicht hat in ihrer blättrigen Struktur zahlreiche sehr aktive Stellen.

Die elektrostatischen Felder dieser aktiven Stellen sind so stark, daß die elektrostatische Polarisation die Van der Waals'schen Adsorptionskräfte bei weitem überwiegt. Infolgedessen haben die an solchen Stellen adsorbierten Moleküle einen genau ausgerichteten induzierten Dipol.

Werden nur wenige Jodmoleküle adsorbiert, z. B. die Kurve $m/m_0 = 0{,}005$ in Abb. 10, dann kann die Bindung des Jods an die Oberfläche mit der des Jodmoleküls und Jodions im Trijodion verglichen werden ($J_3^- = J^- \cdot J_2$). Bei größeren Werten ist die Bindung

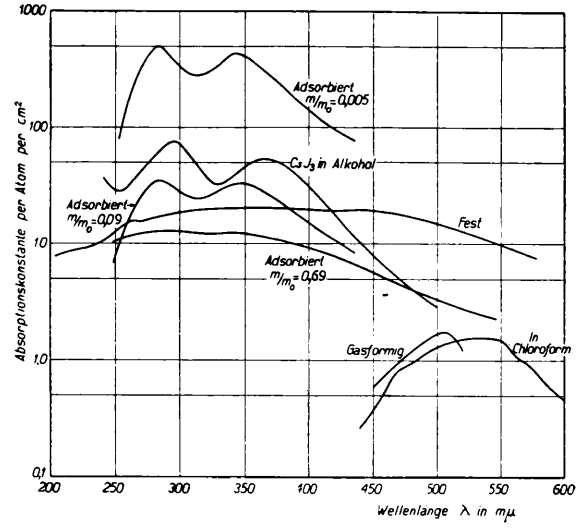
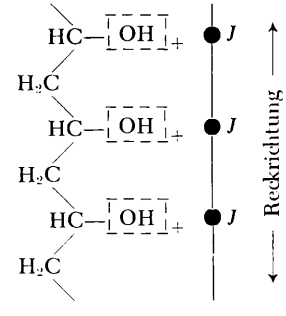


Abb. 10. Lichtabsorption von Jod bei verschiedener Bindung. m/m_0 = Bruchteil der Oberfläche, der von adsorbiertem Jod bedeckt ist. De Boer u. Custers[7].

des Jodmoleküls, das jetzt nur mittels Van der Waals'scher Kräfte haftet, eher dem Zustand im festen Jod zu vergleichen, dessen Gitter ebenfalls nur mittels Van der Waals'scher Kräfte aufgebaut ist. Die Absorptionskurven der jodgefärbten Polyvinylalkoholfolien lassen sich dann folgendermaßen verstehen:



↑ Schwingungsrichtung des $\mathfrak{E}$-Vektors = ∥ Licht
↕ Schwingungsrichtung des $\mathfrak{E}$-Vektors = ⊥ Licht

[5] H. Rausch, v. Traubenberg, G. Gebauer u. G. Lewin, Naturwiss. **18**, 132 [1930].
[6] H. Kuhn, Z. Physik **61**, 805 [1930].
[7] J. G. de Boer u. J. F. H. Custers, Z. physik. Chem., Abt. B, **21**, 208 [1933].

Bei der Anfärbung setzen sich die Jodatome an die einzelnen aktiven OH-Gruppen. Hier werden durch die Adsorptionskräfte elektrostatischer Natur orientierte Dipole induziert, die senkrecht zur Reckrichtung der Folie liegen. Fällt jetzt Licht, dessen $\mathfrak{E}$-Vektor in dieser Richtung schwingt, auf das Filter, so wird die auf diese Weise gemessene Absorptionskurve ($E_\perp$-Kurve) in ihrem Charakter den Kurven

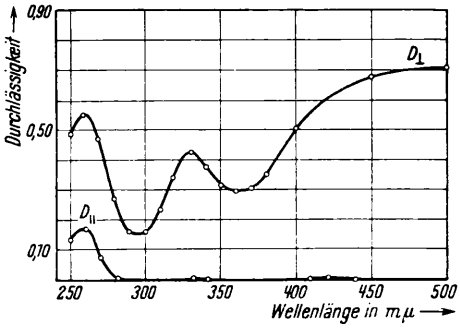


Abb. 11. Durchlässigkeit eines Jodfilters.

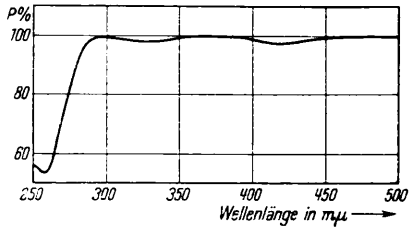


Abb. 12. Polarisationsgrad $P = \frac{D_\perp - D_\parallel}{D_\perp + D_\parallel}$ eines Jodfilters.

gleichen, die sich bei Jod, adsorbiert an den aktiven Stellen des CaF_2, ergaben (vgl. die $E_\perp$-Kurven der Abb. 9 mit der Kurve in Abb. 10 für $m/m_0 = 0{,}005$).

Für parallel der Reckrichtung polarisiertes Licht werden sich dagegen mehr die Van der Waals'schen Kräfte in der Absorption bemerkbar machen. Der Abstand der OH-Gruppen im Polyvinylalkoholmolekül beträgt nach Röntgenaufnahmen von Halle[7] 2,57 Å. Adsorbierte Jodatome an diesen haben dann nahezu den gleichen Abstand wie im Jodmolekül (2,65 Å). Die Absorption in dieser Richtung wird also mehr molekularer Natur sein, was sich durch den Anstieg der $E_\parallel$-Werte nach längeren Wellen zeigt. Dieses auftretende Maximum findet sich bei allen Absorptionskurven, bei denen Jod in molekularer Form als J_2 vorhanden war. (Siehe z. B. die Kurven „gasförmig" und „Chloroform gelöst" in Abb. 10.)

Zum Schluß seien die Durchlässigkeit (Abb. 11) und der Polarisationsgrad (Abb. 12) eines jodgefärbten Polarisationsfilters wiedergegeben. Die Absorption des ungekitteten Filters zeigt Abb. 9 (Kurve 3).

Zusammenfassendes Ergebnis

1. Alle dichroitischen Erscheinungen an gefärbten orientierten Folien lassen sich erklären, wenn man die Adsorption der Farbstoffe berücksichtigt.

2. Bei Adsorption eines Atoms oder Moleküls an aktiven Stellen (z. B. den OH-Gruppen) zeigt sich, daß das System anisotrop wird. Die Einwirkung auf das Atom oder Molekül ist unsymmetrisch. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß seine Eigenschaften in der Richtung, in der die Adsorptionskräfte wirken, anders sind als senkrecht dazu. (Beispiele sind die Metall- und Jodfärbungen.)

3. Haben die adsorbierten Moleküle oder Molekülaggregate von Natur aus eine optische Anisotropie, so bewirken die Adsorptionskräfte eine gemeinsame Orientierung dieser Moleküle. Das Ergebnis sind $E_\parallel$- und $E_\perp$-Kurven, die durch den Charakter des Molekülbaues der Farbstoffe bestimmt werden. (Dies Verhalten zeigen oft die organischen Farbstoffe.)

4. Wie die Abb. 6, 11 und 13* zeigen, ist es ohne weiteres möglich, Farbstoffpolarisatoren auch für ultraviolettes Licht zu bauen.

Herrn Prof. Dr. W. Hanle, in dessen Institut die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sehr wertvolle Hinweise bei ihrer Ausführung sowie für sein großes Entgegenkommen zu Dank verpflichtet. Ferner habe ich Herrn Prof. Dr. P. Cermak sowie Herrn Prof. Dr. W. Schmidt für anregende Diskussionen und Hilfe und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Überlassung von Apparaten bestens zu danken.

* Abb. 13, s. Tafel S. 440b.

Dielektrische Polarisation und Relaxation von Lösungen und Mischungen polarer (einschl. assoziierter) Stoffe unter Annahme des Onsagerschen inneren Feldes

Von Erich Fischer
Universität Tübingen
und Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 446—455 [1951]; eingegangen am 9. Mai 1951)

Auf Grund des Onsagerschen Ansatzes für das innere Feld wird die dielektrische Relaxation von Lösungen und Mischungen polarer Flüssigkeiten behandelt. Eine zweckmäßige Umformung der Onsagerschen Gleichung ergibt im quasi-statischen Fall zunächst eine einfache Formel zur Berechnung von Dipolmomenten in Lösungen und Mischungen. Bei der Auswertung von Relaxationszeiten der in unpolarer Flüssigkeit gelösten Dipolmoleküle ist gegenüber dem Fall reiner Dipolflüssigkeit eine Korrektur wegen der Verschiedenheit der optischen Polarisationen von Lösungsmittel und Gelöstem zu beachten. Das Gleiche gilt für Mischungen verschiedener Dipolflüssigkeiten bei der Zusammensetzung ihrer Einzelrelaxationszeiten zu einer mittleren Relaxationszeit für das Langwellengebiet. Für assoziierte Dipolsubstanzen ist der aus den Einzelrelaxationszeiten der verschiedenen Komplexe gebildete Mittelwert $\bar{\tau}$ gegenüber der Relaxationszeit τ_1 des Einzelmoleküls erhöht; wenn das mittlere Moment pro Einzelmolekül unverändert bleibt, ist bei Kettenassoziation unter einfachen Bedingungen $\bar{\tau} = (2f-1)\tau_1$ (f = mittlere Zähligkeit); bei polarer Assoziation ändert sich die Beziehung in Richtung auf eine Abhängigkeit $\bar{\tau} = [3f-1-2f/(f-1)]\tau_1$. Es werden die Möglichkeiten diskutiert, aus Messungen von $\bar{\tau}$ und durch weitergehende Analyse des Dispersions- und Absorptionsverlaufs, der durch Überlagerung einer Reihe von Relaxationen gekennzeichnet ist, Aufschluß über den Assoziationsgrad und die Verteilung der Komplexe zu erhalten.

Nach Debye[1] ist die Anwendung des Clausius-Mosottischen Ansatzes für das innere Feld auf Gase und verdünnte Lösungen beschränkt und erst die zusätzliche Einführung eines Rotationsbehinderungspotentials[2], dessen Größe allerdings aus den experimentellen Daten entnommen werden muß, macht eine Anwendung auf reine Dipolflüssigkeiten möglich. Onsager[3] gab eine quantitative Behandlung des durch Wechselwirkung des Dipols mit seiner Umgebung geänderten inneren Feldes und seiner Auswirkung auf die Orientierungspolarisation. Die Anwendung seiner Formeln für die Polarisation konzentrierter Lösungen von Dipolmolekülen und reiner Dipolflüssigkeiten ist soweit erfolgreich, als man bei den vereinfachten Annahmen erwarten kann[4,5].

Auch die Größe der Relaxationszeit τ, die aus der Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) ausgewertet wird, hängt von der Annahme über das innere Feld ab. In einer vorangegangenen Arbeit[6] wurde diese Konsequenz aus der Onsagerschen Feldtheorie verfolgt, und zwar für den Fall der verdünnten Lösung, der zu dem gleichen Resultat wie unter Annahme des Clausius-Mosotti-Feldes führt, und für den Fall der reinen Dipolflüssigkeit, welcher ein vom Clausius-Mosotti-Fall abweichendes Ergebnis liefert, das im Sinne der Theorie der Rotationsbehinderung in Form eines Reduktionsfaktors für die Relaxationszeit direkt angegeben werden kann.

Von besonderem Interesse ist nun die Übertragung des Onsagerschen Feldansatzes auf das ganze Konzentrationsgebiet gelöster Dipolmoleküle bis zur reinen Dipolflüssigkeit zum Zwecke einer Prüfung mit Hilfe der Relaxationsuntersuchungen: Wenn nämlich das innere Feld richtig angesetzt ist, sollte bei

[1] P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.
[2] P. Debye, Physik. Z. **36**, 100, 193 [1935]; P. Debye u. W. Ramm, Ann. Physik (5) **28**, 28 [1937]; s. a. F. H. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 164 [1938].
[3] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].
[4] C. F. Böttcher, Physica **5**, 635 [1938]; **6**, 59 [1939]; Diss. Leiden 1940.
[5] R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1948]. R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 12 [1949]; R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949]; R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforschg. **4a**, 368 [1949].
[6] E. Fischer, Ann. Physik (VI) **6**, 117 [1949].

nicht assoziierten Dipolmolekülen τ/η (η = Viskosität) konzentrationsunabhängig sein; bei assoziierenden Molekülen wären dann die Abweichungen davon zu erfassen und mit dem Assoziationsgrad in Zusammenhang zu bringen. (Im quasi-statischen Fall zeigt sich Erfolg des Onsagerschen Ansatzes in einem konzentrationsunabhängigen Dipolmoment nicht-assoziierter Moleküle, während bei Assoziation Abweichungen möglich und beobachtet sind[4,5].) Da in die Onsagerschen Formeln für Mischungen bei den Polarisationsanteilen die verschiedenen Brechungsexponenten der Komponenten eingehen, ist ebenso wie bei der Berechnung des Dipolmoments auch bei der Auswertung der Relaxationszeiten die Differenz der einzelnen Brechungsexponenten von Einfluß. Die Formeln für reine Flüssigkeiten können nicht einfach übertragen werden, eine gesonderte Behandlung der Mischungen muß diesem Einfluß, der sich allerdings als klein erweisen wird, Rechnung tragen und ihn abschätzen. Außerdem ist das Ziel, für Lösungen assoziierender Moleküle aus der Relaxationszeit den Assoziationsgrad zu bestimmen.

In dieser Arbeit wird die Onsagersche Formel für Mischungen — zur Erfassung der Relaxation verallgemeinert — mit Einführung des experimentell zugänglichen Brechungsexponenten der Mischung so umgeformt, daß sie bis auf einen leicht abzuschätzenden Korrektionsfaktor der Formel für eine homogene Dipolflüssigkeit entspricht. Nebenbei ergeben sich dadurch für den quasi-statischen Fall leicht zu handhabende Formeln zur Berechnung des Dipolmoments, während für die Behandlung der Relaxation von Lösungen und Mischungen diese Umformung (I) Vorbedingung ist.

I. Allgemeine Formel für die Polarisation und Relaxation von Mischungen

Die Onsagersche Gleichung für Mischungen lautet unter Hinzufügung von Faktoren $1/(1+i\omega\tau_i)$, welche der Relaxation der Dipolorientierung Rechnung tragen:

$$\sum y_i \frac{(\varepsilon - n_i^2)}{(2\varepsilon + n_i^2)} = \sum \frac{\varepsilon (n_i^2+2)^2}{(2\varepsilon + n_i^2)^2} x_i \frac{4\pi N \mu_i^2}{9kT} \frac{1}{1+i\omega\tau_i}. \tag{1}$$

Dabei bedeuten x_i die Molenbrüche der polaren oder unpolaren Komponenten ($\Sigma x_i = 1$), n_i ihre Brechungsexponenten bei der Temperatur T, μ_i die zugehörigen Dipolmomente der Moleküle, N die Gesamtzahl der unpolaren und polaren Moleküle pro cm³, $y_i = x_i V_i/V$ die Volumenbrüche (V_i = Molvolumen der Komponente, $V = \Sigma x_i V_i$ Molvolumen der Mischung). Mit Hilfe der Beziehungen

$$(2\varepsilon+1)(\varepsilon - n_i^2) = (2\varepsilon + n_i^2)(\varepsilon - 1) - 3\varepsilon (n_i^2 - 1)$$

und $\Sigma y_i = 1$ geht die Gl. (1) über in

$$\varepsilon - 1 = \sum y_i \frac{3\varepsilon (n_i^2-1)}{(2\varepsilon + n_i^2)} + \sum \frac{(2\varepsilon+1)\varepsilon (n_i^2+2)^2}{(2\varepsilon+n_i^2)^2} x_i \frac{4\pi N \mu_i^2}{9kT} \frac{1}{1+i\omega\tau_i}. \tag{2}$$

Bei Annahme des Clausius-Mosotti-Feldes ist die entsprechende Gleichung

$$\varepsilon - 1 = \sum y_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}(\varepsilon + 2) + \sum (\varepsilon+2) x_i \frac{4\pi N \mu_i^2}{9kT} \frac{1}{1+i\omega\tau_i}; \tag{2'}$$

sie führt nach Durchlaufen des Gebiets anomaler Dispersion und Absorption bei hohen Frequenzen ($\omega^2\tau_i^2 \gg 1$) zu der Gleichung für den Brechungsexponenten $n^2 = \varepsilon_\infty$ (Elektronen- und Atompolarisation)

$$n^2 - 1 = \sum y_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}(n^2 + 2). \tag{3'}$$

Aus (2) erhält man bei hohen Frequenzen ($\omega^2\tau_i^2 \gg 1$) für die übrigbleibende Verschiebungspolarisation ($\varepsilon_\infty = n^2$)

$$n^2 - 1 = \sum y_i \frac{(n_i^2-1)\,3n^2}{(2n^2+n_i^2)} \quad \text{oder}$$

$$\sum y_i \frac{n^2 - n_i^2}{2n^2 + n_i^2} = 0, \quad \text{genähert} \quad n^2 = \sum y_i n_i^2, \tag{3}$$

eine von (3′) in der Form verschiedene, praktisch aber wenig abweichende Beziehung[4]. Aus (2) und (3) folgt nun

$$\varepsilon - n^2 = \sum 3 y_i (n_i^2 - 1) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{2\varepsilon + n_i^2} - \frac{n^2}{2n^2 + n_i^2}\right) + \sum \cdots$$

oder

$$(\varepsilon - n^2)\left[1 - \sum 3 y_i \frac{n_i^2 (n_i^2 - 1)}{(2\varepsilon + n_i^2)(2n^2 + n_i^2)}\right] = \sum \cdots$$

Unter Benutzung von (3) ergibt sich für den Faktor [ ]

$$[\;] = \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2}\left[1 - \frac{2\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \sum 3 y_i \frac{(n_i^2-1)(n_i^2 - n^2)}{(2\varepsilon + n_i^2)(2n^2 + n_i^2)}\right]$$

und schließlich

$$\frac{(\varepsilon - n^2)}{(2\varepsilon + n^2)\varepsilon}(1-g) = \sum \left(\frac{n_i^2+2}{2\varepsilon + n_i^2}\right)^2 x_i \frac{4\pi N \mu_i^2}{9kT} \frac{1}{1+i\omega\tau_i} \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad g = \frac{2\varepsilon}{2\varepsilon+1} \sum 3 y_i \frac{(n_i^2-1)(n_i^2-n^2)}{(2\varepsilon+n_i^2)(2n^2+n_i^2)} . \quad (5)$$

Für $n_i^2 = n^2$ wird $g = 0$ und (4) geht in die Formel [6, Gl. (1'')] für die homogene Dipolflüssigkeit über:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{(n^2+2)^2\varepsilon} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \frac{1}{1+i\omega\tau} .$$

Wie der Vergleich von (4) mit (1) zeigt, benutzt man zur Berechnung der μ_i und τ_i, die rechts unter der Summe mit den stoffspezifischen (n_i enthaltenden) Faktoren stehen, auf der linken Seite jetzt im wesentlichen die makroskopischen Daten der Mischung (n^2 außer ε), während die stoffspezifischen n_i in der Korrektionsgröße g zusammengefaßt sind.

Der praktische Wert der Einführung von g folgt daraus, daß es klein gegen 1 ist [maximal $0{,}1\,(n_i^2 - n^2)$ für $\varepsilon = n^2 \approx n_i^2 \approx 2$] und nur ungenau abgeschätzt zu werden braucht und im Falle eines komplexen ε sein Imaginärteil (für $\omega^2\tau^2 \ll 1$) vernachlässigt werden kann. Im folgenden wird also von Gl. (4) ausgegangen.

II. Quasi-statischer Fall: Orientierungspolarisation und Dipolmoment in Mischungen

Im quasi-statischen Fall $\omega\tau \to 0$ ergeben sich aus (4) die Formeln zur Berechnung der Orientierungspolarisation bzw. des Dipolmoments.

1. Dipolmomentmessung einer polaren Komponente im unpolaren Lösungsmittel

Es sei mit dem Index a die polare, mit b die unpolare Komponente bezeichnet. Dann berechnet sich aus (4) das Dipolmoment μ_a:

$$x_a \frac{4\pi N \mu_a^2}{9kT} = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n_a^2)^2}{(2\varepsilon + n^2)\varepsilon (n_a^2+2)^2}(1-g), \quad (6)$$

wobei g nach (5) als zweigliedrige Summe ($i = a, b$) aus ε, n_a, n_b und n leicht genügend genau abgeschätzt werden kann, da es bereits klein gegen 1 ist. μ_a läßt sich danach in einfacher Weise aus ε, n_a und n berechnen. ε und n sind also zur Bestimmung von μ_a in Abhängigkeit von der Konzentration x_a zu messen. Da für $x_a = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_b = n_b^2$ zu setzen ist, kann man für die Konzentration x_a $\varepsilon = \varepsilon_b + \Delta\varepsilon$ und $n^2 = n_b^2 + \Delta n^2$ setzen, und (6) in der Form

$$x_a \frac{4\pi N \mu_a^2}{9kT} = \frac{(\Delta\varepsilon - \Delta n^2)(2\varepsilon + n_a^2)^2}{(2\varepsilon + n^2)\varepsilon (n_a^2+2)^2}(1-g)$$

schreiben. Wenn der Verlauf von n mit x_a nicht gemessen werden kann, so wird man n aus den bekannten Werten n_a und n_b nach (3) oder (3') berechnen.

Bei Annahme des Clausius-Mosottischen inneren Feldes berechnet sich das Dipolmoment aus:

$$x_a \frac{4\pi N \mu_a^2}{9kT} = \frac{3(\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon+2)(n^2+2)} .$$

Bezeichnen wir das so berechnete Moment mit μ_{CM}, das Onsagersche mit μ_0, so ist das Verhältnis der beiden Orientierungspolarisationen

$$\frac{P_{CM}}{P_0} = \frac{\mu_{CM}^2}{\mu_0^2} = \frac{3\varepsilon(2\varepsilon+n^2)(n_a^2+2)^2}{(\varepsilon+2)(n^2+2)(2\varepsilon+n_a^2)^2(1-g)} = R \quad (7)$$

und stellt, da μ_0 in einer normalen Dipolflüssigkeit das konzentrationsunabhängige Molekülmoment sein soll, im Sinne der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung den Reduktionsfaktor R dar, welcher die Verkleinerung der Orientierungspolarisation infolge Rotationsbehinderung ausdrückt. Für die reine Flüssigkeit ($n_a^2 = n^2$ und $g = 0$) geht der obige Ausdruck in den bereits bekannten Wert

$$R = 3\varepsilon(n^2+2)/(\varepsilon+2)(2\varepsilon+n^2)$$

über. Im Grenzfall unendlich verdünnter Lösung ($\varepsilon \to n_b^2$, $n^2 \to n_b^2$, $y_b \to 1$, $y_a \to 0$) ergibt sich das Verhältnis der unter verschiedenen Annahmen über das innere Feld bestimmten Momente zu

$$\frac{\mu_{CM}^2}{\mu_0^2} = \frac{3n_b^2\,3n_b^2(n_a^2+2)^2}{(n_b^2+2)^2(2n_b^2+n_a^2)^2} ,$$

$$\frac{\mu_{CM}}{\mu_0} = \frac{3n_b^2(n_a^2+2)}{(2n_b^2+n_a^2)(n_b^2+2)} = 1 - \frac{2(n_b^2-n_a^2)(n_b^2-1)}{(2n_b^2+n_a^2)(n_b^2+2)} . \quad (8)$$

[7] s. a. R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949], Gl. (9); H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford Univ. Press 1949, S. 33.

Da μ_0 das Moment des Moleküls im Gaszustand bedeutet, folgt also für das in unpolarem Lösungsmittel gemessene μ_{CM} ein Lösungsmitteleffekt in dem Sinne, daß für ein bestimmtes Molekül (n_a gegeben) das gemessene Moment mit höherem $\varepsilon_b = n_b^2$ kleiner wird. Das entspricht qualitativ den Ergebnissen von F. H. Müller[8]; für eine quantitative und vollständige Erklärung des Lösungmitteleffekts der μ_{CM}-Werte dürften allerdings die Annahmen der Onsager-Theorie zu vereinfacht sein.

2. Orientierungspolarisation von Mischungen mit zwei oder mehreren Dipolkomponenten

Für eine Mischung mit zwei Dipolkomponenten folgt aus (4):

$$\frac{(\varepsilon - n^2)}{\varepsilon\,(2\,\varepsilon + n^2)}\,(1-g) = \frac{4\,\pi\,N}{9\,k\,T} \cdot \left[x_1\,\mu_1^2\left(\frac{n_1^2+2}{2\,\varepsilon + n_1^2}\right)^2 + x_2\,\mu_2^2\left(\frac{n_2^2+2}{2\,\varepsilon + n_2^2}\right)^2\right]. \tag{9}$$

Eine dritte unpolare Komponente x_3 ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$) kommt dabei nur in einem weiteren Summanden in g zum Ausdruck. Diesen Fall haben bereits Jörges und Nikuradse[9] an Beispielen diskutiert, ausgehend von Gl. (1), so daß bei ihnen auf der linken Seite von (9) eine Summe steht. Sie führen ein mittleres Moment μ der Moleküle der Mischung vom Brechungsindex n ein durch die Definition

$$\left(\frac{n^2+2}{2\,\varepsilon + n^2}\right)^2 \mu^2 (x_1 + x_2) = \left(\frac{n_1^2+2}{2\,\varepsilon + n_1^2}\right)^2 x_1\,\mu_1^2 + \left(\frac{n_2^2+2}{2\,\varepsilon + n_2^2}\right)^2 x_2\,\mu_2^2 . \tag{10}$$

Die Bestimmungsgleichung für μ lautet in der die Größe g enthaltenden Form

$$\frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon\,(2\,\varepsilon + n^2)}\,(1-g) = \frac{4\,\pi\,N}{9\,k\,T}\left(\frac{n^2+2}{2\,\varepsilon + n^2}\right)^2 \mu^2 (x_1 + x_2) \tag{11}$$

und entspricht bis auf den Faktor $(1-g)$ der Gleichung für eine homogene Dipolflüssigkeit, d. h. außer der Messung von ε und n (bei verschiedenen Konzentrationen) ist jeweils die Abschätzung von g durchzuführen.

Wenn die Moleküle der einen Sorte (z. B. 1) nicht untereinander und mit den Molekülen der Sorte 2 (diese möglicherweise unter sich) assoziieren, so kann man μ_1 im Sinne von Onsager als von der Konzentration unabhängig ansehen. μ_2 läßt sich dann für jede Konzentration aus dem nach Gl. (11) bestimmten μ und dem (z. B. aus Messung in verdünnter Lösung) bekannten μ_1 nach der Definitionsgleichung (10) ausrechnen und darauf prüfen, ob es von der Konzentration unabhängig oder davon abhängig (Assoziation) ist [s. [9], Gl. (13)]. Die Orientierungspolarisation polarer, insbesondere assoziierender Stoffe kann in dieser Weise in polarem Lösungsmittel untersucht werden.

Die Verallgemeinerung auf Mischungen mehrerer Dipolstoffe ergibt sich unmittelbar; es läßt sich dann die Orientierungspolarisation eines assoziierenden Stoffes bestimmen, wenn dieser nur unter sich und nicht mit den übrigen polaren Stoffen assoziiert.

III. Dielektrische Relaxationen in Mischungen

Die dielektrische Relaxationszeit ist unter Annahme des Onsager-Feldes in verhältnismäßig einfacher Weise zu bestimmen aus Messungen des dielektrischen Verlustes bei längeren Wellen ($\omega^2\tau^2 \ll 1$). Wie bereits bei der Behandlung reiner Dipolflüssigkeiten gezeigt wurde[6], gibt diese Auswertung aus dem langwelligen Ausläufer der Absorptionskurve dasselbe Resultat wie die Bestimmung aus dem Mittelwert der Dispersionskurve, wenn nur eine einzige Relaxationszeit vorhanden ist. Im folgenden zeigen wir zunächst (III, 1), daß für eine Lösung von Dipolmolekülen in einer unpolaren Flüssigkeit die Bestimmung von τ gegenüber dem Fall einer homogenen Dipolflüssigkeit nur durch eine kleine Korrektur wegen des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Lösungsmittel und Gelöstem geändert ist. Bei Mischungen mehrerer Dipolkomponenten (III, 2) oder bei Lösungen von assoziierenden Dipolmolekülen (III, 3), bei denen mehrere Relaxationszeiten auftreten, betrachtet man wiederum die in bestimmter Weise aus den Einzelrelaxationszeiten zusammengesetzte und durch den dielektrischen Verlust zu bestimmende effektive (Langwellen-) Relaxationszeit. Sie bietet einen leicht zugänglichen Überblick über die Erscheinungen, insbesondere über vorhandene Assoziation. Die Auswertung von Messungen des gesamten Dispersions- und Absorptionsverlaufs gibt im Prinzip weiteren Aufschluß über die Verteilung der einzelnen Relaxationszeiten, doch wird die Analyse durch die Breite der benachbarten, sich überlagernden Dispersionsgebiete erschwert.

[8] F. H. Müller, Physik. Z. **34**, 689 [1939].
[9] M. Joerges u. A. Nikuradse, Z. Naturforschg. **5a**, 259 [1950].

1. Bestimmung der Relaxationszeit von Dipolmolekülen in einem unpolaren Lösungsmittel

Es sei wie in (II, 1) die polare Komponente mit a, die unpolare mit b bezeichnet. Nach (4) ist

$$\frac{(\varepsilon - n^2)}{\varepsilon\,(2\,\varepsilon + n^2)}\,(1-g) = \frac{4\,\pi\,N}{9\,k\,T}\,x_a\,\mu_a^{\,2}\left(\frac{n_a^{\,2}+2}{2\,\varepsilon + n_a^{\,2}}\right)^2 \frac{1}{1+i\,\omega\,\tau}\,. \tag{12}$$

Diese die Relaxation einbeziehende Gleichung ist durch ein komplexes $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ zu befriedigen, wobei auch die Korrekturgröße g komplex wird. Im quasi-statischen Fall $\omega \to 0$ bezeichnen wir jetzt die Dielektrizitätskonstante mit ε_0 und erhalten die mit (6) identische Beziehung

$$\frac{(\varepsilon_0 - n^2)}{\varepsilon_0\,(2\,\varepsilon_0 + n^2)}\,(1-g_0) = \frac{4\,\pi\,N}{9\,k\,T}\,x_a\,\mu_a^{\,2}\left(\frac{n_a^{\,2}+2}{2\,\varepsilon + n_a^{\,2}}\right)^2,$$

in welcher die durch Einsetzen von ε_0 reelle Korrektionsgröße mit g_0 bezeichnet ist. Wesentlich ist nun, daß unter der Voraussetzung $\omega^2\tau^2 \ll 1$, die bei Messung des dielektrischen Verlustes bei längeren Wellen erfüllt ist und bei welcher außerdem $\varepsilon'' \ll (\varepsilon' - n^2) < \varepsilon'$ gilt, g durch g_0 ersetzt werden kann. [Man sieht es durch Zerlegen von g in Real- und Imaginärteil in Gl. (12) unter Berücksichtigung der Voraussetzungen.] Das gibt die Möglichkeit, g und g_0 aus beiden Gleichungen zu eliminieren und die Relaxation durch die einfache Gleichung zu beschreiben

$$\frac{(\varepsilon - n^2)\,(2\,\varepsilon + n_a^{\,2})^2}{\varepsilon\,(2\,\varepsilon + n^2)} = \frac{A}{1+i\,\omega\,\tau} = \frac{A\,(1 - i\,\omega\,\tau)}{1+\omega^2\tau^2} \tag{13}$$

mit $A = \dfrac{(\varepsilon_0 - n^2)\,(2\,\varepsilon_0 + n_a^{\,2})^2}{\varepsilon_0\,(2\,\varepsilon_0 + n^2)}$.

Hierin ist nun auf der linken Seite $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ einzuführen und durch Trennen von Real- und Imaginärteil die Bestimmung der beiden Größen ε' und ε'' vorzunehmen. Der Realteil führt zu einem längeren Ausdruck, welcher unter der Voraussetzung $\omega^2\tau^2 \ll 1$ und $\varepsilon'' \ll (\varepsilon' - n^2) < \varepsilon'$ zu

$$(\varepsilon' - n^2)\,(2\,\varepsilon' + n_a^{\,2})^2\,(2\,\varepsilon' + n^2)\,\varepsilon' = A$$

wird, was $\varepsilon' = \varepsilon_0$, also noch nicht merkliche Dispersion, bedeutet. Die bei längeren Wellen bereits meßbare Absorption, die in ε'' zum Ausdruck kommt, folgt aus dem Imaginärteil. Der dafür aus (13) folgende längere Ausdruck führt unter denselben Voraussetzungen und mit $\varepsilon' = \varepsilon_0$, wenn wir ihn gleich $-i\,\omega\,\tau\,A$ setzen, zu

$$\varepsilon''\left[\frac{n^2}{\varepsilon_0} + \frac{2\,(\varepsilon_0 - n^2)\,[2\,(2\,\varepsilon_0 + n^2) - (2\,\varepsilon_0 + n_a^{\,2})]}{(2\,\varepsilon_0 + n^2)\,(2\,\varepsilon_0 + n_a^{\,2})}\right] = (\varepsilon_0 - n^2)\,\omega\,\tau\,.$$

Eine längere Umrechnung des Klammerausdrucks ergibt schließlich die Beziehung zwischen ε'' und τ

$$\varepsilon''\,(1-\zeta) = (\varepsilon_0 - n^2)\,\omega\,\tau \quad \text{mit} \tag{14}$$

$$\zeta = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\,n^2}{\varepsilon_0\,(2\,\varepsilon_0 + n^2)} + \frac{4\,(\varepsilon_0 - n^2)\,(n_a^{\,2} - n^2)}{(2\,\varepsilon_0 + n^2)\,(2\,\varepsilon_0 + n_a^{\,2})} = \zeta_n + \Delta\zeta_a\,. \tag{15}$$

Dieses Ergebnis stimmt bis auf das Korrektionsglied $\Delta\zeta_a$, welches für $n^2 = n_a^{\,2}$ gleich 0 wird, mit dem für eine homogene Dipolflüssigkeit früher[6] bereits abgeleiteten Resultat überein. Das Korrektionsglied kann, falls n^2 von $n_a^{\,2}$ sehr verschieden, die Berechnung des τ-Wertes aus ε'' gegenüber der Formel für die reine Flüssigkeit um einige Prozent ändern, sein Einfluß muß also abgeschätzt und gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Bei Annahme des Clausius-Mosottischen Feldes berechnet sich τ_{CM} bekanntlich aus

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - n^2)\,\frac{(\varepsilon_0 + 2)}{(n^2 + 2)}\,\omega\,\tau_{CM} \quad (\text{für } \omega^2\tau^2 \ll 1)\,.$$

Es ist dann [vgl. (14)] $\tau_{CM} = R'\,\tau$ und

$$R' = \frac{n^2 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\,\frac{1}{1-\zeta}$$

stellt im Sinne der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung den Reduktionsfaktor R' dar, durch welchen die Relaxationszeit herabgesetzt ist. Die Berechnung der Relaxationszeit aus der Frequenz $\bar{\omega}$, bei welcher $\varepsilon' = \dfrac{\varepsilon_0 + n^2}{2}$ ist, erfolgt nach Debye-Clausius-Mosotti aus

$$\bar{\omega}\,\tau_{CM}\,\frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2} = 1\,,$$

bei der Anwendung des Onsagerschen Feldes aus $\bar{\omega}\,\tau = 1 - \zeta$.

Hat das Molekül auf Grund seiner Struktur (Molekülform, drehbare Gruppen) zwei oder mehrere Relaxationszeiten τ_i, deren Auftreten an einzelne Momentkomponenten μ_i gebunden sind ($\Sigma\,\mu_i^2 = \mu_a^2$), so wird durch die ε''-Messung bei längeren Wellen nach (14) τ als effektive Relaxationszeit[10] $\tau = \Sigma\,\mu_i^2\tau_i/\mu_a^2$

[10] E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 [1939], S. 648.

bestimmt, wie man aus einer formalen Übertragung der Betrachtungen unter (III, 3) sofort einsieht. Die Beziehung $\omega\tau = 1 - \zeta$ kann dann zur Bestimmung von τ nicht mehr benutzt werden, sondern es muß der Gesamtverlauf von ε' und ε'' analysiert[11] werden, um τ und die Einzelrelaxationszeiten bzw. ihre Verteilung zu erhalten. Wie weitgehend bereits die durch Verlustmessung ermittelten τ-Werte den Zusammenhang mit der Molekülstruktur verfolgen lassen, zeigen frühere Untersuchungen[12].

In verschiedenen Konzentrationen in einer unpolaren Flüssigkeit gelöst, sollten nichtassoziierte Dipolmoleküle weitgehend konstante τ/η-Werte haben, denn es ist $\tau \sim \eta v f / kT$ (η = Viskosität, v = Molekülvolumen, f = ein von der Molekülstruktur abhängiger und die Verteilung von Einzelrelaxationszeiten beschreibender Faktor). Kleine Abweichungen könnten erfolgen, wenn sich f mit der Konzentration etwas ändert (z. B. infolge Änderungen in der Drehbarkeit polarer Gruppen). Größere Abweichungen werden im Falle einer Assoziation durch Vergrößerung des Partikelvolumens bewirkt. Diese Erscheinung und der Zusammenhang mit dem Assoziationsgrad werden unter (III, 3) behandelt.

2. Relaxationszeiten von Mischungen mit zwei oder mehreren Dipolkomponenten

Für Mischungen mit mehreren Dipolkomponenten ist von der allgemeinen Gl. (4) auszugehen. Die Auswertung wird gegenüber (12) dadurch kompliziert, daß wegen der Verschiedenheit der n_i unter dem Summenzeichen die stoffspezifischen komplexen Faktoren $(n_i^2 + 2)^2/(2\varepsilon + n_i^2)^2$ bei den Ausdrücken $1/(1 + i\omega\tau_i)$ stehen bleiben. Wir definieren neben einem mittleren Moment μ eine mittlere (Langwellen-) Relaxationszeit τ (für das Gebiet $\omega^2\tau^2 \ll 1$), indem wir für die rechte Seite von (4)

$$\frac{4\pi N}{9kT}\left(\frac{n^2+2}{2\varepsilon+n^2}\right)^2\Big(\sum_{\text{dipol}} x_i\Big)\mu^2\,\frac{1}{1+i\omega\tau}$$

setzen. τ ist (weil wieder $g = g_0$ gesetzt werden darf) wie für eine homogene Dipolflüssigkeit zu berechnen aus:

$$\varepsilon''(1-\zeta_n) = (\varepsilon_0 - n^2)\,\omega\tau \quad \text{mit} \quad \zeta_n = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\,n^2}{\varepsilon_0\,(2\varepsilon_0 + n^2)}\,.$$

[11] E. Fischer u. G. Klages, Physik. Z. **40**, 721 [1939]; G. Klages, Physik. Z. **43**, 151 [1942]; G. Klages u. G. Kremmling, Z. Naturforschg. **5a**, 675 [1950].

[12] s. E. Fischer, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949] und die dort zitierten früheren Arbeiten.

Es ist nun der Zusammenhang der so definierten und meßbaren mittleren Relaxationszeit τ mit den Einzelrelaxationszeiten zu ermitteln aus der Definitionsgleichung

$$\Big(\sum_{\text{d}} x_i\Big)\mu^2\,\frac{1-i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} = \sum x_i\,\mu_i^2\left(\frac{n_i^2+2}{n^2+2}\right)^2 \cdot \left(\frac{2\varepsilon+n^2}{2\varepsilon+n_i^2}\right)^2 \frac{1-i\omega\tau_i}{1+\omega^2\tau_i^2} \quad \text{für } \omega^2\tau_i^2 \ll 1\,. \tag{16}$$

Für die komplexen Faktoren $(2\varepsilon + n^2)^2/(2\varepsilon + n_i^2)^2$ unter dem Summenzeichen erhält man durch Einführen von $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ und unter Berücksichtigung von $\varepsilon'' \ll (2\varepsilon' + n^2)$ für $\omega^2\tau^2 \ll 1$

$$\frac{1}{(2\varepsilon'+n_i^2)^2}\left[(2\varepsilon'+n^2) - 4i\varepsilon''\,\frac{(2\varepsilon'+n^2)(n_i^2-n^2)}{(2\varepsilon'+n_i^2)}\right].$$

Wenn man nun mit diesem Ausdruck in Gl. (16) eingeht, Real- und Imaginärteil trennt und $\varepsilon'' \ll (2\varepsilon' + n^2)$ für $\omega^2\tau^2 \ll 1$ ($\varepsilon' = \varepsilon_0$) berücksichtigt, so folgt aus dem Realteil für die Zusammensetzung der Einzelmomente μ_i zu dem mittleren Moment μ

$$\Big(\sum_{\text{d}} x_i\Big)\mu^2\left(\frac{n^2+2}{2\varepsilon_0+n^2}\right)^2 = \sum x_i\,\mu_i^2\left(\frac{n_i^2+2}{2\varepsilon_0+n_i^2}\right)^2;$$

das ist die unter (II, 2) benutzte Beziehung. Aus dem Imaginärteil ergibt sich unter Benutzung von $\varepsilon''(1-\zeta_n) = (\varepsilon_0 - n^2)\,\omega\tau$ die Beziehung zwischen τ und den τ_i

$$\Big(\sum_{\text{d}} x_i\Big)\left(\frac{n^2+2}{2\varepsilon_0+n^2}\right)^2\mu^2\,\tau = \sum\left(\frac{n_i^2+2}{2\varepsilon_0+n_i^2}\right)^2 x_i\,\mu_i^2\left(\tau_i + \frac{\Delta\zeta_i}{1-\zeta_n}\,\tau\right), \tag{17}$$

wobei $\Delta\zeta_i$ und ζ_n dieselbe Bedeutung wie vorher in (15) haben. Die Zusammensetzung der Einzelrelaxationszeiten τ_i zum mittleren τ entspricht also nicht vollkommen der Zusamensetzung der μ_i zu μ, sondern enthält noch die Korrektionsglieder $\frac{\Delta\zeta_i}{1-\zeta_n}\,\tau$, die nur im Falle $n_i^2 = n^2$ fortfallen.

Über die Anwendungsmöglichkeiten ist zu sagen: Handelt es sich um eine Mischung aus nichtassoziierten Flüssigkeiten, von denen jede für sich bei Lösung in unpolarer Flüssigkeit eine Dipolpolarisation (nach Onsager) und ein τ/η unabhängig von der Konzentration aufweist, so müßte sich bei Mischen der Dipolflüssigkeiten das mittlere τ aus den vorher erhaltenen Einzelrelaxationszeiten nach Gl. (17) zusammensetzen (die Verschiedenheit der Viskosität ist

proportional zu berücksichtigen) und mit dem experimentell aus ε'' erhaltenen Wert übereinstimmen, wenn die einzelnen Dipolflüssigkeiten nicht untereinander assoziieren. Diese Prüfung durch eine Relaxationsuntersuchung, ob zwei oder mehrere Dipolflüssigkeiten, die für sich allein nicht assoziieren, bei Mischung miteinander Komplexe bilden, ist schärfer als die Prüfung der Zusammensetzung der Momente nach Gl. (10). Außerdem kann man die Relaxation einer assoziierenden Flüssigkeit, wenn sie in einer oder mehreren Dipolflüssigkeiten gelöst ist, untersuchen, falls diese weder einzeln noch unter sich, noch mit den Molekülen der assoziierenden Flüssigkeit Komplexe bilden, so daß die Einzelrelaxationszeiten der nichtassoziierenden Flüssigkeiten (aus Messungen in verdünnter Lösung) als bekannt zu übernehmen sind. Die aus τ und diesen Einzelwerten nach Gl. (17) bestimmte Relaxationszeit des assoziierten Stoffes, die wiederum ein Mittelwert über die verschiedenen Assoziationskomplexe darstellt, kann dann wie unter (III, 3) in Zusammenhang mit dem Assoziationsgrad gebracht werden. Wie weit die Voraussetzung der voneinander unabhängigen Relaxationszeiten der Komponenten zutrifft, ist im einzelnen (durch geeignete Variationen der Mischungen) zu prüfen. Die Form der Dispersions- und Absorptionskurve würde z. B. deutlich zeigen, ob mehrere Relaxationszeiten vorliegen oder ob der bei Langwellen gemessene Mittelwert τ etwa als die einzige das Verhalten der Mischung beschreibende Relaxationszeit anzusehen ist. Die Bestimmung der mittleren Relaxationszeit τ und die Prüfung der Gl. (17) kann zunächst einen einfachen Überblick über diese quantitativ bisher noch nicht erfaßten Fälle geben.

3. Relaxation von Lösungen eines assoziierten Stoffes

Bereits 1939 wurde erstmalig festgestellt [10, S. 661/62], daß die Relaxationszeiten der reinen Alkohole viel größer sind als die ihrer verdünnt gelösten Moleküle, und diese Abweichung gegenüber normalen Dipolflüssigkeiten auf die stöchiometrische Assoziation über H-Brücken zurückgeführt. Es erfolgte dann an Hand der Relaxationszeiten eine Unterscheidung von stark assoziierten und nicht (oder wenig) assoziierten Flüssigkeiten[14], und in einzelnen Fällen wurde die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit[13,14] der durch Assoziation beeinflußten Relaxationszeit verfolgt. Unter der Voraussetzung, daß der Onsagersche Ansatz für das innere Feld nicht nur für nichtassoziierte Flüssigkeiten gilt, sondern auch auf assoziierte übertragen werden kann (wie es bei der Diskussion der Orientierungspolarisation geschieht[5]), wird im folgenden eine quantitative Behandlung der Relaxation assoziierender Moleküle durchgeführt.

Für einen assoziierenden Stoff, der in einer unpolaren Flüssigkeit gelöst ist, sei A_m die Anzahl der m-fachen Molekülkomplexe, B die Anzahl der unpolaren Moleküle, $N = \Sigma\, m A_m + B$ also die Gesamtzahl der einzeln gezählten Moleküle pro cm³. $x_0 = B/N$ ist dann der Molanteil der unpolaren Moleküle, $x_m = m A_m/N$ der Molanteil der einzeln gezählten Dipolmoleküle, die in m-fachen Komplexen sich befinden, $x = \Sigma\, m A_m/N$ der Molanteil der polaren Komponente insgesamt. $\mu^2 A_m = m \mu^2_m$ sei das Momentquadrat eines m-fachen Komplexes, μ^2_m das Momentquadrat pro Einzelmolekül im m-fachen Komplex, τ_m die Relaxationszeit für die Dipolorientierung des m-fachen Komplexes. Dann hat (4) die Form

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon\,(2\varepsilon + n^2)}\,(1-g) &= \frac{4\pi N}{9kT}\left(\frac{n_1^2+2}{2\varepsilon+n_1^2}\right)^2 \sum x_m \mu_m^2 \frac{1}{1+i\omega\tau_m} \\ &= \frac{4\pi}{9kT}\left(\frac{n_1^2+2}{2\varepsilon+n_1^2}\right)^2 \sum m A_m \mu_m^2 \frac{1}{1+i\omega\tau_m}\,,\end{aligned} \tag{18}$$

dabei ist $n^2_m = n^2_1$ gesetzt und somit die optische Polarisierbarkeit als von der Assoziation unabhängig angenommen, so daß in vereinfachender Weise die Faktoren mit ε und $n_{i=1}$ vor das Summenzeichen treten. g ist dann nur eine Summe aus zwei Gliedern (unpolare, polare Komponente). Wir interessieren uns wieder für die Aussagen, die sich aus dem dielektrischen Verlust bei längeren Wellen ergeben. In diesem Fall $\omega^2\tau^2 \ll 1$ können wir

$$\sum x_m \mu_m^2/(1+i\omega\tau_m) = \sum x_m \mu_m^2\,(1 - i\omega\tau_m)$$

setzen. Die dabei auftretenden Ausdrücke

$$\sum x_m \mu_m^2 \quad \text{und} \quad \sum x_m \mu_m^2\,\tau_m$$

geben Veranlassung, ein über alle Komplexe gemitteltes Moment μ pro Einermolekül einzuführen

$$\begin{aligned}\mu^2 \sum x_m &= \sum x_m \mu_m^2 \quad \text{oder} \\ \mu^2 \sum m A_m &= \sum m A_m \mu_m^2 = \sum A_m \mu_{A_m}^2\end{aligned} \tag{19}$$

[13] E. Fischer, Z. Physik **127**, 49 [1949].
[14] E. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 16 [1949].

und eine mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau}$ für die verschiedenen Assoziationskomplexe

$$\bar{\tau} \sum x_m \mu_m^2 = \bar{\tau} \mu^2 \sum x_m = \sum x_m \mu_m^2 \tau_m \quad (20)$$

oder $\bar{\tau} \mu^2 \sum m A_m = \sum m A_m \mu_m^2 \tau_m = \sum A_m \mu_{A_m}^2 \tau_m$.

Da nun

$$\frac{(\varepsilon_0 - n^2)}{\varepsilon_0 (2\varepsilon_0 + n^2)} (1 - g_0) = \frac{4\pi N}{9kT} \left(\frac{n_1^2 + 2}{2\varepsilon_0 + n_1^2} \right)^2 \mu^2 \sum x_m$$

wird, und man wie früher $g \approx g_0$ setzen kann, erhält man für die Relaxation der Lösung die Gleichung

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n_1^2)^2}{\varepsilon (2\varepsilon + n^2)} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n_1^2)^2}{\varepsilon_0 (2\varepsilon_0 + n^2)} (1 - i\omega\bar{\tau})$$

welche, wie unter (III, 1) zu

$$\varepsilon'' (1 - \zeta) = (\varepsilon_0 - n^2) \omega \bar{\tau} \quad \text{mit} \quad \zeta = \zeta_n + \Delta\zeta_1$$

führt. Das heißt die in gleicher Weise wie früher aus ε'' bestimmte Langwellen-Relaxationszeit eines in unpolarer Flüssigkeit gelösten Stoffes ist bei vorliegender Assoziation ein Mittelwert aus den Relaxationszeiten der verschiedenen Komplexe[15]:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum x_m \mu_m^2 \tau_m}{\mu^2 \sum x_m} = \frac{\sum m A_m \mu_m^2 \tau_m}{\sum m A_m \mu_m^2} . \quad (20')$$

Der Zusammenhang zwischen $\bar{\tau}$ und den Einzelrelaxationszeiten wird besonders einfach, wenn bei der Assoziation das Moment pro Einzelmolekül von der Größe des Komplexes unabhängig bleibt,

$$[\mu_m^2 = \mu_1^2 = \mu^2 \quad \text{oder} \quad \mu_{A_m}^2 = m\mu^2],$$

was bei nicht zu starker Assoziation vielfach der Fall ist. Dann wird

$$\bar{\tau} = \sum m A_m \tau_m \Big/ \sum m A_m .$$

Nun ist die Relaxationszeit im wesentlichen dem Partikelvolumen proportional, das Volumen eines m-fachen Komplexes wird also das m-fache von demjenigen des Einzelmoleküls betragen. Der Ansatz $\tau_m = m\tau_1$ wird eine gute Näherung sein, wenn sich bei der Assoziation die Drehbarkeit von polaren Gruppen des Moleküls nicht ändert. Unter dieser Voraussetzung wird

$$\bar{\tau} = \sum m^2 A_m \tau_1 \Big/ \sum m A_m .$$

Liegt Kettenassoziation in dem Sinne vor, daß die Gleichgewichtskonstante $K_{m(m-1)} = A_1 A_{m-1}/A_m$ von m unabhängig und damit $A_m = A_1^m / K_{m(m-1)}^{m-1}$ ist, so folgt

$\sum m^2 A_m \Big/ \sum m A_m = 2f - 1$, wenn $f = \sum m A_m \Big/ \sum A_m$ die mittlere Zähligkeit der Komplexe bedeutet, und wir erhalten die Beziehung

$$\bar{\tau} = (2f - 1)\, \tau_1 , \quad (21)$$

welche aussagt, daß bei Kettenassoziation $\bar{\tau}$ durch den Faktor $A = 2f - 1$ gegenüber der Relaxationszeit des nichtassoziierten Moleküls erhöht ist. τ_1 kennt man aus Messungen in sehr verdünnter Lösung, aus $\bar{\tau}$ kann also die mittlere Zähligkeit f bestimmt werden.

Dieser Tatsache kommt bei zahlreichen Flüssigkeiten, für die schwache Assoziation vermutet werden kann, große Bedeutung zu[16]. Ist der Verlauf von f mit der Konzentration so, daß er mit der Konzentration bis zur reinen Flüssigkeit verlangsamend ansteigt, so spiegelt sich dieses Verhalten direkt im Verlauf von $\bar{\tau}$ wider.

In dem allgemeinen Fall, daß die μ^2_m verschieden und ungleich μ^2 sind, hängt

$$\bar{\tau} = \sum m A_m \mu_m^2 \tau_m \Big/ \sum m A_m \mu_m^2$$

von der Verteilung der μ_m ab, die mit $m A_m \mu^2_m$ (Anteil der verschiedene Komplexe am Gesamtmoment) als Gewichte bei der Mittelbildung $\bar{\tau}$ eingehen. Ist z. B. $\mu_m^2 = m\mu_1^2$ (oder $\mu_{A_m}^2 = m^2 \mu_1^2$), was den Extremfall polarer Assoziation mit Addition der Einzelmomente bedeutet ($\rightarrow \rightarrow \rightarrow \ldots$), und nimmt man wieder $\tau_m = m\tau_1$ an, so wird

$$\bar{\tau} = \tau_1 \sum m^3 A_m \Big/ \sum m^2 A_m .$$

Setzen wir dabei wieder Kettenassoziation voraus,

$$A_m = A_1^m / K_{m(m-1)}^{m-1} ,$$

so läßt sich aus einer genaueren Betrachtung der Ausdrücke

$$A = \sum m^3 A_m \Big/ \sum m^2 A_m \quad \text{und} \quad f = \sum m A_m \Big/ \sum A_m$$

die Beziehung $A = 3f - 1 - f/(2f - 1)$ ableiten.

[15] Dieselbe Beziehung gilt für die Relaxationszeit eines assoziierten Stoffes, der in polarer Flüssigkeit oder Mischung gelöst ist und mit dem Lösungsmittel keine Komplexe bildet; die nachfolgenden Betrachtungen betreffen auch diesen Fall.

[16] E. Fischer, Z. Naturforschg. **5a**, 628 [1950].

f	1,5	2	3	4	5
1. $A = 2f - 1$ $\mu_m^2 = \mu_1^2$	2	3	5	7	9
2. $A = 3f - 1 - f/(2f-1)$ $\mu_m^2 = m\,\mu_1^2$	2,75	4,33	7,4	10,43	13,44

Tab. 1. Fehler A, durch den die Relaxationszeiten infolge Assoziation vergrößert werden, in Abhängigkeit von mittlerer Zähligkeit f.

Tab. 1 vergleicht den in der Relaxationszeit $\bar{\tau} = A\tau_1$ zum Ausdruck kommenden Assoziationsfaktor A für die beiden betrachteten Fälle

$$1.\quad \mu_m^2 = \mu_1^2 = \mu^2 \qquad 2.\quad \mu_m^2 = m\,\mu_1^2$$

in Abhängigkeit von der mittleren Zähligkeit f.

Bei den meisten assoziierenden Flüssigkeiten findet mehr oder weniger Vergrößerung des mittleren Momentes (μ^2) gegen das Moment des Einzelmoleküls (μ_1^2) statt, wenn man in Lösung zu höheren Konzentrationen geht (Ausnahmen sind z. B. die organischen Säuren). Das weist darauf hin, daß auch die einzelnen μ^2_m im allgemeinen gegen μ_1^2 vergrößert sind. (Zuweilen läßt ein schwaches Minimum von μ^2 bei kleinen Konzentrationen vermuten, daß für $m = 2$ eine gewisse Verkleinerung auftritt.) Trifft die Voraussetzung nach Aussage der Momentmessungen zu, so wird zur Bestimmung von f aus dem gemessenen Assoziationsfaktor A ($\bar{\tau} = A\tau_1$) also eine Beziehung zwischen A und f zu benutzen sein, die zwischen dem Fall 1 und dem Extremfall 2 liegt. Die zutreffende Abhängigkeit wird aber näher an Fall 1 liegen. Denn die extreme Voraussetzung $\mu^2_m = m\mu_1^2$ liefert für das mittlere Moment bei Kettenassoziation

$$\mu^2 = \sum m^2 A_m \mu_1^2 \Big/ \sum m\,A_m = (2f - 1)\,\mu_1^2;$$

die wirklichen Erhöhungen von μ^2 gegen μ_1^2 erreichen aber niemals diesen Faktor. Für Phenol bei 30° C erhalten Mecke und Mitarbeiter[5] durch Extrapolation der Ultrarotmessungen eine mittlere Zähligkeit von etwa 4,5, d. h. $2f - 1 = 8$, während $\mu^2/\mu_1^2 = 2{,}4$ ist; Methyl- und Äthylalkohol bei 25° C, für welche die Zähligkeit mit $f = 5$ [17] nicht zu hoch angenommen sein dürfte, erreichen nur unwesentlich höhere Werte $\mu^2/\mu_1^2 = 2{,}9$ und 2,8, die ebenfalls weit hinter $2f - 1 \approx 9$ zurückbleiben. Man wird also $A = 2f - 1$ als gute erste Näherung zur Bestimmung von f aus A benutzen können. In dem Verhältnis, in welchem dann μ^2/μ_1^2 zu $2f - 1$ steht, wird man dann zwischen den Beziehungen 1 und 2 interpolieren können und damit die Bestimmung von f verbessern. Sofern μ^2 und $\mu_m^2 > \mu_1^2$ ist, läßt sich also f aus $\bar{\tau}$ unter den gegebenen Voraussetzungen genügend genau auswerten ohne Zuhilfenahme eines Modells[18] über die Verteilung der μ_m^2, das auch nicht ganz eindeutig aus den Momentmessungen abzuleiten wäre. Im Falle von Assoziation mit $\mu_m^2 < \mu_1^2$ dürfte i. allg. ein Extremfall durch $\mu_m^2 = \mu_1^2/m$ gekennzeichnet sein, er führt bei Kettenassoziation und Annahme von $\tau_m = m\tau_1$ zu

$$\mu^2 = \mu_1^2 \sum A_m \Big/ \sum m\,A_m = \mu_1^2/f \quad \text{und} \quad \bar{\tau} = f\tau_1.$$

(Der noch extremere Fall

$$\mu_m^2 = 0\,(m \geq 2) \text{ mit } \mu^2 = A_1\mu_1^2 \Big/ \sum m\,A_m \text{ und } \bar{\tau} = \tau_1$$

wird selbst bei den organischen Säuren nicht realisiert.) In einer Reihe von Stoffen scheint der Fall $\mu_m^2 = \mu_1^2/m$ für $m = 2$ angenähert zu sein, während bei höherem m Momentvergrößerung eintritt. Der Andeutung eines Minimums in der Kurve μ^2/Konzentration bei kleinen Konzentrationen entspricht dann zunächst ein langsamerer Anstieg von $\bar{\tau}$ mit $A = f$, $\bar{\tau} = A\tau_1$, der dann in einen stärkeren mit $A \approx 2f - 1$ übergeht[19].

Bei den diskutierten Auswertungen von f aus $\bar{\tau}$ wurde $\tau_m = m\tau_1$ vorausgesetzt, d. h. daß die Relaxationszeiten den Volumina der Partikeln proportional sind[20]. Das wird nur in einem Teil der Fälle zutreffen. Bei Vorhandensein drehbarer polarer Gruppen haben diese einen Einfluß auf die Größe der Relaxationszeit. Ihre Beweglichkeit kann bei Komplexen verschiedener Zähligkeit unterschiedlich oder von verschiedenem Einfluß auf τ_m sein, z. B. bei niederer Zähligkeit gering und bei höherer Zähligkeit (höherer Konzentration der Lösung) größer, so daß bei großen Komplexen die Drehungen der Partikel als Ganzes (oder um eine bestimmte Achse) zurücktreten gegenüber Drehungen von Gruppen oder Teilen des Komplexes. So dürfte der Abfall von $\bar{\tau}$ bei Alkohol in CCl_4 bei höheren Konzentrationen nach Überschreiten eines Maximums[14] zu erklären sein.

[17] A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 255 [1948].

[18] s. R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949].

[19] Über Phenol als Beispiel dafür wird in einer nachfolgenden Mitteilung experimenteller Ergebnisse berichtet.

[20] Außerdem ist beim Vergleich der Relaxationszeiten von Lösungen verschiedener Konzentration stets der Unterschied der Viskosität zu berücksichtigen.

welcher in abgeschwächter Form auch bei Phenol in CCl_4 beobachtet wird. (Man könnte dies Verhalten auch durch eine Abnahme der Lebensdauer der Komplexe bei hoher Konzentration assoziierender Gruppen erklären, was in gewissem Sinne die Auflösung des Begriffes von definierten Komplexen bedeuten würde.) Ist die Zähligkeit aus anderen Messungen gut bekannt (z. B. bei Phenol aus UR-Untersuchungen von Mecke[5]) und auch auf hohe Konzentrationen bis zur reinen Flüssigkeit zuverlässig zu extrapolieren, so liefert die Relaxationsuntersuchung eine Prüfung der Voraussetzung $\tau_m = m\tau_1$ und damit eine Aussage über die innere Dipolbeweglichkeit der Komplexe.

Im allgemeinen wird man noch weitergehend als mit der Bestimmung des mittleren $\bar{\tau}$ Aufschluß über die Verteilung der Relaxationszeiten erwarten durch eine vollständige Aufnahme des Dispersions- und Absorptionsverlaufs bei kürzeren Wellen. Schreiben wir Gl. (18) in der Form

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n_1^2)^2}{\varepsilon(2\varepsilon + n^2)(n_1^2 + 2)^2}(1 - g) = X - iY$$

$$= \frac{4\pi}{9kT}\left[\sum \frac{m A_m \mu_m^2}{1 + \omega^2 \tau_m^2} - i \sum \frac{m A_m \mu_m^2 \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2}\right],$$

so lassen sich durch Messung von $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω Realteil X und Imaginärteil Y der linken Seite und damit die entsprechenden Ausdrücke der rechten Seite bestimmen. Lägen die Relaxationszeiten genügend weit auseinander, $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \ll \cdots$, so würden sich getrennte Dispersionsstufen und Absorptionsmaxima ergeben, welche direkt die Anteile der Komplexe am Gesamtmoment ($m A_m \mu_m^2$) und die Relaxationszeiten der einzelnen Komplexe $\omega_m = 1/\tau_m$ anzeigen [s. Abb. 1]. [Der Verlauf für eine einzige Relaxationszeit, und zwar für die aus ε'' bei längeren Wellen ermittelte Relaxationszeit $\bar{\tau}$ ist gestrichelt mit eingezeichnet. Die Assoziation zeigt sich im Langwellengebiet dadurch an, daß der (an der Stelle $\hat{\ }$) gemessene ε''-Wert dem Kurvenverlauf (– – –) für $\bar{\tau} = 1/\bar{\omega}$ entspricht und nicht einer zur Relaxationszeit der Einermoleküle $\tau_1 = 1/\omega_1$ gehörenden ($\varepsilon', \varepsilon''$)-Kurve gleicher Form im Frequenzgebiet ω_1.] Nun ist die Breite der einzelnen Dispersionsstufe bzw. Absorptionskurve auf der Frequenzskala reichlich eine Zehnerpotenz. Die Relaxationszeiten von Einer-, Zwei- und Mehrfach-Molekülen variieren ebenfalls etwa um eine Größenordnung. Die Dispersions- und Absorptionskurve wird dann als Ganzes gegenüber derjenigen für eine einzige Relaxationszeit

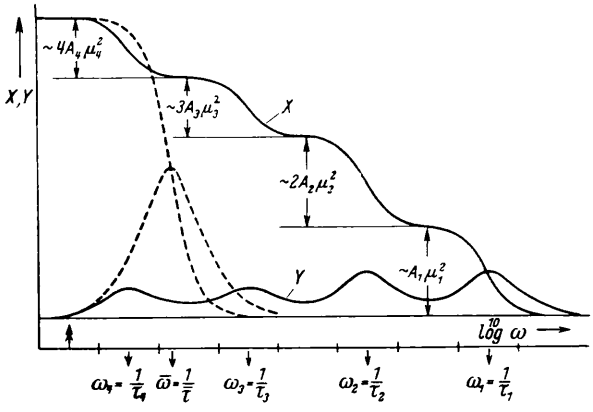


Abb. 1. Getrennte Dispersionsstufen und Absorptionsmaxima. (Abstand zweier Abszissen-Teilstriche bedeutet eine Zehnerpotenz in ω.) Zugehörige Kurve (– – –) für die mittlere Langwellen-Relaxationszeit $\bar{\tau}$.

nur verbreitert oder leicht gewellt. Es hängt von den einzelnen Beispielen ab, wieweit eine Analyse des Gesamtverlaufs Aussagen über Einzelrelaxationszeiten und ihre Gewichte ($m A_m \mu_m^2$) ermöglichen. Es liegen hier im wesentlichen dieselben Verhältnisse vor wie beim Zusammenwirken mehrerer größenordnungsmäßig wenig verschiedener Relaxationszeiten eines einzelnen Moleküls, wofür schon früher erstmalig der Einfluß auf die Form der Kurven gemessen und quantitativ diskutiert wurde[11]. Es ist die Aufgabe einer Kurz- bzw. Mikrowellen-Spektroskopie polarer Flüssigkeiten, in dieser Weise die Assoziation in Lösungen und Flüssigkeitsgemischen quantitativ zu untersuchen.

Über die differentielle Thermokraft dünner Metallschichten

Von E. JUSTI, M. KOHLER und G. LAUTZ

Aus den Instituten für technische und theoretische Physik
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **6a**, 456—459 [1951]; eingegangen am 12. Juli 1951)

Der Einfluß der mittleren freien Weglänge der Elektronen auf die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Widerstandsänderung und auf den Wechselstromwiderstand dünner Drähte und Schichten ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen gewesen. Auf Grund theoretischer Überlegungen ist auch bei der differentiellen Thermokraft eine Abnahme mit kleiner werdender Schichtdicke zu erwarten. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Effekt an dünnen Aufdampfschichten von spektroskopisch reinem Wismut (99,995%) experimentell nachgewiesen. Dabei ergibt sich eine Abnahme auf 14% des Wertes am kompakten Material bei etwa 100 Å Schichtdicke. Die gefundene Dickenabhängigkeit kann durch einen Einfluß der mittleren freien Weglänge der Elektronen, durch eine Vergrößerung der scheinbaren Elektronenmasse infolge einer Veränderung der Fermi-Energie bei dünnen Schichten, durch das Einwirken von Oberflächenzuständen und durch Inhomogenitäten in den Oberflächenschichten gedeutet werden.

Die elektrischen Eigenschaften dünner Metallfilme zeigen beträchtliche Anomalien, wenn die Schichtdicke d in die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen gerät. Das ist bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit seit langem bekannt. In jüngerer Zeit wurde dieser Weglängeneffekt auch bei der magnetischen Widerstandsänderung dünner Metallschichten[1] und beim anomalen Skin-Effekt[2] näher untersucht. In Ergänzung zu diesen Arbeiten haben wir die experimentelle und theoretische Untersuchung des Weglängeneffektes auf die differentielle Thermokraft ausgedehnt. Die von uns begonnenen Rechnungen ergeben, daß eine energieunabhängige Weglänge λ der Elektronen keine Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft bedingt[3]. Das erscheint plausibel, da die Thermokraft im wesentlichen einem Ausdruck der Form

$$\frac{1}{\zeta}\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log v}\right)_\zeta$$

proportional ist, wo ζ die Fermi-Energie, und v die Elektronengeschwindigkeit bedeuten. Eine Änderung der Fermi-Energie tritt bei reinem Weglängeneffekt nicht auf.

Demgegenüber darf man bei einer Abhängigkeit der Weglänge von der Energie der Elektronen auch einen Schichtdicken-Effekt bei der differentiellen Thermokraft erwarten. Setzt man etwa

$$\lambda = C\,v^n \qquad (n>0),$$

so werden mit abnehmender Schichtdicke die großen Weglängen der schnellen Elektronen zunächst beeinflußt. Die Zahl der Streuprozesse mit der Oberfläche nimmt relativ zu der im Innern des Materials zu. Im Grenzfall sehr kleiner Schichtdicken werden alle Elektronen an der Oberfläche gestreut, und die Schichtdicke übernimmt die Rolle der freien Weglänge. Dann wird der zweite Summand in dem Klammerausdruck für die differentielle Thermokraft Null. Im Zwischengebiet darf man irgendeinen Wert zwischen dem des kompakten Materials und dem der extrem dünnen Schicht erwarten. Aus diesem Grunde wird man vermuten, daß die Thermokraft mit der Schichtdicke im allgemeinen abnimmt.

Die vorstehenden Überlegungen gaben Anlaß zu Thermokraftmessungen an dünnen Wismutschichten, über die im folgenden berichtet werden soll.

1. Die Herstellung der Schichten

Auf Glasplatten, die mit Natronlauge und Kaliumpermanganatlösung sorgfältigst gereinigt und dann ausgeheizt worden waren, wurden gemäß Abb. 1 mit einer geeignet zurechtgeschnittenen Glimmerblende Silberelektroden aufgedampft. Als Ausgangssubstanz für die Wismutschichten diente spektroskopisch reines Material der Firma Johnson, Matthey & Co., London, mit einem Reinheitsgrad von 99,995%. Das Aufdampfen selbst erfolgte aus Wolframschiffchen bei schwacher Rotglut. Mit Hilfe einer zweiten Blende wurden die Wismutschichten dann so über die Silberelektroden gedampft (Abb. 1), daß

[1] A. van Itterbeck u. A. De Bock, Ann. Physique **20**, 636 [1945].

[2] G. E. H. Reuter u. E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **195**, 336 [1948].

[3] G. Lautz, im Erscheinen.

A und B bei einer Widerstandsmessung als Stromzuführungen und C und D als Potentialsonden dienen konnten. Für die Thermokraftmessung brachten wir bei C und D Kupfer-Konstantan-Thermoelemente an, von denen der Kupferdraht jeweils als Potentialdraht mitbenutzt wurde.

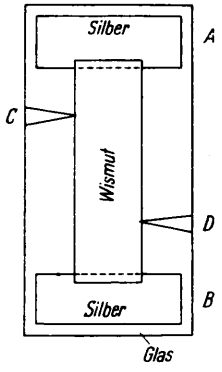


Abb. 1. Anordnung der Wismutschichten und Silberelektroden auf dem Glasträger.

Durch die Silberelektroden war die Kontaktierung der Wismutschicht mit den Zuleitungsdrähten und Thermoelementen erheblich erleichtert. Als Lot erwies sich eine Indiumlegierung mit einem Schmelzpunkt von etwas über 100° C als sehr geeignet.

Um von vornherein auszuschließen, daß die Meßergebnisse durch Verunreinigungen, die aus dem Schiffchenmaterial stammen, verfälscht wurden, haben wir Wismutschichten hergestellt, die aus Nickelschiffchen verdampft wurden. Trotz der guten Legierungsbildung im Zweiphasensystem Bi—Ni konnte ein Einfluß von Nickelatomen in dickeren Aufdampfschichten, die noch keinen Weglängeneffekt zeigen, auf die Thermokraftmessungen außerhalb der Fehlergrenze von 1 bis 2% nicht festgestellt werden. Damit dürfte eine Verunreinigung der Wismutschichten mit Wolfram bei den niedrigen Aufdampftemperaturen das Meßergebnis erst recht nicht beeinflussen.

2. Die Behandlung und Montierung der Schichten

Zur Verhinderung einer oberflächlichen Oxydation und einer stärkeren Einlagerung von Gasmolekülen wurden die Glasträger mit den Schichten im Vakuum aufbewahrt. In Parallelversuchen hatte sich nämlich gezeigt, daß die differentielle Thermokraft der Wismutschichten gegen Kupfer je nach Schichtdicke um 10 bis 25% abnimmt, wenn die Proben 24 Stdn. an Luft gelegen haben. Dabei ist der Einfluß auf die dünneren Schichten naturgemäß größer als auf die kompakteren.

Vor der Messung haben wir jede Probe 2 Stdn. bei 100° C im Hochvakuum getempert. Zur Bestimmung der Thermokraft waren die Glasplatten im Vakuum zwischen zwei Kupferklötzen eingekittet, die durch Thermostaten konstant auf verschiedener Temperatur gehalten werden konnten und so ein Temperaturgefälle in dem Träger erzeugten. Da die Wärmeleitung der Schicht klein gegenüber der des Glasträgers bleibt, ist das Temperaturgefälle fast ausschließlich durch letzteren bestimmt. Aus diesem Grunde haben wir die Elektrode C und D als Spitzen ausgebildet und die Thermoelemente zur Temperaturmessung unmittelbar am Schichtrande angebracht. Dadurch ist gewährleistet, daß die im Temperaturgefälle gemessene Spannungsdifferenz auch wirklich der zwischen C und D gemessenen Temperaturdifferenz zuzuordnen ist. Alle Spannungen wurden mit dem fünfstufigen thermokraftfreien Dießelhorstkompensator gemessen.

3. Schichtdickenbestimmung und Meßergebnisse

Größere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Bestimmung der Schichtdicke. Als quantitatives Maß kann in erster Näherung der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden C und D dienen, da deren Abstand und die Breite der Schicht bei allen Proben konstant gehalten wurden. So haben wir auch in der Abb. 2 die differentielle Thermospannung gegen Kupfer als Funktion dieses Widerstandes dargestellt. Es ergibt sich eine starke Abnahme der differentiellen Thermokraft, die bei den dünnsten Proben nur noch 14% des Wertes am kompakten Material erreicht.

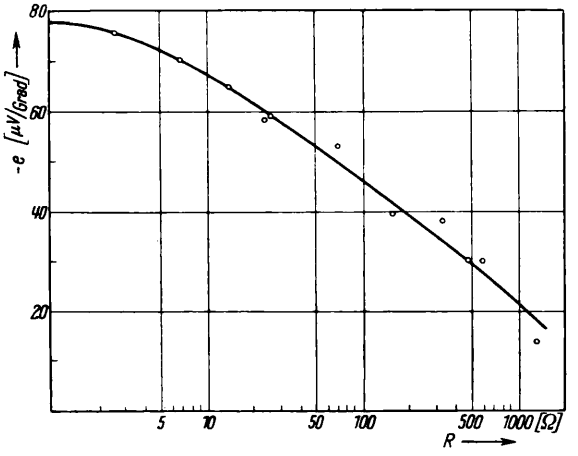


Abb. 2. Die differentielle Thermokraft von dünnen Bi-Schichten gegen Kupfer als Funktion ihres elektrischen Widerstandes bei konstanter Schichtlänge und -breite.

Die größere Streuung der Meßpunkte bei den dünneren Schichten ist darauf zurückzuführen, daß einzelne Wismutkristallite bei verschiedener Orientierung gegeneinander Thermokräfte zeigen. Diese heben sich im polykristallinen Material im Mittel auf, während bei den geringeren Schichtdicken diese Mittelung mehr und mehr unvollständig wird und da-

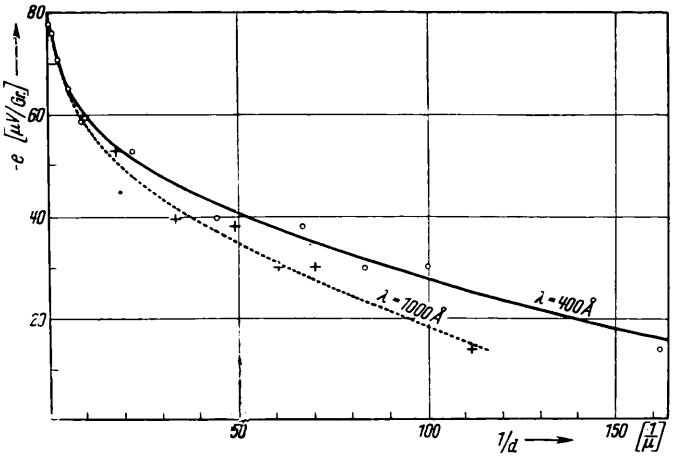


Abb. 3. Die differentielle Thermokraft von dünnen Wismutschichten gegen Kupfer in Abhängigkeit von der reziproken Schichtdicke.

durch die von Probe zu Probe wechselnde Kristallorientierung die Meßergebnisse verändert.

Um aus den gemessenen Widerstandswerten die reziproke Schichtdicke zu ermitteln, kann man theoretische Berechnungen von Fuchs[4] benutzen, der den Weglängeneffekt auf den elektrischen Widerstand dünner Metallfilme exakt berücksichtigt. Unter der Annahme der vollen Gültigkeit dieser Theorie lassen sich dann die Schichtdicken für einen bestimmten Wert der mittleren freien Weglänge errechnen. Nach Fuchs gilt:

$$\frac{\varrho_\infty}{\varrho} = 1 + \frac{3}{4}\left[\frac{d}{\lambda} - \frac{1}{12}\left(\frac{d}{\lambda}\right)^3\right]\left(-Ei\left(-\frac{d}{\lambda}\right)\right) - \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}$$
$$(1 - e^{-d/\lambda}) - \left[\frac{5}{8} + \frac{1}{16}\frac{d}{\lambda} - \frac{1}{16}\left(\frac{d}{\lambda}\right)^2\right] e^{-d/\lambda} \equiv f\left(\frac{d}{\lambda}\right).$$

Dabei sind ϱ_∞ der spezifische elektrische Widerstand des kompakten Materials und $Ei\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$ der Integrallogarithmus

$$Ei\left(-\frac{d}{\lambda}\right) = \int_{\infty}^{d/\lambda} \frac{e^{x}}{x}\,dx.$$

Damit folgt:

$$R = \frac{l\varrho}{bd} = \frac{l\varrho_\infty}{bd}\,\frac{1}{f\left(\frac{d}{\lambda}\right)} \qquad (b = \text{Breite},\ l = \text{Länge})$$

oder

$$\frac{1}{d} = \frac{Rb}{l\varrho_\infty}\, f\left(\frac{d}{\lambda}\right).$$

[4] K. Fuchs, Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 100 [1938].

Aus dieser Beziehung ist d für verschiedene λ numerisch berechenbar. In der Abb. 3 haben wir die gemessenen Thermokräfte unter der Annahme von $\lambda = 400$ Å und $\lambda = 1000$ Å über den nach obigen Formeln bestimmten $1/d$-Werten aufgetragen. Diese Weglängen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Metallen, obschon einige Experimente von Eucken und Mitarb.[5] auf wesentlich höhere λ-Werte (11 μ!) führten. Da man außerdem die Widerstandsvermehrung an dünnen Schichten nicht allein auf den Weglängeneffekt zurückführen kann, erhält die Darstellung der differentiellen Thermokraft als Funktion der reziproken Schichtdicke nur einen qualitativen Charakter.

Für große Dicken konnte das d auch durch Wägung der Wismutschicht ermittelt werden. Hier ergab sich eine Übereinstimmung mit den aus den Widerstandswerten ermittelten Größen. Bei den dünneren Schichten ($< 0{,}5\,\mu$) hingegen versagte diese Methode. Aus diesem Grunde ist der Beginn des Einflusses der Schichtdicke auf die Thermokraft ziemlich genau festlegbar. So macht sich hier ein Effekt von 2% erst bei 1 μ bemerkbar, während bei 0,1 μ schon 25% Abweichung vom kompakten Material resultieren.

In die gleiche Größenordnung für den Beginn des Schichtdickeneffektes kommt man mit der magnetischen Widerstandsänderung, die z. B. bei 0,1 μ dicken Proben bei Zimmertemperatur und 25000 Gauß nur 6% gegenüber etwa 125% beim kompakten Material beträgt. Zur Erklärung dieser Abweichung würde eine Vergrößerung des Widerstandes um den Faktor 5 ausreichen, der seinerseits aber auf eine Weglänge von 1 μ führen würde[4].

4. Diskussion der Ergebnisse

Zur Deutung dieser Ergebnisse kann man gerade beim Wismut verschiedene Wege vorschlagen. Will man den ganzen Effekt auf die mittlere freie Weglänge zurückführen, so muß man für diese wenigstens den unwahrscheinlich hohen Wert von 10000 Å annehmen. Von Experimenten an reinstem Mylius-Gold weiß man aber, daß der Weglängeneffekt zur Deutung der Widerstandsvermehrung an dünnen Proben um den Faktor 3 bis 5 nicht ausreicht. Hier können Oberflächeneinflüsse entscheidend mitwirken[6]. Ließen wir eine ähnliche Diskrepanz auch für die Thermo-

[5] A. Eucken u. F. Förster, Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1**, 43, 129 [1934].

[6] E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Abh. Braunschw. Wiss. Ges. **3**, 34 [1951].

kraft des Wismut zu, würde sich ein Wert von 3000 bis 2000 Å ergeben.

Weitere Komplikationen treten durch die Eigenart des Leitungsmechanismus im festen Wismut auf. Bekanntlich ist die Elektronenleitung durch die sehr schwache Überlappung einer voll besetzten und einer leeren Brillouin-Zone möglich. Diese Überschneidung beträgt etwa 10^{-3} eVolt. Dadurch liegt die Fermi-Energie in der Nähe zweier Bandränder, und es ergibt sich eine sehr kleine scheinbare Elektronenmasse von 0,01 m_0 ($m_0 = 9{,}03 \cdot 10^{-28}$ g). Das als Freiheitszahl definierte Verhältnis

$$f = \frac{m_0}{m}$$

erreicht den großen Wert von annähernd 100. Wie wir an anderer Stelle schon angedeutet haben, ist es vielleicht zweckmäßiger, bei diesen dünnen Schichten den Gitteraufbau in einer Dimension exakt zu berücksichtigen[6]. Dann dürfte man die Metallfilme bei der Berechnung ihrer thermischen und elektrischen Eigenschaften nur noch in zwei Dimensionen als Quasikontinuum betrachten. Unter diesen Annahmen erhält man in erster Näherung eine Veränderung der Fermi-Energie um $1\,^0/_{00}$, wenn die Schichtdicke etwa 1000 Å wird. Das würde aber bei einer Bandüberlappung von nur 10^{-3} eVolt eine Änderung der scheinbaren Masse und der effektiven Elektronenzahl um wenigstens 100% bedingen. Da in die Formeln meist m/λ eingeht, ließe sich eine Vergrößerung der scheinbaren Masse formal auch durch eine Verkleinerung der mittleren freien Weglänge bei konstant gehaltenem m erfassen. Man darf also folgern, daß die λ-Werte beim Wismut nicht eindeutig aus den Experimenten ablesbar sind, sondern auch Änderungen in der Bindung der Elektronen einen ähnlichen Effekt bewirken können.

Schließlich haben wir bei allen Betrachtungen die Oberflächenzustände außer acht gelassen, die bei der Statistik der Elektronen für dünne Schichten mehr und mehr zu berücksichtigen sein werden. Auch diese können einen Schichtdickeneffekt bedingen, der nicht mit der freien Weglänge direkt zusammenhängt.

Erfahrungen mit Metallfolien als Hochvakuumdichtungen

Von Heinrich Hintenberger*

Aus dem Max-Planck-Institut, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 459—462 [1951]; eingegangen am 9. Juni 1951)

Es werden die Erfahrungen mit lösbaren und ausheizbaren, vakuumdichten Flanschverbindungen beschrieben, bei denen Metallbleche, insbesondere Aluminiumbleche, als Dichtungsfolien Verwendung finden. Form und Dimensionierung der Flansche und die Behandlung der Dichtungsfolien, die sich bei zuverlässigen Dichtungen in jahrelangem Betrieb bewährt haben, werden angegeben. Aluminiumbleche zwischen Messingflanschen können bis 280° C erhitzt werden, ohne undicht zu werden.

Lösbare, hochvakuumdichte Verbindungen, bei denen Blei, Zinn, Aluminium, Kupfer oder Silber zur Dichtung verwendet werden, sind mehrfach in der Literatur erwähnt und z. Tl. auch näher erläutert worden. So beschreiben Espe und Knoll[1] eine Flanschabdichtung mit Aluminium und Blei, Strong[2] verwendet Bleidrähte, Shoupp[3] Zinndrähte, Bush[4] Kupferringe und Paul[5] Silberfolien[6] zur Herstellung vakuumdichter Verbindungen. Besonders bei ausheizbaren Massenspektrometern wurden in den letzten Jahren zuweilen Metalldichtungen angewendet. Kingdon und Pollock[7] benutzen Bleidichtungen, Bleakney und Cumings[8] Aluminium-

* Z. Zt. als Gast am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern.

[1] W. Espe u. M. Knoll, „Werkstoffe der Hochvakuumtechnik", Berlin 1936, S. 322. M. Knoll, Z. techn. Physik **10**, 294 [1929].

[2] J. Strong, „Modern Laboratory practice", 15. Aufl. Blackie & son, London 1949, S. 128.

[3] Shoupp, Res. Report, Westinghouse Lab.; L. H. Martin u. R. D. Hill, „Vacuum Practice", Univ. Press, Melbourne 1947, S. 67.

[4] W. E. Bush in A. Gutherie u. R. K. Wakerling, „Vacuum Equipment and Techniques", McGraw-Hill Book Co., New York 1949, S. 161.

[5] W. Paul, Z. Physik **124**, 244 [1948].

[6] R. Jäckel, „Kleinste Drucke", Springer, Berlin 1950, S. 248.

[7] K. H. Kingdon u. H. C. Pollock, Physic. Rev. **57**, 1072 [1940].

kraft des Wismut zu, würde sich ein Wert von 3000 bis 2000 Å ergeben.

Weitere Komplikationen treten durch die Eigenart des Leitungsmechanismus im festen Wismut auf. Bekanntlich ist die Elektronenleitung durch die sehr schwache Überlappung einer voll besetzten und einer leeren Brillouin-Zone möglich. Diese Überschneidung beträgt etwa 10^{-3} eVolt. Dadurch liegt die Fermi-Energie in der Nähe zweier Bandränder, und es ergibt sich eine sehr kleine scheinbare Elektronenmasse von 0,01 m_0 ($m_0 = 9{,}03 \cdot 10^{-28}$ g). Das als Freiheitszahl definierte Verhältnis

$$f = \frac{m_0}{m}$$

erreicht den großen Wert von annähernd 100. Wie wir an anderer Stelle schon angedeutet haben, ist es vielleicht zweckmäßiger, bei diesen dünnen Schichten den Gitteraufbau in einer Dimension exakt zu berücksichtigen[6]. Dann dürfte man die Metallfilme bei der Berechnung ihrer thermischen und elektrischen Eigenschaften nur noch in zwei Dimensionen als Quasikontinuum betrachten. Unter diesen Annahmen erhält man in erster Näherung eine Veränderung der Fermi-Energie um $1\,‰$, wenn die Schichtdicke etwa 1000 Å wird. Das würde aber bei einer Bandüberlappung von nur 10^{-3} eVolt eine Änderung der scheinbaren Masse und der effektiven Elektronenzahl um wenigstens 100% bedingen. Da in die Formeln meist m/λ eingeht, ließe sich eine Vergrößerung der scheinbaren Masse formal auch durch eine Verkleinerung der mittleren freien Weglänge bei konstant gehaltenem m erfassen. Man darf also folgern, daß die λ-Werte beim Wismut nicht eindeutig aus den Experimenten ablesbar sind, sondern auch Änderungen in der Bindung der Elektronen einen ähnlichen Effekt bewirken können.

Schließlich haben wir bei allen Betrachtungen die Oberflächenzustände außer acht gelassen, die bei der Statistik der Elektronen für dünne Schichten mehr und mehr zu berücksichtigen sein werden. Auch diese können einen Schichtdickeneffekt bedingen, der nicht mit der freien Weglänge direkt zusammenhängt.

Erfahrungen mit Metallfolien als Hochvakuumdichtungen

Von Heinrich Hintenberger*

Aus dem Max-Planck-Institut, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 459—462 [1951]; eingegangen am 9. Juni 1951)

Es werden die Erfahrungen mit lösbaren und ausheizbaren, vakuumdichten Flanschverbindungen beschrieben, bei denen Metallbleche, insbesondere Aluminiumbleche, als Dichtungsfolien Verwendung finden. Form und Dimensionierung der Flansche und die Behandlung der Dichtungsfolien, die sich bei zuverlässigen Dichtungen in jahrelangem Betrieb bewährt haben, werden angegeben. Aluminiumbleche zwischen Messingflanschen können bis 280° C erhitzt werden, ohne undicht zu werden.

Lösbare, hochvakuumdichte Verbindungen, bei denen Blei, Zinn, Aluminium, Kupfer oder Silber zur Dichtung verwendet werden, sind mehrfach in der Literatur erwähnt und z. Tl. auch näher erläutert worden. So beschreiben Espe und Knoll[1] eine Flanschabdichtung mit Aluminium und Blei, Strong[2] verwendet Bleidrähte, Shoupp[3] Zinndrähte, Bush[4] Kupferringe und Paul[5] Silberfolien[6] zur Herstellung vakuumdichter Verbindungen. Besonders bei ausheizbaren Massenspektrometern wurden in den letzten Jahren zuweilen Metalldichtungen angewendet. Kingdon und Pollock[7] benutzen Bleidichtungen, Bleakney und Cumings[8] Aluminium-

* Z. Zt. als Gast am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern.

[1] W. Espe u. M. Knoll, „Werkstoffe der Hochvakuumtechnik", Berlin 1936, S. 322. M. Knoll, Z. techn. Physik **10**, 294 [1929].

[2] J. Strong, „Modern Laboratory practice", 15. Aufl. Blackie & son, London 1949, S. 128.

[3] Shoupp, Res. Report, Westinghouse Lab.; L. H. Martin u. R. D. Hill, „Vacuum Practice", Univ. Press, Melbourne 1947, S. 67.

[4] W. E. Bush in A. Gutherie u. R. K. Wakerling, „Vacuum Equipment and Techniques", McGraw-Hill Book Co., New York 1949, S. 161.

[5] W. Paul, Z. Physik **124**, 244 [1948].

[6] R. Jäckel, „Kleinste Drucke", Springer, Berlin 1950, S. 248.

[7] K. H. Kingdon u. H. C. Pollock, Physic. Rev. **57**, 1072 [1940].

und Kupferdichtungen, Paul[5] und Becker, Dörnenburg und Walcher[9] Silberdichtungen und Baldock und Sites[10] Aluminiumdichtungen bei ihren Instrumenten. Eine größere Verbreitung haben diese Dichtungen aber trotz der Vorteile, die sie in vielen Fällen bieten, bisher nicht gefunden.

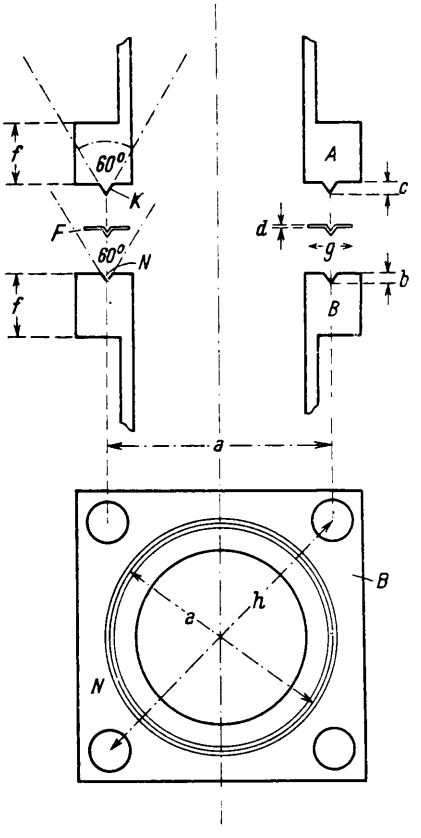


Abb. 1. Flansche mit Keil und Nut, zwischen welchen die Dichtungsfolie F gepreßt wird.

Ausgehend von den von Paul benutzten Silberdichtungen haben wir in den Jahren 1943 und 1944 eine Reihe von Versuchen mit Metalldichtungen unternommen, die das zuverlässige Funktionieren der Silberdichtungen bestätigt haben. Da aber die Dichtungsfolien nur einmal benutzt werden können, und die dauernde Verwendung von Silber im Laboratorium zu teuer kommt, sind wir bald zu andern Dichtungsmaterialien übergegangen, von denen sich besonders Aluminium bestens bewährt hat. Seit etwa

Durchmesser der Dichtungsnut a	Nuttiefe b	Keilhöhe c	Flanschdicke f	Zahl der Schrauben	Gewindedurchmesser ϕ
15	0,5	0,8	9—10	2—4	5
25	1,0	1,3	10	4	6
35	1,0	1,3	13	4	6
50	1,0	1,3	13	4	8
65	1,0	1,3	14	4	8
80	1,0	1,3	14	6—8	8
100	1,0	1,3	14	6—8	8
120	1,0	1,3	14	6—8	8

Tab. 1. Abmessungen der benutzten Flansche in mm.

5 Jahren haben wir Aluminiumdichtungen zu verschiedenen Zwecken, besonders an einem Massenspektrometer, in ständiger Verwendung und damit sehr gute Erfahrungen gemacht.

Für das sichere Funktionieren dieser Dichtungen sind einige Kleinigkeiten von Bedeutung, die nach unserem Wissen in der Literatur bisher nicht erwähnt wurden. Vielleicht ist dies der Grund, weshalb Metalldichtungen bisher keine größere Verwendung fanden.

Wir haben im Prinzip die schon von Paul[5] bei Silberdichtungen verwendeten Flanschformen benutzt, die in Abb. 1 dargestellt sind*. Ein ringförmiger Keil K, der auf der Dichtungsfläche des Flansches A sitzt, wird beim Zusammenschrauben der Flansche A und B in eine passende ringförmige Keilnut N gepreßt. Zwischen Keil und Nut liegt eine kreisringförmig ausgeschnittene Metallfolie F. Beim Zusammenschrauben der Flansche entsteht in der Nut ein genügender Druck, um das Folienmaterial zum Fließen zu bringen, wodurch die Abdichtung erfolgt.

Als Flanschmaterial wurde Messing, Monel oder Eisen verwendet. Die Abmessung der benutzten Flansche sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Bedeutung der dort verwendeten Bezeichnungen können aus Abb. 1 entnommen werden.

Da die Flanschen mit großem Druck zusammengepreßt werden und dadurch bei Verwendung von Messing bei oftmaligem Gebrauch Schrauben und Gewinde leiden, ist es zweckmäßig, nicht Schrauben mit Köpfen, sondern Gewindebolzen, die in dem einen Flansch ständig eingeschraubt bleiben, mit Muttern zu verwenden. Bis zu Dichtungsdurchmes-

[8] W. Bleakney u. C. T. Cumings, Physic. Rev. 57, 1072 [1940].

[9] E. W. Becker, F. Dörnenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik 2, 261 [1950].

[10] R. Baldock u. J. Sites, Physic. Rev. 81, 294 [1951].

* Herr Paul hat uns schon vor seiner Publikation auf die von ihm verwendeten Silberdichtungen aufmerksam gemacht, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

sern von 65 mm sind in der Regel 4 Gewindebolzen verwendet worden, bei größeren Durchmessern 6 oder 8. Flansch- und Schraubendicken sind in Tab. 1 für Messing angegeben, können also bei Verwendung von Monel oder Stahl entsprechend schwächer gewählt werden.

Die Dichtungsfolien wurden als Kreisringe (Ringbreite g = 1 cm) aus einer Blechtafel herausgeschnitten. Außer Silberfolien wurden auch noch Blei-, Aluminium- und Kupferbleche ausprobiert. Während mit Bleifolien nicht immer zuverlässige Dichtung erreicht werden konnte, hat sich Aluminiumblech in einer Stärke von 0,2, 0,3 und auch 0,4 mm sehr gut bewährt, und zwar besser als jedes andere Material. Auch frisch geglühte Kupferbleche (0,2 oder 0,3 mm) können verwendet werden, doch muß die Oxydschicht sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure weggeätzt werden[11].

In der ersten Zeit sind öfter Undichtigkeiten aufgetreten, für die sich folgende Ursachen ergeben haben:

1. Zerreißen der Folien.
2. Keil- und Ringnut griffen beim Zusammenschrauben nicht exakt ineinander, sondern waren aus irgendeinem Grunde etwas gegeneinander versetzt (z. B. wenn die Löcher für den durchgehenden Bolzen nicht weit genug gebohrt waren, kam es leicht zu solchen Versetzungen beim Zusammenschrauben).
3. Der Keil wurde nicht genügend tief in die Nut eingepreßt.
4. Durchbiegen der Flansche beim Zusammenschrauben.
5. Grobe Verletzungen des Keiles.

Alle diese Ursachen lassen sich mit ziemlicher Sicherheit vermeiden. Das Zerreißen der Folien kann verhindert werden, wenn die Schneide des Keiles nicht zu scharf gemacht wird, und wenn die Aufwölbung W der Folie F mit einer Hilfsvorrichtung (Abb. 2) bis zu etwa $^3/_4$ ihrer endgültigen Höhe vorgedrückt wird. Das Dichtungsblech wird dann in die Wölbung für die Dichtungsnut hineingezogen, ohne daß die Foliendicke dort allzu stark abnimmt. Man erkennt das an der Abnahme der Ringbreite g der Folie beim Drücken (vgl. g und g′ in Abb. 3). Mehrere konzentrische Dichtungsnuten gleichzeitig anzubringen (Abb. 3 γ), wie wir das anfangs aus Sicherheitsgründen versucht haben, erwies sich als schädlich, weil dadurch das Hineingleiten des Dichtungsbleches in die Nut behindert wird und die Folien leichter zerreißen.

[11] Es können auch Folien aus Gummi, Kunststoffen oder paraffingetränktem Papier verwendet werden, doch ist dann nicht eigens das angegebene Profil notwendig.

Das Vordrücken der Folie hat auch noch den Vorteil, daß die beiden Flansche vor dem Zusammenschrauben leicht in der richtigen Lage aufeinandergesetzt werden können, weil dann trotz der dazwischenliegenden Folie der Keil in die Nut richtig eingeführt werden kann. Dadurch fällt auch die zweite Ursache für das Auftreten von Undichtigkeiten weg. Für die Sicherheit der Dichtung ist es vorteilhaft, wenn die gegenseitige Lage der Flansche beim Zusammenschrauben nur durch das Ineinandergreifen von Nut und Keil bestimmt wird, ohne daß andere in der Flanschenebene liegende Kräfte hinzukommen, die

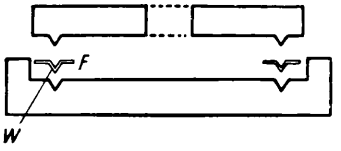


Abb. 2. Vordruckvorrichtung für die Dichtungsfolien.

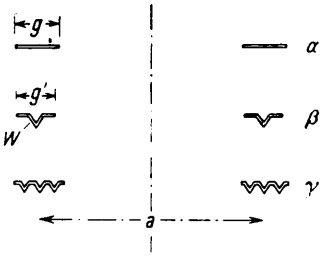


Abb. 3. Dichtungsfolien.

die gegenseitige Lage der Flansche beeinflussen können. Wenn durch besondere Maßnahmen die beiden Flansche gegeneinander geführt werden, um ihre gegenseitige Lage zu fixieren, sind die Dichtungen auf Abweichungen von den vorgeschriebenen Maßen wesentlich empfindlicher, als wenn ihre Lage nur durch Keil und Nut bestimmt wird.

Damit der Keil genügend tief in die Nut hineingepreßt werden kann, wurden die Keile stets um einige Zehntel mm höher gemacht als die Nut tief. Die in Tab. 1 angegebenen Flanschdicken reichen auch bei Messingflanschen aus, um ein schädliches Durchbiegen zu verhindern. Um Verletzungen des Keiles möglichst zu verhüten, haben wir anfangs die in Abb. 4 gezeigten Schutzprofile verwendet. Die Dichtungen sind aber insbesondere bei Verwendung von Aluminiumfolien viel unempfindlicher auf Verletzungen, als wir ursprünglich erwartet hatten, und wir benutzen seit langem fast nur die einfache Ausführungsform der Abb. 1. Es ist keineswegs eine spiegelglatte

Oberfläche zur Abdichtung erforderlich, eine leichte Rauhigkeit wirkt im Gegenteil sogar günstig. Kratzer sind, wenn sie nicht in radialer Richtung quer über den Keil laufen und die Schneide stark verletzen, meist ohne Bedeutung und können, auch wenn sie schädlich wirken, oft noch durch Aufrauhen der beschädigten Stelle mit Schmirgelpapier (Streichen parallel zum Keilrücken) wieder unschädlich gemacht werden. Wir haben Flansche mit Aluminiumdichtungen schon seit Jahren in Verwendung, die oft, zeitweise täglich, geöffnet und wieder zusammengeschraubt werden, ohne daß sie nachgearbeitet werden mußten.

Auch auf Abweichungen von den vorgeschriebenen Maßen sind die Dichtungen nicht übermäßig empfindlich. Wir hatten bei der Herstellung in der Werkstätte ursprünglich verlangt, daß der Durchmesser des Keilringes und der Nut auf 0,1 mm miteinander übereinstimmen müssen. Wir lassen jetzt Abweichungen von 0,3 mm zu, und es sind auch schon größere Differenzen vorgekommen, ohne daß dadurch Undichtigkeiten auftraten. Wenn die Flanschen unexakt gearbeitet sind oder an den Dichtungsstellen Verletzungen haben, ist es zweckmäßig, dickere Folien zu verwenden (0,4 mm).

Wenn die hier dargelegten Richtlinien beachtet werden, funktionieren die beschriebenen Metalldichtungen mindestens ebenso sicher und zuverlässig wie Gummidichtungen. Ihre Dichtigkeit ist aber größer und sie können ausgeheizt werden. So wurde in einer abgesperrten evakuierten Metall-Glas-Apparatur mit einem Volumen von etwa 2 *l*, an der außer einer Kupfer-Glas-Anschmelzung 1 Glashahn und 3 Flansche mit Aluminiumdichtungen vorhanden waren, das Vakuum mit einem Leuchtröhrchen durch 8 Monate hindurch beobachtet. Während in den ersten Tagen nach dem Abschließen der Apparatur das Vakuum so weit zurückging, daß durch die Entladung an der Glaswand Fluoreszenz und im Innern des Röhrchens ein weißlich-grünes Gasleuchten mit einem Dunkelraum von etwa 15 mm auftrat, das offenbar durch Dämpfe verursacht wurde, die von den nicht gut genug ausgeheizten Gefäßwänden herrührten, konnte in der

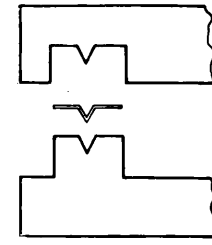


Abb. 4. Schnittprofil.

Folgezeit bis zu einer Dauer von 8 Monaten keine Änderung mehr im Entladungsbild beobachtet werden. Vor allem trat keine Spur von einer rötlichen Färbung der Entladung auf, die auf einen Lufteintritt hätte schließen lassen. Bei Verwendung von Gummidichtungen konnten wir diesen Grad der Dichtigkeit nie erreichen.

Versuche über die Temperaturbeständigkeit der Dichtungen haben ergeben, daß Aluminiumbleche zwischen Messingflanschen (Blechdicke 0,3 mm, Flanschabmessung a = 50 mm, h = 70 mm, f = 13 mm und Messingbolzen, siehe Abb. 1) zwischen 280° C und 320° C undicht zu werden beginnen.

NOTIZEN

Zum Wert der Renormalisationskonstanten

Von Walter E. Thirring
Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 6 a, 462—463 [1951]; eingeg. am 29. Juni 1951)

Es ist öfters die Frage gestellt worden, ob die in quantisierten Feldtheorien auftretenden divergenten Integrale nur von der Näherungsmethode herrühren oder ob auch eine strenge Theorie, d. h. eine Theorie, die höhere Potenzen der Feinstrukturkonstante nicht vernachlässigt, Unendlichkeiten in sich birgt. Dazu ist zunächst zu sagen, daß die strenge S-Matrix unitär ist und daher kein Element mit einem Absolutbetrag größer als 1 enthalten kann. Wenn Unendlichkeiten auftreten, dann können sie im ungünstigsten Falle dazu führen, daß unbestimmte Ausdrücke auftreten oder daß die Nenner der Übergangselemente unendlich werden und man als triviale Lösung für die S-Matrix die Einheitsmatrix erhält. Tatsächlich bilden manche Teile der S-Matrix eine geometrische Reihe und lassen sich geschlossen aufsummieren, wobei die Unendlichkeiten in den Nenner wandern. Physikalisch gesehen bedeutet dies für die Selbstladung etwa folgendes: Jede Ladung erzeugt virtuelle Elektronpaare, wobei sie die umgekehrt geladenen Partner der Paare anzieht, während sich die anderen in weiterer Entfernung aufhalten. Die angezogenen Teilchen bilden nun eine kompensierende Ladung, und da es deren unendlich viele gibt, wird die ursprüngliche Ladung überkompensiert, so daß wir jetzt eine unendliche Ladung umgekehrten Vorzeichens vor uns haben. In nächster Näherung erzeugt nun diese Ladung ihrerseits wieder Paare, so daß nun die Ladung nach unendlich auf der anderen Seite ausschlägt

Oberfläche zur Abdichtung erforderlich, eine leichte Rauhigkeit wirkt im Gegenteil sogar günstig. Kratzer sind, wenn sie nicht in radialer Richtung quer über den Keil laufen und die Schneide stark verletzen, meist ohne Bedeutung und können, auch wenn sie schädlich wirken, oft noch durch Aufrauhen der beschädigten Stelle mit Schmirgelpapier (Streichen parallel zum Keilrücken) wieder unschädlich gemacht werden. Wir haben Flansche mit Aluminiumdichtungen schon seit Jahren in Verwendung, die oft, zeitweise täglich, geöffnet und wieder zusammengeschraubt werden, ohne daß sie nachgearbeitet werden mußten.

Auch auf Abweichungen von den vorgeschriebenen Maßen sind die Dichtungen nicht übermäßig empfindlich. Wir hatten bei der Herstellung in der Werkstätte ursprünglich verlangt, daß der Durchmesser des Keilringes und der Nut auf 0,1 mm miteinander übereinstimmen müssen. Wir lassen jetzt Abweichungen von 0,3 mm zu, und es sind auch schon größere Differenzen vorgekommen, ohne daß dadurch Undichtigkeiten auftraten. Wenn die Flanschen unexakt gearbeitet sind oder an den Dichtungsstellen Verletzungen haben, ist es zweckmäßig, dickere Folien zu verwenden (0,4 mm).

Wenn die hier dargelegten Richtlinien beachtet werden, funktionieren die beschriebenen Metalldichtungen mindestens ebenso sicher und zuverlässig wie Gummidichtungen. Ihre Dichtigkeit ist aber größer und sie können ausgeheizt werden. So wurde in einer abgesperrten evakuierten Metall-Glas-Apparatur mit einem Volumen von etwa 2 *l*, an der außer einer Kupfer-Glas-Anschmelzung 1 Glashahn und 3 Flansche mit Aluminiumdichtungen vorhanden waren, das Vakuum mit einem Leuchtröhrchen durch 8 Monate hindurch beobachtet. Während in den ersten Tagen nach dem Abschließen der Apparatur das Vakuum so weit zurückging, daß durch die Entladung an der Glaswand Fluoreszenz und im Innern des Röhrchens ein weißlich-grünes Gasleuchten mit einem Dunkelraum von etwa 15 mm auftrat, das offenbar durch Dämpfe verursacht wurde, die von den nicht gut genug ausgeheizten Gefäßwänden herrührten, konnte in der

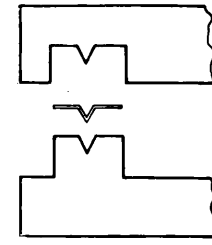


Abb. 4. Schnittprofil.

Folgezeit bis zu einer Dauer von 8 Monaten keine Änderung mehr im Entladungsbild beobachtet werden. Vor allem trat keine Spur von einer rötlichen Färbung der Entladung auf, die auf einen Lufteintritt hätte schließen lassen. Bei Verwendung von Gummidichtungen konnten wir diesen Grad der Dichtigkeit nie erreichen.

Versuche über die Temperaturbeständigkeit der Dichtungen haben ergeben, daß Aluminiumbleche zwischen Messingflanschen (Blechdicke 0,3 mm, Flanschabmessung a = 50 mm, h = 70 mm, f = 13 mm und Messingbolzen, siehe Abb. 1) zwischen 280° C und 320° C undicht zu werden beginnen.

NOTIZEN

Zum Wert der Renormalisationskonstanten

Von Walter E. Thirring
Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 6 a, 462—463 [1951]; eingeg. am 29. Juni 1951)

Es ist öfters die Frage gestellt worden, ob die in quantisierten Feldtheorien auftretenden divergenten Integrale nur von der Näherungsmethode herrühren oder ob auch eine strenge Theorie, d. h. eine Theorie, die höhere Potenzen der Feinstrukturkonstante nicht vernachlässigt, Unendlichkeiten in sich birgt. Dazu ist zunächst zu sagen, daß die strenge S-Matrix unitär ist und daher kein Element mit einem Absolutbetrag größer als 1 enthalten kann. Wenn Unendlichkeiten auftreten, dann können sie im ungünstigsten Falle dazu führen, daß unbestimmte Ausdrücke auftreten oder daß die Nenner der Übergangselemente unendlich werden und man als triviale Lösung für die S-Matrix die Einheitsmatrix erhält. Tatsächlich bilden manche Teile der S-Matrix eine geometrische Reihe und lassen sich geschlossen aufsummieren, wobei die Unendlichkeiten in den Nenner wandern. Physikalisch gesehen bedeutet dies für die Selbstladung etwa folgendes: Jede Ladung erzeugt virtuelle Elektronpaare, wobei sie die umgekehrt geladenen Partner der Paare anzieht, während sich die anderen in weiterer Entfernung aufhalten. Die angezogenen Teilchen bilden nun eine kompensierende Ladung, und da es deren unendlich viele gibt, wird die ursprüngliche Ladung überkompensiert, so daß wir jetzt eine unendliche Ladung umgekehrten Vorzeichens vor uns haben. In nächster Näherung erzeugt nun diese Ladung ihrerseits wieder Paare, so daß nun die Ladung nach unendlich auf der anderen Seite ausschlägt

und so weiter. Mathematisch sieht dies so aus:

$$e = e_0 (1 - A + A^2 - A^3 + \ldots) = \frac{e_0}{1 + A},$$

wobei A eine unendlich große Konstante ist. Sie läßt sich leicht in erster Näherung berechnen und führt dann bekanntlich auf ein divergentes Integral. Dies hat zur Folge, daß jede endliche Ladung ausgelöscht wird. Es ist nun die Frage, ob nicht durch die höheren Näherungen, also durch die Wechselwirkung der Paare mit dem Strahlungsfeld, die Ansammlung von unendlich vielen Paaren verhindert wird und sich so ein Gleichgewicht einspielt, ohne daß die Ladung ganz vernichtet wird. Um diese Frage zu beantworten, müßte man die entsprechenden Elemente der S-Matrix exakt ausrechnen, was noch niemand gelungen ist. Es soll hier nur kurz gezeigt werden, daß die üblichen Argumente, nach welchen die höheren Näherungen genau so divergieren wie die erste, nicht unbedingt richtig sind.

Den strengen Ausdruck für die Vakuumpolarisation erhält man nach der bekannten Dyson schen Vorschrift dadurch, daß man in dem irreduziblen Graph einen Eckpunkt durch den strengen Scheitelanteil und die Fortpflanzungsfunktion für die Elektronen S durch die strenge Funktion S' ersetzt. Für letztere erhält man im Impulsraum folgenden Ausdruck:

$$S'_{(p)} = \frac{S_{(p)}}{1 - S_{(p)} \Sigma_{(p)}}.$$

Σ ist der Beitrag von unzerlegbaren Selbstenergie-Graphen, über alle zerlegbaren Graphen ist bereits summiert. In Potenzen von α entwickelt, berechnen sich die ersten Terme von Σ zu

$$\sum{}^1_{(p)} = \frac{\alpha}{4\pi} S^{-1}_{(p)} \ln a$$

$$\sum{}^2_{(p)} = -\left(c \frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 S^{-1}_{(p)} (\ln a)^2$$

$$a = \frac{p^2 - m^2}{m^2}.$$

p ist der Energie-Impuls Vektor des Elektrons, c eine Konstante der Ordnung 1. Diese Formeln gelten nur für den Grenzfall $a \gg 1$.

Was Beiträge mit höheren Potenzen von α anlangt, so kann man allgemein zeigen, daß sie nicht stärker als eine Potenz von $\ln a$ anwachsen und daß das Glied mit der n-ten Potenz von α auch die n-te Potenz von $\ln a$ enthält. Den noch unbestimmten numerischen Koeffizienten für das allgemeine Glied zu finden, ist mir nicht gelungen.

Es herrscht nun allgemein die Ansicht, daß das Einsetzen von S' an die Stelle von S nichts an der Konvergenz eines Integrals ändert, da sie sich ja nur um logarithmische Faktoren unterscheiden. Aber gerade die schwachen, logarithmischen Divergenzen, welche in der Quantenelektrodynamik auftreten, können durch solche Faktoren beseitigt werden. Begnügt man sich etwa mit obigen Korrektionstermen und approximiert die strenge S-Funktion durch $S' = S\,(1 + c\,\alpha \ln a)^{-2}$, dann erhält man für die Selbstladung folgenden Ausdruck:

$$\int \frac{dp}{(p^2 - m^2)\left[1 + c\,\alpha \ln\left((p^2 - m^2)/m^2\right)\right]^2 \left[(p-k)^2 - m^2\right]\left[1 + c\,\alpha \ln\left((p-k)^2 - m^2\right)/m^2\right]^2}$$

Er ist für den Limes verschwindenden Fourier-Vektors k des elektrischen Feldes zu berechnen. Dieser Ausdruck stellt also die Summe aller Photon-Selbstenergie-Graphen dar, die zerlegbare Elektron-Selbstenergie-Graphen enthalten, welche sich auf unzerlegbare zweiter oder vierter Ordnung zurückführen lassen. Für Impulse größer als P mit $c\,\alpha \ln P k = 1$ werden die logarithmischen Korrektionsglieder bemerkbar und machen das Integral konvergent. Es berechnet sich für hohe Impulse zu

$$\int_P^\infty \frac{d|p|}{|p|(c\,\alpha \ln |p|k)^2}$$

oder mit

$$u = \ln |p|k; \quad c^{-2}\alpha^{-2} \int_{1/c\alpha}^{\infty} \frac{du}{u^2} = 1/c\,\alpha.$$

Wenn man im Integral $(1 + c\,\alpha \ln)^{-2}$ nach Potenzen von α entwickelt: $1 - 2c\,\alpha \ln + \ldots$, dann divergiert das Integral über jedes Glied. Das ist vernünftig, denn α^{-1} läßt sich nicht nach Potenzen von α entwickeln. Für die Selbstladung würde man in dieser Näherung

$e = e_0 (1 + \alpha \cdot 1/c\,\alpha)$ oder $e/e_0 = 1 + 1/c$ erhalten.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß in einer strengen Theorie wahrscheinlich keine Unendlichkeiten auftreten werden. Es scheint ein glücklicher Zufall zu sein, daß man in der Quantenelektrodynamik nach Renormalisation die beobachtbaren Größen nach Potenzen von α entwickeln kann, während die Renormalisationsterme selbst sich nicht nach Potenzen von α entwickeln lassen. Die allerdings rein akademische Frage, ob letztere endlich oder unendlich sind, wird sich erst beantworten lassen, wenn eine Lösung ohne Reihenentwicklung nach α vorliegt.

Beobachtung von Ionen-Dissoziationen mit Hilfe eines Parabelspektrographen

Von H. Ewald und A. Henglein
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 463—464 [1951]; eingeg. am 18. Juni 1951)

Für massenspektrographische Dublettmessungen wurde eine Elektronenstoß-Ionenquelle nach Shaw[1] mit Hilfe eines Thomsonschen Parabelspektrographen entwickelt. Eine solche Quelle liefert im Gegensatz zur Kanalstrahlröhre Ionen sehr homogener Energie. Dementsprechend markieren sich die von der Quelle gelieferten Ionen verschiedener Massen auf dem Leuchtschirm bzw. der Photoplatte des Parabelspektrographen nicht als ausgedehnte Parabelstücke, sondern nur als definierte Punkte derselben, die gleicher Energieablenkung der Strahlen durch das elektrische Feld entsprechen. Diese Punkte (Hauptpunkte)

[1] A. E. Shaw, Physic. Rev. **75**, 1011 [1949].

und so weiter. Mathematisch sieht dies so aus:

$$e = e_0 (1 - A + A^2 - A^3 + \ldots) = \frac{e_0}{1 + A},$$

wobei A eine unendlich große Konstante ist. Sie läßt sich leicht in erster Näherung berechnen und führt dann bekanntlich auf ein divergentes Integral. Dies hat zur Folge, daß jede endliche Ladung ausgelöscht wird. Es ist nun die Frage, ob nicht durch die höheren Näherungen, also durch die Wechselwirkung der Paare mit dem Strahlungsfeld, die Ansammlung von unendlich vielen Paaren verhindert wird und sich so ein Gleichgewicht einspielt, ohne daß die Ladung ganz vernichtet wird. Um diese Frage zu beantworten, müßte man die entsprechenden Elemente der S-Matrix exakt ausrechnen, was noch niemand gelungen ist. Es soll hier nur kurz gezeigt werden, daß die üblichen Argumente, nach welchen die höheren Näherungen genau so divergieren wie die erste, nicht unbedingt richtig sind.

Den strengen Ausdruck für die Vakuumpolarisation erhält man nach der bekannten Dyson schen Vorschrift dadurch, daß man in dem irreduziblen Graph einen Eckpunkt durch den strengen Scheitelanteil und die Fortpflanzungsfunktion für die Elektronen S durch die strenge Funktion S' ersetzt. Für letztere erhält man im Impulsraum folgenden Ausdruck:

$$S'_{(p)} = \frac{S_{(p)}}{1 - S_{(p)} \Sigma_{(p)}}.$$

Σ ist der Beitrag von unzerlegbaren Selbstenergie-Graphen, über alle zerlegbaren Graphen ist bereits summiert. In Potenzen von α entwickelt, berechnen sich die ersten Terme von Σ zu

$$\sum{}^1_{(p)} = \frac{\alpha}{4\pi} S^{-1}_{(p)} \ln a$$

$$\sum{}^2_{(p)} = -\left(c \frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 S^{-1}_{(p)} (\ln a)^2$$

$$a = \frac{p^2 - m^2}{m^2}.$$

p ist der Energie-Impuls Vektor des Elektrons, c eine Konstante der Ordnung 1. Diese Formeln gelten nur für den Grenzfall $a \gg 1$.

Was Beiträge mit höheren Potenzen von α anlangt, so kann man allgemein zeigen, daß sie nicht stärker als eine Potenz von $\ln a$ anwachsen und daß das Glied mit der n-ten Potenz von α auch die n-te Potenz von $\ln a$ enthält. Den noch unbestimmten numerischen Koeffizienten für das allgemeine Glied zu finden, ist mir nicht gelungen.

Es herrscht nun allgemein die Ansicht, daß das Einsetzen von S' an die Stelle von S nichts an der Konvergenz eines Integrals ändert, da sie sich ja nur um logarithmische Faktoren unterscheiden. Aber gerade die schwachen, logarithmischen Divergenzen, welche in der Quantenelektrodynamik auftreten, können durch solche Faktoren beseitigt werden. Begnügt man sich etwa mit obigen Korrektionstermen und approximiert die strenge S-Funktion durch $S' = S\,(1 + c\,\alpha \ln a)^{-2}$, dann erhält man für die Selbstladung folgenden Ausdruck:

$$\int \frac{dp}{(p^2 - m^2)\left[1 + c\,\alpha \ln\left((p^2 - m^2)/m^2\right)\right]^2 \left[(p-k)^2 - m^2\right]\left[1 + c\,\alpha \ln\left((p-k)^2 - m^2\right)/m^2\right]^2}$$

Er ist für den Limes verschwindenden Fourier-Vektors k des elektrischen Feldes zu berechnen. Dieser Ausdruck stellt also die Summe aller Photon-Selbstenergie-Graphen dar, die zerlegbare Elektron-Selbstenergie-Graphen enthalten, welche sich auf unzerlegbare zweiter oder vierter Ordnung zurückführen lassen. Für Impulse größer als P mit $c\,\alpha \ln P k = 1$ werden die logarithmischen Korrektionsglieder bemerkbar und machen das Integral konvergent. Es berechnet sich für hohe Impulse zu

$$\int_P^\infty \frac{d|p|}{|p|(c\,\alpha \ln |p|k)^2}$$

oder mit

$$u = \ln |p|k; \quad c^{-2}\alpha^{-2} \int_{1/c\alpha}^{\infty} \frac{du}{u^2} = 1/c\,\alpha.$$

Wenn man im Integral $(1 + c\,\alpha \ln)^{-2}$ nach Potenzen von α entwickelt: $1 - 2c\,\alpha \ln + \ldots$, dann divergiert das Integral über jedes Glied. Das ist vernünftig, denn α^{-1} läßt sich nicht nach Potenzen von α entwickeln. Für die Selbstladung würde man in dieser Näherung

$e = e_0 (1 + \alpha \cdot 1/c\,\alpha)$ oder $e/e_0 = 1 + 1/c$ erhalten.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß in einer strengen Theorie wahrscheinlich keine Unendlichkeiten auftreten werden. Es scheint ein glücklicher Zufall zu sein, daß man in der Quantenelektrodynamik nach Renormalisation die beobachtbaren Größen nach Potenzen von α entwickeln kann, während die Renormalisationsterme selbst sich nicht nach Potenzen von α entwickeln lassen. Die allerdings rein akademische Frage, ob letztere endlich oder unendlich sind, wird sich erst beantworten lassen, wenn eine Lösung ohne Reihenentwicklung nach α vorliegt.

Beobachtung von Ionen-Dissoziationen mit Hilfe eines Parabelspektrographen

Von H. Ewald und A. Henglein
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 463—464 [1951]; eingeg. am 18. Juni 1951)

Für massenspektrographische Dublettmessungen wurde eine Elektronenstoß-Ionenquelle nach Shaw[1] mit Hilfe eines Thomsonschen Parabelspektrographen entwickelt. Eine solche Quelle liefert im Gegensatz zur Kanalstrahlröhre Ionen sehr homogener Energie. Dementsprechend markieren sich die von der Quelle gelieferten Ionen verschiedener Massen auf dem Leuchtschirm bzw. der Photoplatte des Parabelspektrographen nicht als ausgedehnte Parabelstücke, sondern nur als definierte Punkte derselben, die gleicher Energieablenkung der Strahlen durch das elektrische Feld entsprechen. Diese Punkte (Hauptpunkte)

[1] A. E. Shaw, Physic. Rev. **75**, 1011 [1949].

werden auf den Aufnahmen in großer Intensität beobachtet (in Abb. 1 bei der Abszisse x_0).

Bei erhöhtem Druck in der Ionenquelle und dementsprechend auch in der übrigen Apparatur erhalten diese Punkte aber schwächere Fortsätze in Richtung der Parabeln. Das bedeutet, daß dann neben der Elektronenstoß-Ionisation im Stoßraum der Ionenquelle eine zusätzliche Ionenbildung durch sekundäre Prozesse auf der Beschleunigungsstrecke der Ionen einsetzt. Die so gebildeten Ionen haben geringere Energie und kommen daher zu Parabelpunkten, die größerer Ablenkung in den Feldern entsprechen.

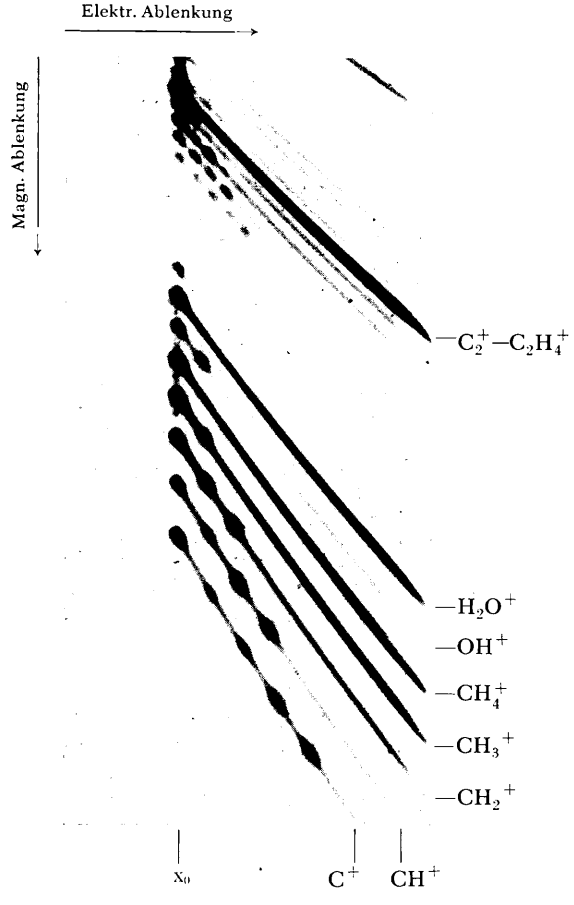


Abb. 1. Dissoziationsspektrum der Bestandteile des Leuchtgases.

Nun werden aber auf den schwächeren Parabelfortsätzen in größerer Anzahl auch Nebenpunkte erheblicher Intensität beobachtet. Diese sind zurückzuführen auf Dissoziationen, die die primär im Stoßraum der Quelle gebildeten Ionen im feldfreien Raum zwischen der Beschleunigungsstrecke und den Ablenkfeldern durch Zusammenstöße mit Restgasmolekülen erfahren. Die so sekundär entstehenden Ionen haben eine kleinere Energie als die primär im Stoßraum gebildeten, da sich deren kinetische Energie im Verhältnis der Massen auf die Bruchstücke aufteilt. Mehr oder weniger ungleichmäßige Intensitätsverteilungen längs der Parabeln, hervorgerufen durch solche langsamen Ionen, sind auch schon früher bei Betrieb mit Kanalstrahlröhren auf den Spektrogrammen aufgetreten und als Folge von Dissoziationen gedeutet worden[2].

Diese Stoßdissoziationen werden auch in doppelfokussierenden Massenspektrographen häufig beobachtet und sind darin besonders eingehend von Mattauch und Lichtblau[3] untersucht worden. Die ionisierten Bruchstücke der Dissoziationen erscheinen in den Spektrogrammen dieser Apparate als diffuse Linien (Banden), die auch bei nicht-ganzzahligen Massenzahlen liegen können.

Die Ergebnisse von Mattauch und Lichtblau können an Hand der jetzt mit dem Parabelspektrographen erhaltenen Aufnahmen in vieler Beziehung bestätigt und auch erweitert werden. Dabei erweisen sich die Parabelspektrogramme als geeigneter für solche Untersuchungen, da aus der Lage der Dissoziationspunkte direkt die wahre Massenzahl und die Energie der sekundären Ionen entnommen werden kann.

Jeder einheitlichen Verbindung kommt ein charakteristisches Dissoziationsspektrum zu. Abb. 1 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus dem für Leuchtgas erhaltenen Parabelspektrogramm. Die Parabeln der Massenzahlen 12, 13, 14 und 15 weisen neben den Hauptpunkten der Energieablenkung x_0, die den Primärionen C^+, CH^+, CH_2^+ bzw. CH_3^+ entsprechen, 4, 3, 2 bzw. einen Nebenpunkt auf. Diese Punkte stellen einen Teil des Dissoziationsspektrums des im Leuchtgas enthaltenen Methans dar. Die C^+-Ionen z. B., die den vier Nebenpunkten der C^+-Parabel entsprechen, entstehen durch Dissoziation aus den primären CH^+-, CH_2^+-, CH_3^+- und CH_4^+-Ionen. Der Nebenpunkt auf der Parabel der Massenzahl 17 ist zurückzuführen auf die Bildung von OH^+-Ionen aus primären H_2O^+-Teilchen. Bei den Massenzahlen 24—28 sind die Dissoziationspunkte des Äthylens erkennbar.

[2] s. W. Wien, Hdb. d. Exp.-Physik XIV, 1927.
[3] J. Mattauch u. H. Lichtblau, Physik. Z. **40**, 16 [1939].

Komplementäre Filtermethode für Raman-Untersuchungen an Kristallpulvern

Von W. Guber und K. H. Riggert

I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 464—466 [1951]; eingeg. am 25. Juni 1951)

Bei Ausdehnung der Raman-Untersuchungen von Flüssigkeiten auf Kristallpulver zeigt sich infolge der Reflexion an den einzelnen Kristalloberflächen eine starke Überbelichtung der Erregerlinie und des unmittelbar benachbarten Spektralbereiches, was zu einer Verschleierung der naheliegenden Raman-Linien führt. Um dies zu beheben, benötigt man eine ideale komplementäre Filteranordnung. Zu deren Verwirklichung sind bisher nur wenige erfolgreiche, oft sehr komplizierte Methoden ausgearbeitet worden[1—5]. Einer von uns[5] wies in einer früheren Arbeit

[1] W. Gerlach, Ann. Physik **5**, 196 [1930]. (Immersionsmethode und Methode der gekreuzten Filter.)
[2] J. Hibben, Chem. Rev. **13**, 345 [1933]. (Immersionsmethode.)

werden auf den Aufnahmen in großer Intensität beobachtet (in Abb. 1 bei der Abszisse x_0).

Bei erhöhtem Druck in der Ionenquelle und dementsprechend auch in der übrigen Apparatur erhalten diese Punkte aber schwächere Fortsätze in Richtung der Parabeln. Das bedeutet, daß dann neben der Elektronenstoß-Ionisation im Stoßraum der Ionenquelle eine zusätzliche Ionenbildung durch sekundäre Prozesse auf der Beschleunigungsstrecke der Ionen einsetzt. Die so gebildeten Ionen haben geringere Energie und kommen daher zu Parabelpunkten, die größerer Ablenkung in den Feldern entsprechen.

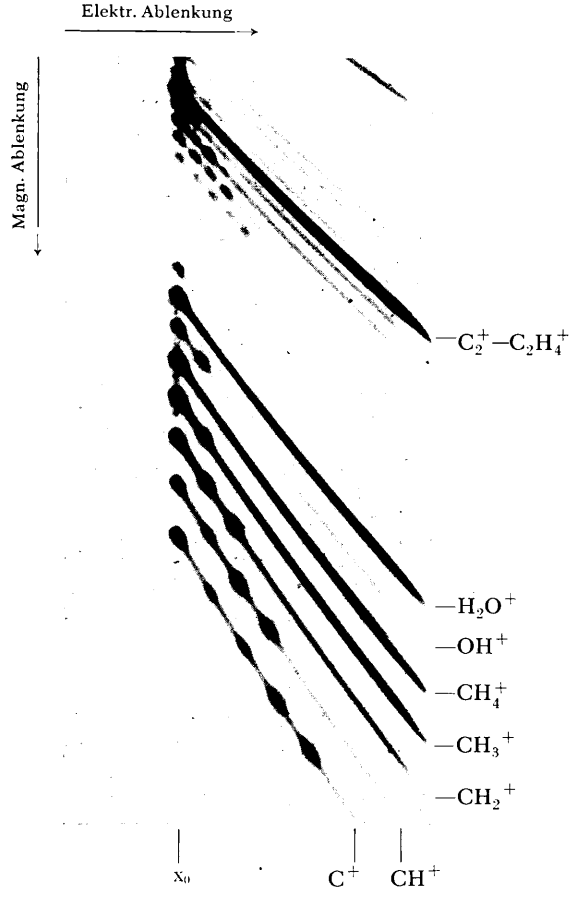


Abb. 1. Dissoziationsspektrum der Bestandteile des Leuchtgases.

Nun werden aber auf den schwächeren Parabelfortsätzen in größerer Anzahl auch Nebenpunkte erheblicher Intensität beobachtet. Diese sind zurückzuführen auf Dissoziationen, die die primär im Stoßraum der Quelle gebildeten Ionen im feldfreien Raum zwischen der Beschleunigungsstrecke und den Ablenkfeldern durch Zusammenstöße mit Restgasmolekülen erfahren. Die so sekundär entstehenden Ionen haben eine kleinere Energie als die primär im Stoßraum gebildeten, da sich deren kinetische Energie im Verhältnis der Massen auf die Bruchstücke aufteilt. Mehr oder weniger ungleichmäßige Intensitätsverteilungen längs der Parabeln, hervorgerufen durch solche langsamen Ionen, sind auch schon früher bei Betrieb mit Kanalstrahlröhren auf den Spektrogrammen aufgetreten und als Folge von Dissoziationen gedeutet worden[2].

Diese Stoßdissoziationen werden auch in doppelfokussierenden Massenspektrographen häufig beobachtet und sind darin besonders eingehend von Mattauch und Lichtblau[3] untersucht worden. Die ionisierten Bruchstücke der Dissoziationen erscheinen in den Spektrogrammen dieser Apparate als diffuse Linien (Banden), die auch bei nicht-ganzzahligen Massenzahlen liegen können.

Die Ergebnisse von Mattauch und Lichtblau können an Hand der jetzt mit dem Parabelspektrographen erhaltenen Aufnahmen in vieler Beziehung bestätigt und auch erweitert werden. Dabei erweisen sich die Parabelspektrogramme als geeigneter für solche Untersuchungen, da aus der Lage der Dissoziationspunkte direkt die wahre Massenzahl und die Energie der sekundären Ionen entnommen werden kann.

Jeder einheitlichen Verbindung kommt ein charakteristisches Dissoziationsspektrum zu. Abb. 1 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus dem für Leuchtgas erhaltenen Parabelspektrogramm. Die Parabeln der Massenzahlen 12, 13, 14 und 15 weisen neben den Hauptpunkten der Energieablenkung x_0, die den Primärionen C^+, CH^+, CH_2^+ bzw. CH_3^+ entsprechen, 4, 3, 2 bzw. einen Nebenpunkt auf. Diese Punkte stellen einen Teil des Dissoziationsspektrums des im Leuchtgas enthaltenen Methans dar. Die C^+-Ionen z. B., die den vier Nebenpunkten der C^+-Parabel entsprechen, entstehen durch Dissoziation aus den primären CH^+-, CH_2^+-, CH_3^+- und CH_4^+-Ionen. Der Nebenpunkt auf der Parabel der Massenzahl 17 ist zurückzuführen auf die Bildung von OH^+-Ionen aus primären H_2O^+-Teilchen. Bei den Massenzahlen 24—28 sind die Dissoziationspunkte des Äthylens erkennbar.

[2] s. W. Wien, Hdb. d. Exp.-Physik XIV, 1927.
[3] J. Mattauch u. H. Lichtblau, Physik. Z. **40**, 16 [1939].

Komplementäre Filtermethode für Raman-Untersuchungen an Kristallpulvern

Von W. Guber und K. H. Riggert

I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 464—466 [1951]; eingeg. am 25. Juni 1951)

Bei Ausdehnung der Raman-Untersuchungen von Flüssigkeiten auf Kristallpulver zeigt sich infolge der Reflexion an den einzelnen Kristalloberflächen eine starke Überbelichtung der Erregerlinie und des unmittelbar benachbarten Spektralbereiches, was zu einer Verschleierung der naheliegenden Raman-Linien führt. Um dies zu beheben, benötigt man eine ideale komplementäre Filteranordnung. Zu deren Verwirklichung sind bisher nur wenige erfolgreiche, oft sehr komplizierte Methoden ausgearbeitet worden[1—5]. Einer von uns[5] wies in einer früheren Arbeit

[1] W. Gerlach, Ann. Physik **5**, 196 [1930]. (Immersionsmethode und Methode der gekreuzten Filter.)
[2] J. Hibben, Chem. Rev. **13**, 345 [1933]. (Immersionsmethode.)

Liniennummer auf der Aufnahme	Frequenzen (cm^{-1}) gemessen	nach Kohlrausch
4	3244	3244
5	3053	3055
6	3026	3027
7	2996	3004
9	1623	1625
10	1577	1576
11	1464	1462
12	1438	1438
13	1377	1380
14	1321	1324
15	1285	1280
16	1250	1240
17	1164	1168
18	1132	1146
19	1016	1022
20	937	940
21	787	778
22	757	762
23	729	726
24	506	512

Tab. 1. Frequenzen der am festen Naphthalin gemessenen Raman-Linien.

darauf hin, daß die von G e f f c k e n [6] entwickelten Interferenzfilter eine neue Filtermethode nahelegen, die den bisher verwendeten an Selektivität und Einfachheit überlegen ist.

Die Abb. 1 zeigt die Absorptions- und Reflexionskurven des Interferenzfilters für die Hg-4358 Å-Linie. Diese Kurven wurden mit Hilfe des Zeiß-Ikon-Spektralphotometers aufgenommen. Die beiden Kurven lassen erwarten, daß eine Kombination zweier solcher gleichartiger Interferenzfilter, eines im durchgehenden Licht als Primärfilter, das andere als spiegelndes sekundäres Filter im Streulicht, eine günstige Filteranordnung ergeben müßten. Schwierigkeiten bei der Verwirklichung bereitet die Forderung des senkrechten Lichteinfalls auf die beiden Filter. Abb. 2 zeigt, wie das Problem gelöst wurde.

Die Stirnfläche der in end-on-Stellung verwandten Quecksilberlampe wird mit Hilfe der gleichartigen Linsen L_1 und L_2 auf das seitlich bestrahlte Raman-Rohr im Verhältnis 1 : 1 abgebildet. Der Raum zwischen L_1 und L_2 wird vorwiegend von Licht parallel zur optischen Achse durchsetzt (telezentrischer Strahlengang) und ist für das erste Interferenzfilter F_1 vorgesehen. Die nach unten durch den planen Boden des Raman-Rohres austretende Streu- und reflektierte Primärstrahlung wird am Prisma P totalreflektiert und fällt nach Durchlaufen der Linse L_3 fast senkrecht auf das zweite Filter F_2. Dieses läßt die Hg-Linie zum größten Teil durch, so daß diese auf dem geschwärzten Hintergrund absorbiert wird. Dagegen wird das spektral verschobene Raman-Streulicht kräftig reflektiert. Dieses durchsetzt abermals die Linse L_3 und wird auf dem Spalt des Spektrographen fokussiert. Die Anordnung ist so getroffen, daß der Boden des Raman-Rohres im Verhältnis 1 : 1 auf den Spalt abgebildet wird.

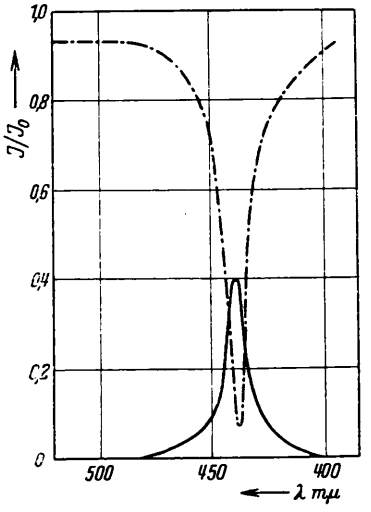


Abb. 1. Absorptions- und Reflexionskurven des Interferenzfilters für die Hg-4358 Å-Linie. ——— Durchlässigkeit, - - - - Reflexionsvermögen.

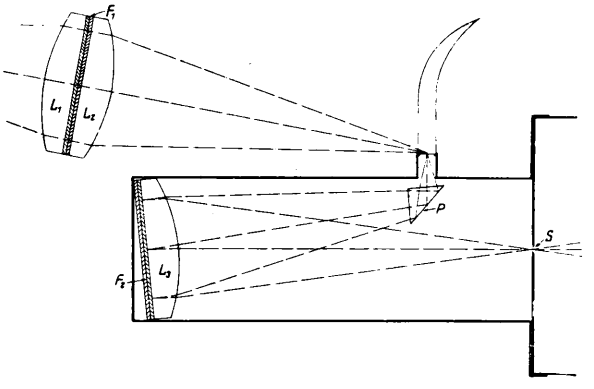


Abb. 2. Anordnung der Apparatur.

Als Spektrograph stand das Dreiprismengerät GH von Steinheil mit der Optik 1 : 3 zur Verfügung. Das Erregerlicht lieferte eine Quarzquecksilberlampe Heraeus G 6. Die Belichtungszeit betrug etwa 20 Stunden.

Die Abb. 3 * gibt oben das mit dieser Anordnung aufgenommene Raman-Spektrum des festen Naphthalins und unten als Vergleich eine Aufnahme derselben Substanz ohne das sekundäre Reflexionsfilter, nur mit dem Primärfilter. Die Vergleichsspektren sind die von Eisenbogen und Quecksilberdampflampe. Der weiße Streifen an der Stelle der Erregerlinie in der zweiten Aufnahme ist durch einen unmittelbar vor der Photoplatte angebrachten Papierstreifen verursacht, der eine zu starke Überbelich-

[3] A. W. R e i t z, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 181 [1940]. (Vor- und Nachzerlegung.)

[4] D. H. R a n k, N. S h e p p a r d u. G. J. S z a s z, J. chem. Physics **17**, 83 [1945]. (Praseodymnitratfilter.)

[5] W. G u b e r, Dissertation Bonn, 1949. (Polarisationsinterferenzfilter.)

[6] W. G e f f c k e n, Z. angew. Chem., Abt. A **2**, 1 [1948].

* Abb. 3, s. Tafel S. 440 b.

tung dieser Linie verhindern sollte. Eine Verschlechterung gegenüber der ersten Aufnahme ist nicht zu verkennen. Die Ausmessung der mit der obigen Anordnung erhaltenen Naphthalinaufnahme ergab fast das ganze Naphthalin-Ramanspektrum.

Die Spektrallinien 1, 2, 3, 8, 25, 26, 27, 28, 29, 30 der Abb. 3 sind die Hg-Linien: 5790,66; 5469,60; 5460,73; 4916,00; 4358,32; 4247,46; 4339,16; 4108,07; 4077,83; 4046,77 Å. Die gemessenen Raman-Linien sind aus der Tab. 1 ersichtlich. Die Frequenzen stimmen im Rahmen der Meßfehler mit den Angaben von Kohlrausch[7] überein.

Man sieht, daß die Verwendung der Interferenzfilter in einer Komplementäranordnung eine recht brauchbare Methode für Raman-Untersuchungen liefert.

Wir möchten Herrn Prof. W. Bothe für sein Interesse an dieser Arbeit danken. Auch sind wir Herrn Dr. Chr. Schmelzer für die anregenden Diskussionen zu Dank verpflichtet.

[7] K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik Bd. **9**, 390 [1943].

Über den Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Korngröße bei polykristallinen Kristallphosphoren

Von I. Broser und W. Reichardt

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **6a**, 466—467 [1951]; eingeg. am 6. Juli 1951)

Die Frage des Rückganges der Lichtausbeute von Kristallphosphoren durch sog. Druck- bzw. Spaltzerstörung wurde bereits im Jahre 1903 von Lenard und Mitarbeitern[1] diskutiert. In der Folgezeit befaßten sich eine Reihe von Arbeiten[2] mit diesem Problem, ohne daß eine befriedigende Deutung[3] der Vorgänge, die zur Herabsetzung der Lichtausbeute führten, gegeben werden konnte. So war beispielsweise bisher nicht geklärt, ob allein die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen der einzelnen Leuchtstoffkörner zu einer Lumineszenzminderung führt oder ob die Druckzerstörung auf anderen durch das Zerkleinern hervorgerufenen Veränderungen in den Kriställchen beruht.

Wir haben in der letzten Zeit diese Probleme, die besonders im Rahmen der Aufklärung des Mechanismus der strahlungslosen Übergänge[4,5] wichtig erscheinen, erneut aufgenommen und die erhaltenen quantitativen experimentellen Gesetzmäßigkeiten auf der Grundlage des Riehl-Schönschen Bändermorells[6] theoretisch gedeutet.

Zur Durchführung der Messungen wurde durch Zermahlen in einer Kugelmühle von grobkörnigem ZnS-Cu und CdS-Ag eine Reihe Fraktionen verschiedener Korngröße hergestellt und in dünnen Schichten auf Glasplättchen aufsedimentiert. Die Abnahme der Lichtausbeute mit abnehmender Korngröße wurde vor allem bei Anregung mit α- und γ-Strahlung ermittelt, da hierbei, im Gegensatz zur Lichtanregung, der von den Leuchtstoffschichten absorbierte Betrag der Anregungsenergie unabhängig von der Korngröße ist. Die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz wurde bei gegebener Korngröße mit Hilfe von monochromatischem UV-Licht bestimmt. Der Nachweis der Lumineszenz erfolgte stets mit einem Sekundärelektronenvervielfacher.

Die Messung der physikalischen Lichtausbeute wird durch Streu- und Absorptionsvorgänge in den polykristallinen Leuchtstoffschichten erschwert. Es gelang jedoch, mit Hilfe einer an anderer Stelle angegebenen Methode[7] die insgesamt im Leuchtstoff erzeugte Lichtintensität und damit die physikalische Lichtausbeute zu ermitteln. Eine zweite Schwierigkeit ist die Bestimmung des mittleren Verhältnisses Oberfläche zu Volumen, da eventuelle innere Risse und Abweichungen von der Kugelgestalt nur größenordnungsmäßig durch die statistische Bestimmung eines mittleren Korndurchmessers erfaßt werden. Durch Einführung einer leicht meßbaren optischen Konstanten p, die — was wir bereits früher angedeutet haben — dem gesuchten Verhältnis proportional ist, war es jedoch möglich, die Abnahme der Lumineszenzausbeute mit abnehmender Korngröße quantitativ auszumessen.

Die Abnahme sowohl der durch α-Teilchen als auch der durch γ-Strahlen erzeugten Lumineszenz läßt sich sehr gut durch die Gleichung

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \ln\left(1 + \frac{a}{\zeta}\right)^{\zeta/a}$$

a = konstanter Faktor

ζ = Verhältnis Oberfläche zu Volumen

wiedergeben, wobei L die bei dem Oberflächenverhältnis ζ und L_0 die bei $\zeta = 0$ vorhandene Lumineszenz ist. Die Veränderung der Intensitätsabhängigkeit mit der Korngröße der durch UV-Licht angeregten Lumineszenz erfolgte derart, daß die bei unzermörserter Substanz von der Anregungsintensität unabhängige Lichtausbeute bei starker Zermörserung proportional der Anregungsintensität wird. Da diese Ergebnisse den bei der Zerstörung von CdS-Einkristallen durch α-Teilchen gefundenen Resultaten (Broser u. Warminsky[5]) entsprechen, liegt der Schluß nahe, auch die Druckzerstörung durch die Erzeugung von monomolekularen strahlungslosen Elektronenübergängen in den untersuchten Kristallphosphoren zu erklären. Wir sind der Ansicht, daß durch die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen in den einzelnen Kristallkörnern bestimmte Abweichungen vom idealen kristallinen Zustand geschaffen werden. Es bilden sich

[1] Lenard u. Klatt, Ann. Physik **12**, 439 [1903]; auch Handb. d. Experimentalphysik Bd. 23, Teil 1.

[2] A. Smekal, Über den Aufbau der Realkristalle, Como 1927 (Nicola Zanichelli, Bologna); H. Kuppenheim, Ann. Physik **70**, 116 [1923]; N. Riehl u. H. Ortmann, Ann. Physik **29**, 556 [1937]; F. Wekker, Ann. Physik **43**, 607 [1943]; F. Frey, Ann. Physik **2**, 147 [1948].

[3] F. Bandow, Lumineszenz. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950, S. 167.

[4] M. Schön, Ann. Physik **3**, 333 [1948]; I. Broser u. R. Warminsky, Ann. Physik **7**, 289 [1950].

[5] I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **6a**, 85 [1951].

[6] N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 682 [1939].

[7] I. Broser, Ann. Physik **5**, 401 [1950].

tung dieser Linie verhindern sollte. Eine Verschlechterung gegenüber der ersten Aufnahme ist nicht zu verkennen. Die Ausmessung der mit der obigen Anordnung erhaltenen Naphthalinaufnahme ergab fast das ganze Naphthalin-Ramanspektrum.

Die Spektrallinien 1, 2, 3, 8, 25, 26, 27, 28, 29, 30 der Abb. 3 sind die Hg-Linien: 5790,66; 5469,60; 5460,73; 4916,00; 4358,32; 4247,46; 4339,16; 4108,07; 4077,83; 4046,77 Å. Die gemessenen Raman-Linien sind aus der Tab. 1 ersichtlich. Die Frequenzen stimmen im Rahmen der Meßfehler mit den Angaben von Kohlrausch[7] überein.

Man sieht, daß die Verwendung der Interferenzfilter in einer Komplementäranordnung eine recht brauchbare Methode für Raman-Untersuchungen liefert.

Wir möchten Herrn Prof. W. Bothe für sein Interesse an dieser Arbeit danken. Auch sind wir Herrn Dr. Chr. Schmelzer für die anregenden Diskussionen zu Dank verpflichtet.

[7] K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik Bd. **9**, 390 [1943].

Über den Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Korngröße bei polykristallinen Kristallphosphoren

Von I. Broser und W. Reichardt

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **6a**, 466—467 [1951]; eingeg. am 6. Juli 1951)

Die Frage des Rückganges der Lichtausbeute von Kristallphosphoren durch sog. Druck- bzw. Spaltzerstörung wurde bereits im Jahre 1903 von Lenard und Mitarbeitern[1] diskutiert. In der Folgezeit befaßten sich eine Reihe von Arbeiten[2] mit diesem Problem, ohne daß eine befriedigende Deutung[3] der Vorgänge, die zur Herabsetzung der Lichtausbeute führten, gegeben werden konnte. So war beispielsweise bisher nicht geklärt, ob allein die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen der einzelnen Leuchtstoffkörner zu einer Lumineszenzminderung führt oder ob die Druckzerstörung auf anderen durch das Zerkleinern hervorgerufenen Veränderungen in den Kriställchen beruht.

Wir haben in der letzten Zeit diese Probleme, die besonders im Rahmen der Aufklärung des Mechanismus der strahlungslosen Übergänge[4,5] wichtig erscheinen, erneut aufgenommen und die erhaltenen quantitativen experimentellen Gesetzmäßigkeiten auf der Grundlage des Riehl-Schönschen Bändermorells[6] theoretisch gedeutet.

Zur Durchführung der Messungen wurde durch Zermahlen in einer Kugelmühle von grobkörnigem ZnS-Cu und CdS-Ag eine Reihe Fraktionen verschiedener Korngröße hergestellt und in dünnen Schichten auf Glasplättchen aufsedimentiert. Die Abnahme der Lichtausbeute mit abnehmender Korngröße wurde vor allem bei Anregung mit α- und γ-Strahlung ermittelt, da hierbei, im Gegensatz zur Lichtanregung, der von den Leuchtstoffschichten absorbierte Betrag der Anregungsenergie unabhängig von der Korngröße ist. Die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz wurde bei gegebener Korngröße mit Hilfe von monochromatischem UV-Licht bestimmt. Der Nachweis der Lumineszenz erfolgte stets mit einem Sekundärelektronenvervielfacher.

Die Messung der physikalischen Lichtausbeute wird durch Streu- und Absorptionsvorgänge in den polykristallinen Leuchtstoffschichten erschwert. Es gelang jedoch, mit Hilfe einer an anderer Stelle angegebenen Methode[7] die insgesamt im Leuchtstoff erzeugte Lichtintensität und damit die physikalische Lichtausbeute zu ermitteln. Eine zweite Schwierigkeit ist die Bestimmung des mittleren Verhältnisses Oberfläche zu Volumen, da eventuelle innere Risse und Abweichungen von der Kugelgestalt nur größenordnungsmäßig durch die statistische Bestimmung eines mittleren Korndurchmessers erfaßt werden. Durch Einführung einer leicht meßbaren optischen Konstanten p, die — was wir bereits früher angedeutet haben — dem gesuchten Verhältnis proportional ist, war es jedoch möglich, die Abnahme der Lumineszenzausbeute mit abnehmender Korngröße quantitativ auszumessen.

Die Abnahme sowohl der durch α-Teilchen als auch der durch γ-Strahlen erzeugten Lumineszenz läßt sich sehr gut durch die Gleichung

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \ln\left(1 + \frac{a}{\zeta}\right)^{\zeta/a}$$

a = konstanter Faktor

ζ = Verhältnis Oberfläche zu Volumen

wiedergeben, wobei L die bei dem Oberflächenverhältnis ζ und L_0 die bei $\zeta = 0$ vorhandene Lumineszenz ist. Die Veränderung der Intensitätsabhängigkeit mit der Korngröße der durch UV-Licht angeregten Lumineszenz erfolgte derart, daß die bei unzermörserter Substanz von der Anregungsintensität unabhängige Lichtausbeute bei starker Zermörserung proportional der Anregungsintensität wird. Da diese Ergebnisse den bei der Zerstörung von CdS-Einkristallen durch α-Teilchen gefundenen Resultaten (Broser u. Warminsky[5]) entsprechen, liegt der Schluß nahe, auch die Druckzerstörung durch die Erzeugung von monomolekularen strahlungslosen Elektronenübergängen in den untersuchten Kristallphosphoren zu erklären. Wir sind der Ansicht, daß durch die Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen in den einzelnen Kristallkörnern bestimmte Abweichungen vom idealen kristallinen Zustand geschaffen werden. Es bilden sich

[1] Lenard u. Klatt, Ann. Physik **12**, 439 [1903]; auch Handb. d. Experimentalphysik Bd. 23, Teil 1.

[2] A. Smekal, Über den Aufbau der Realkristalle, Como 1927 (Nicola Zanichelli, Bologna); H. Kuppenheim, Ann. Physik **70**, 116 [1923]; N. Riehl u. H. Ortmann, Ann. Physik **29**, 556 [1937]; F. Wekker, Ann. Physik **43**, 607 [1943]; F. Frey, Ann. Physik **2**, 147 [1948].

[3] F. Bandow, Lumineszenz. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950, S. 167.

[4] M. Schön, Ann. Physik **3**, 333 [1948]; I. Broser u. R. Warminsky, Ann. Physik **7**, 289 [1950].

[5] I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **6a**, 85 [1951].

[6] N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik **114**, 682 [1939].

[7] I. Broser, Ann. Physik **5**, 401 [1950].

unserer Meinung nach im Kristall diskrete, mit Elektronen unbesetzte Energieterme (Haftstellen), über die, entsprechend den früher angegebenen Vorstellungen [4], strahlungslose Übergänge entstehen können. Die Zahl dieser Haftstellen ist dabei proportional dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen.

Eine ausführliche Darstellung der Messungen und der theoretischen Deutung wird in Kürze an dieser Stelle erscheinen.

Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Kristallisation und auf die Zusammensetzung von Mischkristallen

Von Giovanna Mayr

(Z. Naturforschg. 6a, 467 [1951]; eingeg. am 4. Juli 1951)

Die Frage, ob Magnetfelder die Kristallisation beeinflussen können, war bisher noch nicht endgültig entschieden. Zu den älteren Versuchen von Plücker, wonach eine im Magnetfeld langsam erstarrte Wismutkugel sich in einem Magnetfeld orientiert, wurde von Wiedemann bemerkt, daß möglicherweise ein Einfluß von Eisenverunreinigungen vorliegen könnte. Neuere Untersuchungen sind zum Teil positiv verlaufen (Bozorth und Mitarbeiter über ferromagnetische Legierungen), zum Teil negativ (Welo über verschiedene Metalle und Salze). Beobachtungen von Goetz, der Wismut bei Anwesenheit eines Kristallkeimes erstarren ließ, ergaben zwar keine Richtungsbeeinflussung, wohl aber Änderungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft.

Um eindeutige Ergebnisse darüber zu erhalten, ob eine Wirkung des Magnetfeldes auf die Kristallisation besteht, wurden Untersuchungen durchgeführt, welche zu folgenden Resultaten führten:

Der spezifische elektrische Widerstand von Wismutstäbchen, die in einem transversalen Magnetfelde langsam erstarrt waren, zeigte einen um 3,5—4% kleineren, solche, die in einem longitudinalen Magnetfelde erstarrt waren, einen um 4—5% höheren Wert des elektrischen Widerstands als polykristallines Material [1].

Ebenso ergab sich beim Erstarren im Magnetfelde eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Wismut in dem Sinne, daß der Wert in Richtung des Feldes um etwa 4% kleiner, in der Richtung senkrecht dazu um etwa 5% größer war als der von normalem, polykristallinem Material.

Eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ergab sich auch für Cadmium, wenn dieses im Magnetfelde erstarrt war. Keinen Einfluß des Feldes fand man dagegen erwartungsgemäß bei dem kubisch kristallisierenden Blei [1,2]. Schließlich ergab sich ein nachweisbarer Effekt auch bei Silbernitrat*.

Da es wünschenswert erschien, auch andere Wirkungen des magnetostatischen Feldes zu studieren — insbesondere bleibende Änderungen von Eigenschaften einer Substanz — wurden noch folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Es wurde, in Gemeinschaft mit Prof. W. Klemm in der Techn. Hochschule Danzig, der Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Tempern einer Co-Cu-Legierung geprüft und gefunden, daß das magnetische Feld die Löslichkeit des Co ändert, so daß die Grenzkonzentration der Mischkristalle von Co in Cu, bei der die Legierung vom paramagnetischen Zustande in den ferromagnetischen übergeht, etwa 5% kleiner ist als bei solchen Mischkristallen, die im feldfreien Raum getempert waren [3,5].

2. Es wurden paramagnetische Salze, nämlich Ni-Nitrat, Ni-Sulfat und Co-Chlorid, durch Aufdampfen oder auch durch Abkühlung einer gesättigten Lösung und durch Erstarren der Schmelze in An- und Abwesenheit eines magnetostatischen Feldes kristallisiert. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab, daß die polykristalline Masse eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von etwa 2—4% zeigte. Ihr Wert war in Richtung des Feldes größer, in der Richtung senkrecht dazu kleiner als derjenige des normalen polykristallinen Materials. Auch dieser Effekt wie derjenige, der für Bi und Cd gefunden wurde, ist so zu erklären, daß eine statistisch bevorzugte Orientierung der Kristallpaketchen während der Erstarrung erfolgt ist. Die gefundene Anisotropie der Kristallmasse beträgt jedoch nur einige Prozent derjenigen des Einkristalls [2]. Sehr wesentlich ist dabei die Art, wie die Abkühlung durchgeführt wird.

3. Da auch bemerkt wurde, daß während der Abscheidung der studierten Hydratkristalle aus der Schmelze die Substanz durch verschiedene Zustände mit verschiedenen Werten der magnetischen Suszeptibilität hindurchgeht, und daß solche Zustände manchmal noch bei Zimmertemperatur einige Zeit bestehen bleiben, wurde dieser sekundäre Effekt studiert und Gründe dafür angegeben, daß die oben erwähnten Untersuchungen über die Wirkung des magnetischen Feldes dadurch nicht verfälscht gewesen sind [3].

4. Um zu prüfen, wie der Einfluß des Feldes sich auf das Wachstum der Kristalle auswirkt, wurden die Untersuchungen über Silbernitrat (dessen Kristalle kein Hydratwasser enthalten) wiederholt: außer der Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mikroskopisch die erstarrte Masse beobachtet. Es zeigte sich, daß die Mikrokristalle eine bevorzugte Orientierung besitzen und sich manchmal so ordnen, daß die erstarrte Substanz eine Faserstruktur zeigt. Manchmal sammeln sie sich in größerer Menge parallel, so daß sich eine Lamellen-Struktur bildet. Diese Ergebnisse sind so zu deuten, daß die Anwesenheit des magnetischen Feldes eine Wirkung auf die Orientierung ausübt, welche bereits durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität erkannt worden war [4].

Ausführliche Notizen über alle diese Effekte sind in der unten angeführten Literatur gegeben.

[1] G. Mayr, Ateneo Parmense XV—IV, 243—253 [1943—1944].

[2] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXVIII —I—, 459 e 511 [1944—1945].

* Diese Resultate wurden im Kolloquium der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 22. Juli 1943 in Danzig vorgetragen.

[3] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXIX, 245 e 216 [1945—1946].

[4] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXXII, 406 [1949]; LXXXIII, 1 [1950].

[5] W. Klemm u. G. Mayr, FIAT Review (1947—48) Anorgan. Chemie Bd. IV, S. 141.

unserer Meinung nach im Kristall diskrete, mit Elektronen unbesetzte Energieterme (Haftstellen), über die, entsprechend den früher angegebenen Vorstellungen [4], strahlungslose Übergänge entstehen können. Die Zahl dieser Haftstellen ist dabei proportional dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen.

Eine ausführliche Darstellung der Messungen und der theoretischen Deutung wird in Kürze an dieser Stelle erscheinen.

Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Kristallisation und auf die Zusammensetzung von Mischkristallen

Von Giovanna Mayr

(Z. Naturforschg. 6a, 467 [1951]; eingeg. am 4. Juli 1951)

Die Frage, ob Magnetfelder die Kristallisation beeinflussen können, war bisher noch nicht endgültig entschieden. Zu den älteren Versuchen von Plücker, wonach eine im Magnetfeld langsam erstarrte Wismutkugel sich in einem Magnetfeld orientiert, wurde von Wiedemann bemerkt, daß möglicherweise ein Einfluß von Eisenverunreinigungen vorliegen könnte. Neuere Untersuchungen sind zum Teil positiv verlaufen (Bozorth und Mitarbeiter über ferromagnetische Legierungen), zum Teil negativ (Welo über verschiedene Metalle und Salze). Beobachtungen von Goetz, der Wismut bei Anwesenheit eines Kristallkeimes erstarren ließ, ergaben zwar keine Richtungsbeeinflussung, wohl aber Änderungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft.

Um eindeutige Ergebnisse darüber zu erhalten, ob eine Wirkung des Magnetfeldes auf die Kristallisation besteht, wurden Untersuchungen durchgeführt, welche zu folgenden Resultaten führten:

Der spezifische elektrische Widerstand von Wismutstäbchen, die in einem transversalen Magnetfelde langsam erstarrt waren, zeigte einen um 3,5—4% kleineren, solche, die in einem longitudinalen Magnetfelde erstarrt waren, einen um 4—5% höheren Wert des elektrischen Widerstands als polykristallines Material [1].

Ebenso ergab sich beim Erstarren im Magnetfelde eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Wismut in dem Sinne, daß der Wert in Richtung des Feldes um etwa 4% kleiner, in der Richtung senkrecht dazu um etwa 5% größer war als der von normalem, polykristallinem Material.

Eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ergab sich auch für Cadmium, wenn dieses im Magnetfelde erstarrt war. Keinen Einfluß des Feldes fand man dagegen erwartungsgemäß bei dem kubisch kristallisierenden Blei [1,2]. Schließlich ergab sich ein nachweisbarer Effekt auch bei Silbernitrat*.

Da es wünschenswert erschien, auch andere Wirkungen des magnetostatischen Feldes zu studieren — insbesondere bleibende Änderungen von Eigenschaften einer Substanz — wurden noch folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Es wurde, in Gemeinschaft mit Prof. W. Klemm in der Techn. Hochschule Danzig, der Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Tempern einer Co-Cu-Legierung geprüft und gefunden, daß das magnetische Feld die Löslichkeit des Co ändert, so daß die Grenzkonzentration der Mischkristalle von Co in Cu, bei der die Legierung vom paramagnetischen Zustande in den ferromagnetischen übergeht, etwa 5% kleiner ist als bei solchen Mischkristallen, die im feldfreien Raum getempert waren [3,5].

2. Es wurden paramagnetische Salze, nämlich Ni-Nitrat, Ni-Sulfat und Co-Chlorid, durch Aufdampfen oder auch durch Abkühlung einer gesättigten Lösung und durch Erstarren der Schmelze in An- und Abwesenheit eines magnetostatischen Feldes kristallisiert. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab, daß die polykristalline Masse eine Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von etwa 2—4% zeigte. Ihr Wert war in Richtung des Feldes größer, in der Richtung senkrecht dazu kleiner als derjenige des normalen polykristallinen Materials. Auch dieser Effekt wie derjenige, der für Bi und Cd gefunden wurde, ist so zu erklären, daß eine statistisch bevorzugte Orientierung der Kristallpaketchen während der Erstarrung erfolgt ist. Die gefundene Anisotropie der Kristallmasse beträgt jedoch nur einige Prozent derjenigen des Einkristalls [2]. Sehr wesentlich ist dabei die Art, wie die Abkühlung durchgeführt wird.

3. Da auch bemerkt wurde, daß während der Abscheidung der studierten Hydratkristalle aus der Schmelze die Substanz durch verschiedene Zustände mit verschiedenen Werten der magnetischen Suszeptibilität hindurchgeht, und daß solche Zustände manchmal noch bei Zimmertemperatur einige Zeit bestehen bleiben, wurde dieser sekundäre Effekt studiert und Gründe dafür angegeben, daß die oben erwähnten Untersuchungen über die Wirkung des magnetischen Feldes dadurch nicht verfälscht gewesen sind [3].

4. Um zu prüfen, wie der Einfluß des Feldes sich auf das Wachstum der Kristalle auswirkt, wurden die Untersuchungen über Silbernitrat (dessen Kristalle kein Hydratwasser enthalten) wiederholt: außer der Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mikroskopisch die erstarrte Masse beobachtet. Es zeigte sich, daß die Mikrokristalle eine bevorzugte Orientierung besitzen und sich manchmal so ordnen, daß die erstarrte Substanz eine Faserstruktur zeigt. Manchmal sammeln sie sich in größerer Menge parallel, so daß sich eine Lamellen-Struktur bildet. Diese Ergebnisse sind so zu deuten, daß die Anwesenheit des magnetischen Feldes eine Wirkung auf die Orientierung ausübt, welche bereits durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität erkannt worden war [4].

Ausführliche Notizen über alle diese Effekte sind in der unten angeführten Literatur gegeben.

[1] G. Mayr, Ateneo Parmense XV—IV, 243—253 [1943—1944].

[2] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXVIII —I—, 459 e 511 [1944—1945].

* Diese Resultate wurden im Kolloquium der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 22. Juli 1943 in Danzig vorgetragen.

[3] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXIX, 245 e 216 [1945—1946].

[4] G. Mayr, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere LXXXII, 406 [1949]; LXXXIII, 1 [1950].

[5] W. Klemm u. G. Mayr, FIAT Review (1947—48) Anorgan. Chemie Bd. IV, S. 141.

Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten, Anziehung von Sphäroiden; Erdmagnetismus, Entwicklung einer durch Beobachtungen gegebenen Funktion nach Kugelfunktionen; Dreifach orthogonale Flächensysteme und Sonderlösungen der Laplaceschen Differentialgleichung, insbesondere Sphäroidkoordinaten, Ringkoordinaten und -funktionen, Kegelfunktionen (diese entsprechen Kugelfunktionen mit gebrochenen bzw. rein imaginären Zeigern); Elektromagnetische Schwingungen, Antennen, Wellenausbreitung um die Erdkugel. Das Schlußkapitel behandelt die Gegenbauerschen höheren Kugelfunktionen. — Das Werk ist sorgfältig gearbeitet und nimmt auf den Benutzerkreis durch didaktische Einschaltung über Hilfsmittel aus anderen Gebieten Rücksicht. Es wird guten Zugang zu dem Gebiet gewähren.

Egon Ullrich, Gießen.

Die Welt der Vektoren. Von Franz Ollendorf. Springer-Verlag, Wien 1950. 470 S. mit 68 Abb.; Preis geb. DM 40.—.

Der Verf. verfolgt die Vektoren als methodisches Element durch weitgestreckte Gebiete der Mathematik, der mathematischen Physik und Technik. Er faßt dabei den Vektorbegriff von Anfang an als Sonderfall des Tensorbegriffs und benutzt die daraus beeinflußte Bezeichnungsweise. Die einzelnen Kapitel behandeln, nach einer Einführung, Vektorfelder, Vektorrechnung in affinen Koordinaten, Algebra der Tensoren, Tensoranalysis im affinen Raum (mit Anwendung auf Elastizität, Zähe Flüssigkeiten, Dielektrische Polarisation), den Minkowskischen Raum (Minkowskische Elektrodynamik, Materiewellen, Relativistische Wellenmechanik, bis zu einer Einordnung des Mesons), den Riemannschen und den Hilbertschen Raum. Diese Kapitel führen zu Ausblicken über Metrik und Gravitation bzw. über die Matrizenmechanik. Der Verf. hat also einen sehr umfassenden Plan entworfen und die Vektorrechnung bis zu neuesten Gebieten fortgeführt, die dem allgemeinen Bewußtsein nach kaum in einem Buch über Vektoren erwartet werden. Wenn er auch in viele Dinge der Theoretischen Physik hineinführt, so will er doch kein physikalisches Lehrbuch geschrieben haben. Die Darstellung ist anregend, gibt manches in eigener Art und vieles, was man in der Vektorliteratur sonst nicht trifft. Man wird sie mit Gewinn zur Hand nehmen.

Egon Ullrich, Gießen.

Das Wetter und seine Ursachen. Neuere Erkenntnisse vom Wettergeschehen. Von H.-J. Aufm Kampe. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1951. 164 S. mit 129 Abb.; Preis geb. DM 22.—.

Das vorliegende Buch, auf Anregung des bekannten Meteorologen Prof. Dr. W. Georgii entstanden, und ihm auch gewidmet, bringt in gedrängter Form die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der noch jungen meteorologischen Wissenschaft. In den ersten Kapiteln werden die physikalischen Grundlagen des Wettergeschehens einschließlich der Großzirkulation der Atmosphäre behandelt, wobei die Grundgesetze mathematisch formuliert und teilweise auch entwickelt werden. Die nächsten Kapitel befassen sich mit den verschiedenen Theorien der Hoch- und Tiefdruckgebiete, mit periodischen Vorgängen im Wetterablauf und mit besonderen Wetterlagen. Anschließend wird ein Überblick über das gegeben, was man von der Entstehung der Wolken und des Niederschlags, insbesondere über die Keimbildung, weiß. Auch der künstlichen Wetterbeeinflussung wurde ein Kapitel gewidmet. Zum Schluß erhält der an der Wettervorhersage interessierte Praktiker noch eine Zusammenstellung der wichtigsten Merkregeln. Wenngleich es bis heute noch keine allgemeine, in sich geschlossene Theorie des Wettergeschehens gibt, so ist es doch dem Verf. gelungen, die theoretischen und praktischen Ergebnisse in übersichtlicher und ansprechender Form darzulegen. Das Buch gibt dem Forscher und Lehrer Anregungen, dem Praktiker wertvolle Hinweise und dem Studierenden sowie dem wissenschaftlich interessierten Laien eine gute Einführung in das weitverzweigte und für jedermann wichtige Gebiet der Wetterkunde.

O. Dinkelacker, Tübingen.

BERICHTIGUNGEN

Zu F. Rössler, Die Reabsorption von Strahlung in der Quecksilberhochdruckentladung (Z. Naturforschg. **6a**, 263 [1951]).

S. 269, linke Spalte, in der Formel unten, lies:

„$E_{\lambda T} = 2{,}9 \cdot 10^{7}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^3}$“ anstatt „$E_{\lambda T} = 9{,}1 \cdot 10^{7}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^3}$“.

S. 269, rechte Spalte, 8. Zeile von oben, lies: „1,7 Å“ anstatt „1,6 Å“.

S. 269, rechte Spalte, Gl. (7), lies:

„$L_{\text{ber.}} = 2{,}9 \cdot 10^{7} \cdot 0{,}16 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-8} = 0{,}08$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ Raumwinkel}}$“

anstatt

„$L_{\text{ber.}} = 9{,}1 \cdot 10^{7} \cdot 0{,}16 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-8} = 0{,}23$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ Raumwinkel}}$“.

S. 270, linke Spalte, Gl. (9), lies:

„$L_{\text{ber.}} = 0{,}03$ $\frac{\text{Watt}}{\text{Å cm}^2 \text{ Raumwinkel}}$“

anstatt

„$L_{\text{ber.}} = 0{,}09$ $\frac{\text{Watt}}{\text{Å cm}^2 \text{ Raumwinkel}}$“.

S. 270, linke Spalte, letzte Zeile, lies:

„10^{3}“ anstatt „10^{4}“.

Zu G. Frohnmeyer, Interferenzpunkt-Streuung auf Röntgen-Rückstrahlaufnahmen (Z. Naturforschg. **6a**, 319 [1951]).

Bei der Arbeit ist zu beachten, daß infolge eines technischen Mißgeschicks in einem Teil der Auflage im linken oberen Viertel der Abb. 11 (s. Tafel S. 320b) zusätzliche störende Punkte entstanden sind.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Zur relativistischen Quantenmechanik II

Von WALTER WESSEL

USAF Institute of Technology, Wright Field, Dayton, Ohio (USA)

(Z. Naturforschg. **6a**, 473—477 [1951]; eingegangen am 27. April 1951)

Die unendlichen, hermiteschen Darstellungen des ersten Teiles dieser Arbeit geben zu einer schon von mehreren Autoren bemerkten, aber in ihrer grundsätzlichen Bedeutung noch nicht diskutierten Schwierigkeit Anlaß, insofern als die Eigenwerte aller regulären Massenoperatoren sich gegen die Null häufen. Singuläre Massenoperatoren, insbesondere ein wesentlich singulärer, dessen Wahl in einer gleichzeitig erscheinenden Mitteilung physikalisch begründet wird, existieren in den bisher betrachteten Darstellungen nicht mehr als Matrizen. Es werden verschiedene Darstellungen angegeben, in denen der Massenoperator selbst in Diagonalform erscheint, während die übrigen Operatoren die Form von Integralkernen oder von sehr einfachen Differenzen-Operatoren annehmen.

Die folgenden Ergänzungen zum ersten Teile dieser Arbeit[1] betreffen die Formulierung des Massenproblems. Die Ruhmasse erscheint in diesen Darstellungen als ein Operator, von dem man verschiedene Eigenwerte erwarten darf. Die zu lösende Aufgabe hat eine physikalische und eine mathematische Seite. Physikalisch ist der Operator in seiner Form durch die bisherigen Betrachtungen noch nicht festgelegt; er kann noch eine weitgehend beliebige Funktion der beiden Invarianten (I und K) des Momententensors sein. Über die Gründe dafür vgl. Bopp[2] und eine folgende Mitteilung. Die andere Seite des Problems ist die, daß auch bei festgelegter Form des Operators die Bestimmung seiner Eigenwerte sich der üblichen Methode der Schrödinger-Gleichung entzieht, weil die eingehenden Vertauschungsrelationen von anderer Form sind, als man sie bei Koordinaten und Impulsen oder Drehimpulsen gewohnt ist. Im Vordergrunde beider Fragestellungen steht eine den unendlichen Darstellungen eigentümliche *Häufungsschwierigkeit*.

Der Verfasser würde der Inangriffnahme des Massenproblems, so interessant es ist, gern noch aus dem Wege gehen und die Theorie lieber an den bekannten Abweichungen von der Dirac-Gleichung prüfen, doch ist die Ruhmasse nun einmal die nullte Näherung jeder Mechanik, und nachdem wir die Theorie hier mit Vorbedacht mechanico more begründet haben, müssen wir wohl oder übel versuchen, uns damit auseinanderzusetzen. Wir denken dabei übrigens nicht in erster Linie an eine Deutung der Elementarteilchen verschiedener Masse, die wohl doch nicht so nahe ist, wie es noch vor einigen Jahren scheinen konnte, sondern vor allem an eine Einordnung der *Antipartikel* in die unendlichen Darstellungen, die wegen der Möglichkeit von Wellengleichungen rein positiver Energie diese Frage erneut aufwerfen.

Die vorliegende Note ist im wesentlichen der mathematischen Seite der Sache gewidmet und setzt insofern die Methoden des Teiles I fort. Die physikalische Seite wird in einer gleichzeitig erscheinenden Mitteilung vom klassischen Standpunkte weiter entwickelt.

1. Massenoperator und Vertauschungsrelationen

Wir knüpfen unmittelbar an Abschnitt 4 von QM I, insbesondere die „Wellengleichung" a. a. O. (4.1) an. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher; wir wollen jedoch σ für $\varkappa$ schreiben, um anzudeuten, daß es sich um die Spinquantenzahl handelt und um Verwechslungen mit den Komponenten des Vektors $\varkappa^k$ zu vermeiden. Da wir an der Ruhmasse interessiert sind, gehen wir in (4.1) zum Schwerpunktssystem $p_1 = p_2 = p_3 = 0$ über. Die vierte Impulskomponente wird dann mc, wobei m die Ruhmasse bedeutet. Auf der rechten Seite von a. a. O.[1] (4.1) haben wir im allgemeinen statt des bisher der Einfachheit halber angenommenen, konstanten m_0 eine Funktion $m(I, K)$ der Invarianten QM I (3.2) des Momententensors zuzulassen. Das Massenproblem nimmt damit die Form an (beachte $\iota_4 = -\iota^4$; die Quadratwurzel kommt durch die Normierung der Geschwindigkeitskomponenten herein:

$$u^k = \iota^k / \sqrt{I^2 + K^2}):$$

[1] W. Wessel, Z. Naturforschg. **4a**, 645 [1949]. Im folgenden als QM I zitiert.

[2] F. Bopp, Z. Physik **125**, 615 [1948]; Z. Naturforschg. **1**, 196 [1946], **3a**, 564 [1948].

$$m\,\iota^4 = m\,(I, K) \,|\, I^2 + K^2 = m_I(K)\,. \qquad (1.1)$$

In der abgekürzten Notierung rechter Hand ist angedeutet, daß I gequantelt, also ein bloßer Index ist, während K ein kontinuierliches Spektrum hat und $m(I, K)$ davon analytisch abhängen kann. Die Frage ist, welche Eigenwerte m bei gegebenem $m_I(K)$ annehmen kann, wenn K und ι^4 zusammen mit der — in (1.1) nicht auftretenden, erst mit den Impulsen erscheinenden — Komponente x^4 des Vierervektors x^k den Relationen QM I (3.15), d. h.

$$[K\,\iota^4] = i x^4 \quad [\iota^4 x^4] = i K \quad [x^4 K] = -i\,\iota^4 \qquad (1.2)$$

genügen und zugleich die Bedingung QM I (3.21) erfüllen, d. i. in Hinblick auf (3.18) a. a. O.:

$$(x^4)^2 + K^2 - (\iota^4)^2 = -\sigma\,(\sigma + 1)\,. \qquad (1.3)$$

Was diese letzte Bedingung betrifft, die in QM I nur als eine spezielle Möglichkeit erscheint, so läßt sich zeigen, daß sie *notwendig* ist[3]. Man erhält nämlich durch systematische Auflösung der Vertauschungsrelationen QM I (3.13) unter Hinblick auf das allgemeine Schema (3.1) a. a. O. eine Reihe von Bedingungsgleichungen, die nur erfüllbar sind, wenn (1.3) besteht. Diese Gleichung bildet auch, wie wir in der gleichzeitig erscheinenden Mitteilung zeigen, eine Identität der Diracschen Algebra. Die gelegentlich unter der Annahme der Existenz von Darstellungen mit *positiven* Werten von (1.3) versuchte Deutung verschiedener Mesonenmassen muß daher aufgegeben werden.

2. Die Häufungsschwierigkeit

Eine wesentliche Schwierigkeit bei diesem Problem, die schon bei mehreren Autoren[4] auftrat, aber noch nicht in ihrem vollen Umfange erkannt zu sein scheint, ist nun die folgende. Die Eigenwerte von ι^4 sind nach QM I von der Form

$$\iota^4 = |I| + n\,, \quad n = 1, 2, 3\ldots, \qquad (2.1)$$

wobei $|I|$ den kleinsten Spin darstellt. Diese Eigenwerte sind im Rahmen unserer hermiteschen Darstellungen die einzigen und daher in demselben Maße wie diese von *notwendigem* Charakter. Übrigens erhalten auch die in [4] genannten russischen Autoren in allen von ihnen ausgewählten Beispielen diese Eigenwerte, obwohl sie sich nicht an alle unsere Vertauschungsrelationen binden. Wäre nun die rechte Seite von (1.1) einfach eine Konstante, so würden damit Eigenwerte von m die Form $(|I|+n)^{-1}$, $n = 1, 2, 3\ldots$ annehmen, d. h. sie würden sich gegen die Null häufen, was offenbar unannehmbar ist.

Diesem Übelstand ist auch durch eine andere Wahl von $m_I(K)$ in (1.1) nicht ohne weiteres abzuhelfen. Man erkennt das, sobald man von der ι^4-Darstellung, in der die Matrizen in QM I angegeben wurden — vgl. z. B. Gl. (3.28) a. a. O. —, zu einer K-Darstellung übergeht, in der also K und damit die rechte Seite von (1.1) diagonal ist[3]. Die Transformation wird durch eine unitäre Matrix $(\iota^4|K)$, d. h. also durch ein System von Orthogonalfunktionen vermittelt, das aus Polynomen in K mit Normierungsfunktionen (je nach dem Werte von σ) proportional $(\mathfrak{Sof}\,\pi K)^{-1/2}$ besteht. Hiermit läßt sich natürlich ι^4 selbst nicht darstellen, denn es würde ja die Form $\sum_{\iota^4} (K|\iota^4)\,\iota^4\,(\iota^4|K')$ haben, was sicher nicht konvergiert, nachdem die Reihe *ohne* ι^4 schon eine δ-Funktion ist; dagegen konvergiert wie immer die Reihe mit den *reziproken* Eigenwerten

$$(K|(\iota^4)^{-1}|K') = \sum_{\iota^4} (K|\iota^4)\,(\iota^4)^{-1}\,(\iota^4|K') \qquad (2.2)$$

und stellt den zu dem Eigenfunktionensystem gehörigen symmetrischen Integralkern dar. Wir haben ihn für $I = 1/2$, $\sigma = 1/2$ ausgerechnet, genauer gesagt nicht $(\iota^4)^{-1}$, sondern $(\iota^4 - 1/2)^{-1}$, was den Vorzug hat, in geschlossener Form darstellbar zu sein und für diese Betrachtung den gleichen Dienst tun dürfte. Dieser Kern lautet (die Indizes $1/2\ 1/2$ beziehen sich auf I und σ)

$$(K|(\iota^4 - 1/2)^{-1}|K') = S_{1/2\,1/2}(K, K')\,(\mathfrak{Sof}\,\pi K\,\mathfrak{Sof}\,\pi K')^{-1/2} \qquad (2.3)$$

mit

$$S_{1/2\,1/2}\left(\frac{z}{2}, \frac{z'}{2}\right) = \frac{1}{2}\left\{\frac{z - z'}{\mathfrak{Sin}\,\frac{\pi}{4}(z - z')} - \mathfrak{Sof}\,\frac{\pi}{4}(z + z') + \frac{z + z'}{\mathfrak{Sof}\,\frac{\pi}{4}(z - z')}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\pi}{4}(z + z') - 2\,z\,z'\right\} \cdot (1 + z^2)^{-1/2}(1 + z'^2)^{-1/2}\,. \qquad (2.4)$$

Damit geht (1.1), indem man von links mit $(\iota^4)^{-1}$ multipliziert, in eine Integralgleichung

$$\psi_m(K) = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_{1/2\,1/2}(K, K')\,m_{1/2}(K')\,\psi_m(K')\,dK'}{(\mathfrak{Sof}\,\pi K\,\mathfrak{Sof}\,\pi K')^{1/2}} \qquad (2.5)$$

[3] W. Wessel, Physic. Rev. 83 [1951], voraussichtlich Heft 5 oder 6.

[4] F. Bopp, Z. Naturforschg. 1, 196 [1946]; J. M. Gelfand u. A. M. Yaglom, Zhurnal Eksper. Teoret. Fiz. 18, 703 [1948].

über [das Zeichen $\simeq$ statt $=$ bezieht sich auf den Ersatz von $(\iota^4)^{-1}$ durch $(\iota^4 - 1/2)^{-1}$], die sich durch die Substitution

$$\psi'_m(K) = [m_{1/2}(K)]^{-1/2}\,\psi_m(K) \tag{2.6}$$

auch leicht symmetrisch schreiben läßt*. Die generelle Schwierigkeit liegt nun darin, daß die Masseneigenwerte als die *reziproken* Eigenwerte dieser Integralgleichung erscheinen. Sie werden sich also *immer* gegen die Null häufen, wenn nicht der Kern entweder ausgeartet oder singulär ist. Die erste Möglichkeit kommt wohl mathematisch nicht in Frage, und was die zweite betrifft, so überzeugt man sich leicht, daß $S_{1/2\,1/2}(K, K')$ wie gewöhnlich im Integrationsbereich keinerlei Singularitäten aufweist. Es bleibt also nur übrig, daß $m_{1/2}(K)$ selber solche Singularitäten hat, daß — mit Rücksicht auf (2.6) — die Funktion $(m_{1/2}(K)/\mathfrak{Sof}\,\pi K)^{1/2}$ nicht mehr quadratisch integrierbar ist.

Der Gedanke, ein physikalisch annehmbares Massenspektrum damit herstellen zu wollen, daß man die Integralgleichung künstlich singulär macht, ist nicht so gezwungen, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Alle bisherigen Versuche, die bekannten Partikelmassen als Operator-Eigenwerte zu deuten, haben entweder auf zu einfache Massenverhältnisse oder auf unwahrscheinlich viele Eigenwerte geführt. Eine singuläre Integralgleichung kann aber sehr wohl nur einen oder einige stark streuende Eigenwerte haben. Im übrigen besteht noch ein viel stärkeres Argument für eine solche Möglichkeit. Der Verfasser wurde nämlich schon vor längerer Zeit durch Fortsetzung der Gedankengänge, die den ursprünglichen Anlaß zu dieser ganzen Theorie gaben, zu einem sehr stark singulären Massenoperator geführt, nämlich der Funktion

$$m(I, K) = m_0\,\mathfrak{Sof}\left(\frac{3}{2}\,\frac{\hbar\,c}{e^2}\,K + \text{const.}\right). \tag{2.7}$$

Die Zahl $\frac{3}{2}\,\frac{\hbar\,c}{e^2}$ ist etwa gleich 205,5, und mit einer so schnell veränderlichen Funktion ließ sich nicht recht ein Sinn verbinden, so daß wir dieser Betrachtung zunächst keine Bedeutung beigelegt haben. Nachdem nun aber die Hebung oder Majorisierung von $\mathfrak{Sof}\,\pi K$ im Unendlichen gerade eine der bestehenden Möglichkeiten zur Behebung der Häufungsschwierigkeit in (2.5) ist, verdient die Gl. (2.7) doch wohl Beachtung. Wir teilen aus diesem Grunde ihre Ableitung in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit mit.

* Man erhält also reelle Eigenwerte auch ohne die Vorsicht von QM I, Abschnitt 4.

Die Einführung von singulären Massenoperatoren schließt den weiteren Gebrauch der ι^4-Darstellung aus, denn die in (2.5) auftretenden $(\mathfrak{Sof}\,\pi K)^{-1/2}$ sind, wie oben erwähnt wurde, die wesentlichen Normierungsfaktoren der Transformationsfunktionen, und in dem Maße, wie $m_{1/2}(K)/\mathfrak{Sof}\,\pi K$ nicht mehr integrabel ist, konvergieren auch die Matrixelemente

$$(\iota^4 | m_{1/2}(K) | \iota^{4\prime})$$

nicht mehr. Man ist also zunächst auf die Integralgleichung angewiesen und wird sich mit Hinblick auf die Möglichkeit eines Massenoperators der Form (2.7) vor allem fragen müssen, ob es überhaupt Lösungen von Integralgleichungen gibt, deren Kern im Unendlichen wesentlich singulär wird. Wir haben hier eine Formulierung gefunden, die das Problem zwar noch nicht ganz löst, aber doch auf eine sehr einfache Form bringt und die Frage nach der Existenz von Lösungen unbedingt positiv zu beantworten erlaubt.

3. Differentialdarstellungen[5]

Wenn man einen ganz beliebigen Massenoperator $m_I(K)$ diskutieren will, insbesondere einen solchen, der wie (1.1) eine Irrationalität enthält, ist es offenbar das Gegebene, an einer Darstellung festzuhalten, in der K diagonal ist. Wenn nun die Größe ι^4 auf der linken Seite von (1.1) nicht als Integraloperator existiert, so könnte es doch sein, daß es einen Differentialoperator dafür gibt. In der Tat hatten wir in der Arbeit, die zuerst diese unendlichen Darstellungen einführte[6], ι^4 in der Form

$$\iota^4 = \frac{1}{4}\sum_{k=1}^{4}(p_k^2 + q_k^2) \tag{3.1}$$

gefunden [vgl. Gl. (17) und (18) a. a. O.[6]], wo die p_k und q_k sich wie gewöhnliche kanonisch konjugierte Variable verhalten. Gl. (3.1) kann natürlich als Differentialoperator geschrieben werden und bildet in Verbindung mit den Gln. (19) und (20) a. a. O.[6] eine

[5] Die folgenden Darstellungen ließen sich auch aus einer Arbeit Bargmanns über irreduzible unitäre Darstellungen der Lorentz-Gruppe in drei Dimensionen (V. Bargmann, Ann. of Math. **48**, 568 [1947]) ableiten, da die Vertauschungsrelationen (1.2) zusammen mit der Relation (1.3) diese Gruppendarstellungen gerade bestimmen. Dem speziellen Werte $-\sigma(\sigma+1)$ der rechten Seite von (1.3), der durch unser allgemeines Schema verlangt wird, entspricht die Darstellungsklasse D_k^+ von Bargmann. Die Äquivalenz ist aber rein formal, und da auch die Methoden Bargmanns sich von den dem Physiker geläufigen entfernen, begnügen wir uns mit diesem Hinweis.

[6] W. Wessel, Physic. Rev. **76**, 1512 [1949].

infinitesimale Darstellung der Vertauschungsrelationen (1.2), die auch (1.3) genügt. Offenbar bildet (3.1) bis auf einen Faktor 1/2 eine Summe von vier Hamilton-Funktionen des harmonischen Oszillators. Um eine möglichst einfache Darstellung zu bekommen, deren Geltungsbereich wir noch untersuchen werden, schreiben wir uns einmal den zugehörigen Differentialoperator für den kugelsymmetrischen Fall auf, und zwar gleich für N Dimensionen, wobei er

$$\iota^4 = \frac{1}{4}\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{N-1}{r}\frac{d}{dr} + r^2\right) \tag{3.2}$$

lautet. Es ist nun eine vielleicht nicht sehr bekannte Eigentümlichkeit des harmonischen Oszillators, daß seine kugelsymmetrischen Eigenfunktionen für eine Dimensionszahl größer als 3 nur nach geraden Potenzen des Radius fortschreiten. In der Tat hat die zu (3.2) gehörige „charakteristische Gleichung", d. i. die quadratische Gleichung, die die Potenz der niedersten Glieder in der Entwicklung der Eigenfunktionen von (3.2) an der Stelle $r = 0$ angibt, die Wurzeln Null und $2-N$. Die zu der zweiten Wurzel gehörige Eigenfunktion bleibt also nur für ein und zwei Dimensionen überall endlich. Für $N = 3$ ist sie noch quadratisch integrierbar, weil das Volumelement proportional r^2 ist; für $N = 4$ beginnt sie aber mit r^{-2}, ihr Quadrat mit r^{-4}, während das Volumelement nur mit r^3 geht. Von hier an fallen also alle Lösungen der zweiten Klasse als Eigenfunktionen aus, und man hat demgemäß für $N \geqslant 4$ für den harmonischen Oszillator kugelsymmetrische Eigenfunktionen nur noch zu den Eigenwerten $N/2 + 2n$, $n = 0, 1, 2 \ldots$ Dividiert man nun, wie es in (3.2) verlangt wird, nicht wie beim Oszillator durch 2, sondern durch 4, so erhält man die Eigenwerte

$$\iota^4 = \frac{N}{4} + n\,, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots \tag{3.3}$$

und hat es in der Hand, die Eigenwertfolge (2.1) herzustellen, indem man

$$N = 4|I| + 4 \tag{3.4}$$

setzt. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind dann von der Form (in Diracs neuerer Symbolik)[7]

$$|n\rangle = e^{-r^2/2} H_n^{(N)}(r)\,, \tag{3.5}$$

wo die $H_n^{(N)}$ hermitesche Polynome für die Dimensionszahl N darstellen.

[7] P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford 1947.

Der Operator (3.2) wird durch

$$\varkappa^4 = \frac{1}{4}\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{N-1}{r}\frac{d}{dr} - r^2\right) \tag{3.6}$$

und

$$K = \frac{1}{2i}\, r\frac{d}{dr} - \frac{Ni}{4} \tag{3.7}$$

zu einem Tripel vervollständigt, das den Vertauschungsrelationen (1.2) genügt; dies folgt wieder aus [6] mit dem Unterschiede, daß wir, um für K einen Differentialoperator *erster* Stufe zu haben, K durch $\varkappa^4$ und $\varkappa^4$ durch $-K$ ersetzt haben, was die Vertauschungsrelationen unverändert läßt. Aus dem Früheren folgt auch die Hermitezität aller Operatoren. Für (3.2) und (3.6) ist sie übrigens ohnehin augenscheinlich, und für (3.7) erkennt man sie leicht, wenn man sich die Matrixelemente von K hinschreibt, immer mit Rücksicht darauf, das das Volumenelement proportional r^{N-1} ist.

Mit den vorliegenden Operatoren haben wir, insofern als wir nur kugelsymmetrische zuließen, eine *Auswahl* aus den vorhandenen Möglichkeiten getroffen; anderseits sind wir weiter gegangen als in [6], indem wir eine beliebige Dimensionszahl zuließen. Was das bedeutet, erkennt man, wenn man (3.2), (3.6) und (3.7) in die einzige im Rahmen dieses reinen Massenproblems noch verbleibende Bedingungsgleichung (1.3) einsetzt. Man erhält

$$\frac{N}{4}\left(1 - \frac{N}{4}\right) = -\sigma(\sigma+1)$$

oder, da N wesentlich positiv ist,

$$N = 4\sigma + 4\,. \tag{3.8}$$

Das stimmt mit (3.4) überein, wenn σ seinen *Mindestwert* $|I|$ annimmt. Für diesen speziellen, aber vor allem interessanten Fall ist unsere gegenwärtige Operatordarstellung also vollgültig.

4. Eine Differenzengleichung

Mit Hilfe der Gl. (3.7) ließe sich ein reiner Exponentialoperator wie (2.7) schon recht übersichtlich darstellen. Wir können aber noch einen Schritt weiter gehen und K wieder diagonal wählen. Die Transformationsfunktionen sind die Eigenfunktionen von (3.7), also, gleich in normierter Form,

$$|K\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, r^{-N/2} e^{2iK\ln r}\,. \tag{4.1}$$

Die unitäre Transformation von der ι^4- zur K-Darstellung lautet danach mit (3.5) und (4.1)

$$\langle K|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty r^{-N/2} e^{-2iK\ln r} e^{-r^2/2} H_n^{(N)}(r) r^{N-1}\,dr. \tag{4.2}$$

Mit ihrer Hilfe könnte man auch den Operator (3.2) in eine K-Darstellung umrechnen. Bequemer kommt man folgendermaßen zum Ziel. Wir führen eine Hilfsvariable ξ ein durch

$$r = e^{\xi}. \tag{4.3}$$

Damit wird

$$K = \frac{1}{2i}\frac{d}{d\xi} - \frac{Ni}{4} \tag{4.4}$$

und

$$\left.\begin{matrix}\iota^4\\ \varkappa^4\end{matrix}\right\} = \frac{1}{4}\left(-e^{-2\xi}\frac{d^2}{d\xi^2} - (N-2)\,e^{-2\xi}\frac{d}{d\xi} \pm e^{2\xi}\right). \tag{4.5}$$

Der Übergang zur K-Darstellung vollzieht sich dann wie der Übergang vom Koordinaten- zum Impulsraume, d. h. indem man nach (4.4)

$$\frac{d}{d\xi} = 2iK - \frac{N}{2} \tag{4.6}$$

und gleichzeitig

$$\xi = \frac{i}{2}\frac{d}{dK} \tag{4.7}$$

setzt. Wir haben dann nach einer bekannten Formel

$$e^{\pm 2\xi} f(K) = e^{\pm i\frac{d}{dK}} f(K) = f(K \pm i), \tag{4.8}$$

und ι^4 und $\varkappa^4$ werden *Differenzenoperatoren*:

$$\left.\begin{matrix}\iota^4\\ \varkappa^4\end{matrix}\right\} f(K) = -\frac{1}{4}\left((2iK+1)^2 - \left(\frac{N}{2}-1\right)^2\right) \tag{4.9}$$

$$\cdot f(K-i) \pm \frac{1}{4} f(K+i). \tag{4.10}$$

Es ist nicht schwer zu verifizieren, daß diese Operatoren in Verbindung mit K als Multiplikationsoperator den Gln. (1.2), (1.3) genügen. Die Funktionen (4.2) sind die Eigenfunktionen des Differenzenoperators (4.9). Wir haben eine Differenzengleichung mit Eigenwerten.

Für den physikalisch hauptsächlich interessierenden Fall des Minimalspins 1/2, also $I = 1/2$, haben wir nach (3.4)

$$N = 6 \tag{4.11}$$

zu setzen. Die Funktion zum niedrigsten Eigenwerte $\iota^4 = 3/2$, $n = 0$ wird dann nach (4.2) mit $H_0^{(6)} = 1$:

$$\langle K|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-2iK\ln r - r^2/2} r^2\,dr = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, 2^{-iK}\,\Gamma\left(-iK+\frac{3}{2}\right), \tag{4.12}$$

und es ist leicht zu sehen, daß diese Funktion der aus (4.9) für $N = 6$ folgenden Differenzengleichung

$$-\left(iK+\frac{3}{2}\right)\left(iK-\frac{1}{2}\right) f(K-i) + \frac{1}{4} f(K+i) = \frac{3}{2} f(K) \tag{4.13}$$

tatsächlich genügt.

Das Eigenwertproblem (1.1) für die Masse schreibt sich nun für den Fall $I = 1/2$, $\sigma = 1/2$, wenn man die Eigenfunktion zum Eigenwerte m mit χ_m bezeichnet:

$$m\left\{-\left(iK+\frac{3}{2}\right)\left(iK-\frac{1}{2}\right)\chi_m(K-i) + \frac{1}{4}\chi_m(K+i)\right\} = m\left(\frac{1}{2}, K\right)\sqrt{\frac{1}{4}+K^2}\,\chi_m(K). \tag{4.14}$$

Man kann es auf eine symmetrische Form bringen, indem man

$$\chi_m(K) = \frac{2^{-iK}\,\Gamma\left(-iK+\frac{3}{2}\right)\varphi_m(K)}{\left(\frac{1}{4}+K^2\right)\mathfrak{Sof}\,\pi K} \tag{4.15}$$

setzt. Die Differenzengleichung geht dann über in

$$\frac{m}{2}\left\{\left(\frac{1}{2}-iK\right)\varphi_m(K-i) + \left(\frac{1}{2}+iK\right)\varphi_m(K+i)\right\} = m\left(\frac{1}{2}, K\right)\sqrt{\frac{1}{4}+K^2}\,\varphi_m(K). \tag{4.16}$$

In dieser Form diskutieren wir sie in der gleichzeitig erscheinenden Mitteilung weiter.

Vom Standpunkt der Transformationstheorie verdient noch bemerkt zu werden, daß die Eigenfunktionen $\langle K|n\rangle$ von (4.2) nicht identisch sind mit den weiter oben erwähnten $\langle K|\iota^4\rangle$, obwohl beide von einer ι^4- in eine K-Darstellung transformieren. Der Unterschied liegt in der Phase, die durch die Unitaritätbedingung nicht festgelegt wird. Die Absolutbeträge lassen sich mit Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen der Gamma-Funktion in den trigonometrischen bzw. hyperbolischen Funktionen ineinander umrechnen.

Zur Theorie des Elektrons II

Von WALTER WESSEL
USAF Institute of Technology, Wright Field, Dayton, Ohio (USA)

(Z. Naturforschg. **6a**, 478—483 [1951]; eingegangen am 27. April 1951)

Das im ersten Teil dieser Arbeit aufgestellte Programm für die Bestimmung des Massenoperators wird mit einigen Einschränkungen zu Ende geführt. Die auf klassischem Wege dafür gefundene Form steht im Einklange mit einer inzwischen aufgefundenen, quantentheoretischen Bedingung. Wesentlich für die Durchführung ist eine von zehn neuen Identitäten der Diracschen Algebra.

Die vorliegende Theorie sucht, wie schon einige Male auseinandergesetzt wurde, das Auftreten der neuen Variablen, mit denen der Elektronenspin in Diracs Theorie beschrieben wird, aus dem Auftreten höherer Zeitableitungen in der klassischen Bewegungsgleichung des Elektrons zu erklären und damit Diracs Theorie zugleich zu verallgemeinern. In dem vorangehenden Teile dieser Arbeit[1] hatte das zur Aufstellung eines geschlossenen Systems („Ringes") von Poisson-Klammern geführt, die einerseits die klassischen Bewegungsgleichungen möglichst getreu aus einer Hamiltonschen Funktion ableiten, anderseits durch Umdeutung in Vertauschungsrelationen zur Quantelung führen sollten. Von diesen Programmpunkten ist inzwischen der zweite durch Arbeiten von Bopp und Bauer[2] und dem Verfasser[3] weitgehend erledigt worden, und es sind auch neue Gesichtspunkte für den ersten aufgetreten. Wir kommen damit auf die Frage der Bewegungsgleichungen zurück. Wie in ThE I sind die folgenden Betrachtungen, von einigen quantentheoretischen Ausblicken abgesehen, rein *klassischer* Art.

Die Bewegungsgleichungen sind insofern noch *unbestimmt*, als die Ruhmasse in einer willkürlichen Art von den Invarianten der Spinmechanik abhängen kann. Der Grund für diese Willkür ist durch Bopp[4] sehr klar geworden: er entspricht, wenigstens in dem Maße, wie sich diese Theorie aus einem Variationsprinzip ableiten läßt, der Unbestimmtheit der Dichtefunktion bzw. der „cut-off"-Funktion, die die endliche Ausdehnung des Elektrons beschreibt. Bopp und andere Autoren (vgl.[4]) haben schon eine Reihe von Funktionen dafür angesetzt, ohne eine davon überzeugend ausgezeichnet zu finden. Die Bestimmung des Massenoperators ist damit zu einem Hauptproblem der hier versuchten Theorie geworden.

Man braucht zu seiner Lösung nicht unbedingt von einer Dichtefunktion auszugehen, deren Existenz sowieso etwas zweifelhaft ist. Wir haben im allgemeinen (für $I \neq 0$, vgl. die Diskussion in QM I) gar kein Hamiltonsches Prinzip, sondern nur eine Hamiltonsche Funktion. Es genügt, wenn der Massenoperator als solcher wohldefiniert ist, und hierzu wird man auf quantentheoretischem Wege zu einem stark einschränkenden Kriterium geführt, wenn man von den unendlichen Darstellungen des Verfassers[3] ausgeht. Man erhält dann im allgemeinen eine Häufung der Masseneigenwerte gegen die Null und entgeht dem nur, mindestens im Sinne einer *notwendigen* Bedingung[5], wenn der Massenoperator als Funktion einer der erwähnten Invarianten entweder nichtintegrable Singularitäten im Endlichen aufweist oder im Unendlichen wesentlich — wie ein cosinus hyperbolicus — singulär wird. Alle bisher versuchten Funktionen werden damit ausgeschlossen.

Es fragt sich, was dieses Verhalten, das zu einer recht unbequemen, singulären Integralgleichung für die Massen führt, klassisch zu bedeuten hat, und ob man vielleicht durch klassische Argumente diese Funktion vollständiger bestimmen kann. In der Tat war in ThE I eine darauf bezügliche Fragestellung unerledigt geblieben. Wir hatten ursprünglich versucht, die *Reaktionskraft der Strahlung* in ihrer vollen, nichtkonservativen Form in die Bewegungsgleichungen aufzunehmen. Die weitere Entwicklung hatte das als undurchführbar erwiesen und schließlich in ThE I durch Gesichtspunkte der Kompatibilität zur

[1] W. Wessel, Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946], abgedruckt in FIAT-Report 1131. Im folgenden als ThE I zitiert.

[2] F. Bopp u. F. L. Bauer, Z. Naturforschg. **4a**, 611 [1949]; F. L. Bauer, ebenda **4a**, 720 [1949].

[3] W. Wessel, Physic. Rev. **76**, 1512 [1949]; Z. Naturforschg. **4a**, 645 [1949]. Im folgenden als QM I zitiert.

[4] F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948].

[5] W. Wessel, Z. Naturforschg. **6a**, 473 [1951].

Ableitung der Bewegungsgleichungen aus einer Hamilton-Funktion geführt, die in der Neubegründung durch Bopp[4] darauf hinauskommt, daß man nur den reversiblen Teil der Strahlungskraft (bis zu einer höheren Näherung) berücksichtigt. Sobald man nun in dieser Hamilton-Funktion überhaupt eine Abhängigkeit des Massenoperators von den Invarianten der Spinmechanik annimmt, ist die Bewegung des Ladungsschwerpunktes immer ungleichförmig beschleunigt, auch bei reiner Trägheitsbewegung (konstantem Impuls). Daher besteht auch immer eine irreversible Ausstrahlung, im letztgenannten Falle das korrespondenzmäßige Gegenstück zu dem Vermögen des Diracschen Elektrons, auch bei kräftefreier Bewegung gegebenenfalls in ein „Loch" zu springen. Der Gedanke, die dabei ausgestrahlte Energie einfach zu ignorieren, erscheint doch wohl nur überzeugend, wenn damit die Hamilton-Funktion völlig *bestimmt* wird.

In der Quantenelektrodynamik wird die Konstanz der Energie dadurch gewahrt, daß man den ausgestrahlten Teil in der *Feldenergie* mitzählt. Diese erscheint additiv neben dem Massenoperator[6]; die neuere Entwicklung ist geradezu gekennzeichnet durch die Schwierigkeit, sie reinlich davon zu trennen. Wenn man das bedenkt, kommt man fast zwangsläufig zu einem Prinzip, auf das wir schon vor längerer Zeit[7] durch Gesichtspunkte formaler Einfachheit geführt wurden und das in ThE I unerfüllt blieb: man berücksichtige auch in der „Feldmechanik" den irreversiblen Teil der Strahlungskraft dadurch, daß man die ausgestrahlte Energie in der *Ruhmasse* mitzählt. Wenn das möglich ist, und man wird sehen, daß es in gewissen Grenzen gelingt, hat man eine physikalische Vorschrift zur Festlegung des Massenoperators, denn dieser ist ja die einzige noch verbleibende Unbekannte in den Bewegungsgleichungen.

Der Grund, weshalb wir in ThE I mit diesem Prinzip nicht durchkamen, war neben der damals noch bestehenden Unsicherheit in der Deutung der ganzen Spinmechanik besonders der Umstand, daß die Konstanten der inneren Bewegung im Rahmen der klassischen Theorie als nicht bestimmbar erschienen. Inzwischen hat die quantentheoretische Analyse nicht nur diese Konstanten deuten helfen und ihre Eigenwerte festgelegt, sondern überdies zu der Erkenntnis geführt, daß ein bestimmtes Zwischenintegral der Bewegungsgleichungen zu den Identitäten der zugrundeliegenden Algebra gehört und daher gar nicht frei wählbar ist. Damit wird die obengenannte Vorschrift wohldefiniert, wenn man sich auf die *kräftefreie Bewegung* beschränkt und annimmt, daß sich das Teilchen mit einer *bestimmten Masse* im Zustande seines *kleinsten Spins* befindet. Sie ist leicht ausführbar und liefert für den Massenoperator tatsächlich eine Funktion mit dem auf Grund der quantentheoretischen Untersuchung zu verlangenden Verhalten, zufällig gerade in der einfachsten Form eines hyperbolischen Cosinus für *alle* Argumentwerte. Die Beschränkung auf den kleinsten Spin ist wesentlich, weil nur dieser eine Lorentz-Invariante ist. Äußere Felder müßten vielleicht noch im Massenoperator berücksichtigt werden. Jedenfalls wird der Operator der unbeschleunigten Ruhmasse in seiner analytischen Form mit Einschluß einer Fundamentalkonstanten (der Feinstrukturkonstanten) auf diese Weise völlig festgelegt.

1. Die Identitäten der Spinmechanik

Die von uns benutzten Variablen sind nach dem Muster der Diracschen Feldgrößen aufgebaut und unterliegen in Folge davon einer Reihe von Identitäten. Die Fülle dieser Beziehungen ist durch die Beiträge mehrerer Autoren, auf die sich der erste Teil dieser Arbeit stützte, noch nicht ausgeschöpft. Wir wollen auch hier, um die Spinoralgebra nicht wieder aufrollen zu müssen, von einer Systematik absehen und nur die wirklich gebrauchten Beziehungen noch einmal übersichtlich und ergänzt zusammenstellen.

Natürlich sind diese Identitäten partikuläre Integrale der Bewegungsgleichungen. Man muß sich fragen, ob sie *wesentlich* sind, da nur mit ihrer Hilfe das Problem völlig bestimmt wird. Wir wollen uns hier auf den Standpunkt stellen, daß diejenigen Identitäten wesentlich sind, die auch aus dem Variationsprinzip bei Bopp folgen. Nicht alle daraus folgenden sind wesentlich (vgl. QM I), doch sind umgekehrt alle hier benutzten auch von Bopps Variablen erfüllt.

Das Teilchen wird also beschrieben[8], außer durch Koordinaten und Impulse, durch seine vom Impuls unabhängige Vierergeschwindigkeit u_k und den Tensor M_{ik}, $i, k = 1 \ldots 4$, seines magnetischen und elektrischen Momentes, von dem sich übrigens das elektrische nachher auch noch als abhängig erweisen wird. Wir schreiben auch M und Π für die Vektoren mit

[6] Vgl. etwa E. Fermi, Rev. mod. Physics **4**, 131 [1932] oder W. Heitler, The Quantum Theorie of Radiation (Oxford 1936) Chap. III, § 10.

[7] W. Wessel, Naturwiss. **30**, 606 [1942]; Ann. Physik (5) **43**, 565 [1943].

den Komponenten M_{23}, M_{31}, M_{12} bzw. M_{14}, M_{24}, M_{34}. Der Spin ist dann durch[9]

$$\sigma(\sigma+1) = M^2 \tag{1.1}$$

gegeben, da $-M\hbar$ in Verbindung mit dem Bahndrehimpuls in Zentralfeldern konstant ist [vgl. ThE I, Gl. (6.22) bzw. (7.22) oder B o p p [10]]. Quantentheoretisch sind die Werte von σ wegen der Unendlichkeit der Matrizen nach oben nicht beschränkt, d. h. der Spin ist wie ein gewöhnlicher Drehimpuls „angeregter" Werte fähig. Es gibt aber einen tiefsten Wert dafür, und dieser ist durch die Invarianten des *vollen* Momententensors festgelegt. Wir schreiben dazu

$$M^2 - II^2 = I^2 - K^2 \tag{1.2}$$

$$M\,II = I\,K \tag{1.3}$$

bzw. $I^2 - K^2 - 1$, wenn es sich um die Operatoren handelt. Die Forderung der Hermitezität führt dann dazu [vgl. QM I (1.3)], daß σ nicht kleiner als $|I|$ sein kann. Mit Hinblick auf dieses quantentheoretische Ergebnis sei es erlaubt, auch in dieser klassischen Theorie I als den „kleinsten Spin" zu bezeichnen.

Außer in der wohlbekannten Bedeutung von (1.1) tritt nun der Spin in dieser relativistischen Theorie noch in einer sehr ähnlichen Verbindung mit den vierten Komponenten der Vierergeschwindigkeit und ihrer Zugeordneten auf, deren Natur bisher nicht erkannt wurde. Die Vierergeschwindigkeit erscheint bei uns als zeitartiger Einheitsvektor in Richtung eines Vektors ι_k, $k = 1 \ldots 4$, mit der Invarianten

$$\iota_k\,\iota^k = -(I^2 + K^2) \tag{1.4}$$

(bzw. $I^2 + K^2 - 1$) als

$$u_k = \iota_k / \sqrt{I^2 + K^2}\,. \tag{1.5}$$

[8] Die in ThE I verwendeten j_i, k_i, M_{ik}, I, J waren dimensioniert. Wir führen sie hier auf dimensionslose ι_i, $\varkappa_i$, M_{ik}, I, K zurück, indem wir die Skalare und Vektoren in Vielfachen von $\Gamma\hbar$, die Momente in Vielfachen von $\Gamma\lambda\hbar$ ausdrücken. Es soll also z. B. $j_k = \Gamma\hbar\,\iota_k$ sein. Damit fallen Γ und λ heraus, und die Poisson-Klammern — vgl. z. B. (2.7) weiter unten — nehmen einen Faktor $1/\hbar$ an. Sie werden dann bei der Verwandlung in Vertauschungsrelationen von $\hbar$ frei, während umgekehrt in den Bewegungsgleichungen (2.3)—(2.6) ein Faktor $\hbar$ stehen bleibt. Bei B o p p kommt dieser Faktor herein durch Entwicklung nach der elementaren Länge l. Es ist merkwürdig und entspricht einer vom Verfasser oft hervorgehobenen Schwierigkeit in der Interpretation des Spins durch Strahlungskräfte, daß man l von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge und nicht etwa des Elektronenradius anzunehmen hat (vgl. B o p p [4]; die Annahme $\varrho = 1$ führt auf $l = 2\hbar/m_0 c$).

Mit ι^k und M_{ik} läßt sich ein raumartiger Vektor $\varkappa_i$ bilden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er parallel $\iota^k M_{ki}$ und vom Betrage

$$\varkappa_k\,\varkappa^k = I^2 + K^2 \tag{1.6}$$

ist. Er bestimmt eine „zugeordnete" Geschwindigkeit (raumartiger Einheitsvektor)

$$U_k = \varkappa_k / \sqrt{I^2 + K^2}\,. \tag{1.7}$$

Die drei Größen ι^4, $\varkappa^4$ und K bilden nun einen Unterring von P o i s s o n - Klammern bzw. Vertauschungsrelationen, was dazu führt[11], daß sie sämtlich mit

$$\varrho^2 = (\varkappa^4)^2 + K^2 - (\iota^4)^2 \tag{1.8}$$

vertauschbar sind. Diese Beziehung trat zunächst als *partikuläres Integral* auf. Es erschienen positive und negative Werte von ϱ^2 als zulässig, wobei die positiven eine einfache korrespondenzmäßige Deutung verschiedener Mesonenmassen als möglich erscheinen ließen[11]. Diese Möglichkeit bestand jedoch, wie wir schon a. a. O. betonten, in den vorhandenen quantentheoretischen Darstellungen nicht, denn diese gründeten sich auf

$$\varrho^2 = -\sigma(\sigma+1) = -M^2\,. \tag{1.9}$$

In der Tat gehört die Beziehung

$$(\varkappa^4)^2 + K^2 - (\iota^4)^2 + M^2 = 0 \tag{1.10}$$

zu den Identitäten der Diracschen Algebra. Das erscheint zunächst verwunderlich, da sie ja keine Invariante ist. Sie bildet vielmehr in Verbindung mit (1.2) die 44-Komponente eines symmetrischen Tensors,

$$\varkappa_i\,\varkappa^k + M_{il}\,M^{kl} - \iota_i\,\iota^k - I^2\,\delta_i^k = 0\,, \tag{1.11}$$

der natürlich nur als Ganzes verschwinden kann. In den Spinoren von ThE I geschrieben bedeutet das

$$k_{\dot\varrho\sigma}\,k^{\dot\mu\nu} + \frac{1}{\lambda^2}\,m_{\dot\varrho}^{\ \dot\mu}\,m_\sigma^{\ \nu} - j_{\dot\varrho\sigma}\,j^{\dot\mu\nu} + \delta_{\dot\varrho}^{\ \dot\mu}\,\delta_\sigma^{\ \nu}\,\Lambda\Lambda \equiv 0\,. \tag{1.12}$$

Tatsächlich werden diese Beziehungen durch die Größen (3.4), (3.7) bzw. (4.4), (4.7) a. a. O. identisch

[9] In QM I wurde σ durch $\varkappa$ bezeichnet, was sich aber in Verbindung mit dem Vierervektor $\varkappa^k$ als unpraktisch erwiesen hat.

[10] F. B o p p, Z. Naturforschg. **1**, 196 [1946]. Man beachte jedoch, daß unser M nicht als Vektorprodukt darstellbar und daher σ quantenmechanisch nicht auf ganzzahlige Werte beschränkt ist.

[11] W. W e s s e l, Z. Naturforschg. **3a**, 559 [1948].

erfüllt. Sie gelten auch bei Bopp und Bauer, wo sie wegen des Verschwindens von I und wegen der von 1 bis 5 laufenden Summation einfach

$$g_{\gamma\alpha}\, g_{\gamma\beta} - g_\alpha\, g_\beta \equiv 0 \tag{1.13}$$

lauten, wie die Autoren selbst bemerken. Mit Hinblick darauf werden wir diese zehn Identitäten, insbesondere (1.10), als *wesentlich* betrachten.

Die Wahl der unabhängigen Veränderlichen ist danach auf viele Weisen möglich. Ihre Anzahl beträgt 7, wie schon Kofink[12] ausgerechnet hat. In der Tat bauen sich die 16 Variablen auf 4 komplexen Spinoren auf, von denen, wie ebenfalls Bopp und Bauer bemerkten, noch eine Phase willkürlich bleibt; die Vektoren und Tensoren von ThE I sind nämlich invariant gegen eine Transformation

$$\psi \to \psi\, e^{i\varphi}\,, \quad \chi \to \chi\, e^{-i\varphi}$$

der Spinoren. Die natürlichste Wahl vom physikalischen Standpunkte ist wohl, die drei Komponenten der Geschwindigkeit mit dem Vektor des magnetischen Momentes und seinem Minimalwert I als Unabhängige zu betrachten. Auf die verschiedenen Möglichkeiten der Elimination brauchen wir nicht einzugehen; es sei nur zur Berichtigung eines Versehens in QM I bemerkt, daß die Invarianten $j^i M_{ik}$ und $j^i M^*_{ik}$ nicht von den andern Beziehungen unabhängig sind, sondern zusammen die Relation (1.2) ergeben.

2. Die Differentialgleichung des Massenoperators

Die Bewegungsgleichungen übernehmen wir unverändert aus ThE I. Ein Strich bedeutet die Ableitung nach der Weltlinie. m ist die Masse, die von I und K abhängen kann. Da I zeitkonstant (und diskret gequantelt) ist, ist die wesentliche Unabhängige K. Diese Größe ist auch quantentheoretisch kontinuierlich veränderlich. $m(I, K)$ bestimmt die Energie durch

$$u_k\, g^k = -\, m\,(I, K)\, c\,. \tag{2.1}$$

g^k, $k = 1 \ldots 4$, ist der Impuls mit Einschluß des Vierervektorpotentials. Durch Übergang von u_k zu U_k entsteht eine „zugeordnete" Masse:

$$U_k\, g^k = -\, M\, c\,, \tag{2.2}$$

deren Mitführung, ebenso wie die von U_k, formale Erleichterungen bietet.

[12] W. Kofink, Ann. Physik (5) **38**, 421 [1940].

In der neuen Schreibweise[8] lauten die Bewegungsgleichungen (bezüglich des Auftretens der Planckschen Konstanten siehe das in [8] Gesagte)

$$u_i' = \frac{K}{\hbar\,(I^2 + K^2)} \{m c\, U_i - M c\, u_i - g^l M_{li}/K\} + \frac{1}{\hbar}\, U_i \frac{\partial m c}{\partial K}\,, \tag{2.3}$$

$$U_i' = \frac{K}{\hbar\,(I^2 + K^2)} \{m c\, u_i - M c\, U_i - g_i\} + \frac{1}{\hbar}\, u_i \frac{\partial m c}{\partial K}\,, \tag{2.4}$$

$$K' = \frac{1}{\hbar}\, M c\,, \qquad I' = 0\,, \tag{2.5}$$

$$M'_{ik} = \frac{1}{\hbar}\,(u_i\, g_k - u_k\, g_i)\,. \tag{2.6}$$

Die Poisson-Klammern nehmen mit [8] die Form an

$$(M_1, M_2) = \frac{1}{\hbar}\, M_3 \tag{2.7}$$

usw., vgl. QM I (3.1). Durch Ersetzen der runden Klammern durch das Vertauschungssymbol und Einführung eines Faktors $i\hbar$ rechterhand entstehen daraus die Vertauschungsrelationen, wie sie den Darstellungen[3] zugrunde liegen.

Unser Prinzip verlangt nun [vgl. ThE I (7.2) bzw. (8.2)] eine Zunahme der Masse gemäß

$$m' = \frac{2}{3}\, \frac{e^2}{c^2}\, u_i'\, u^{i\prime}\,. \tag{2.8}$$

Die linke Seite dieser Gleichung lautet mit (2.5)

$$m' = \frac{\partial m}{\partial K}\, K' = \frac{1}{\hbar}\, \frac{\partial m}{\partial K}\, \dot{M}\, c\,. \tag{2.9}$$

Rechterhand in (2.8) entstehen durch Quadrieren von (2.3) zwei quadratische Invarianten und ein gemischtes Glied. Wir betrachten zunächst dieses, d. h. den Faktor von $\frac{\partial m c}{\partial K}$. Er lautet bis auf weitere Faktoren

$$m c\, U_i\, U^i - M c\, u_i\, U^i - g^j M_{ji}\, U^i/K\,. \tag{2.10}$$

Hier ist $U_i U^i = 1$, $u_i U^i = 0$, letzteres weil U^i parallel $u_j M^{ji}$ ist. Ferner gilt nach ThE I (5.2) bzw. (6.2) in der Schreibweise[8]

$$M_{ji}\, U^i = -\, M_{ij}\, U^i = -\, K\, u_j\,. \tag{2.11}$$

Das letzte Glied in (2.10) wird daher zu $g^j u_j$, und das ist nach (2.1) gleich $-mc$. Damit *verschwindet* das gemischte Produkt (2.10).

Die quadratischen Invarianten lassen sich ganz ähnlich ausrechnen. Für $g^j M_{ji} u^i$ gilt (2.11) mit vertauschten U^i und u^i. Schließlich bleibt

$$u_i' u^{i\prime} = \frac{K^2}{\hbar^2 (I^2 + K^2)^2} \{(Mc)^2 - (mc)^2 + g^l M_{li} g_k M^{ki}/K\} + \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial m c}{\partial K} \right)^2. \quad (2.12)$$

Durch Einsetzen der rechten Seiten von (2.9) und (2.12) in (2.8) ergibt sich eine Differentialgleichung für $m(I, K)$. Sie ist freilich in dieser Form nicht lösbar, weil bei weitem mehr als nur I und K darin eingehen.

3. Integration im Schwerpunktssystem

Wir setzen nach dem in der Einleitung Gesagten alle äußeren Kräfte gleich Null und gehen zum Schwerpunktssystem über: $g^k = 0$, $k = 1, 2, 3$, $g^4 = p^4 = m_0 c$, wobei m_0 die Ruhmasse im Sinne eines bestimmten Observablenwertes ist. Aus (2.1) ergibt sich dann mit Hinblick auf (1.5):

$$m = m_0 \iota^4 / \sqrt{I^2 + K^2} \quad (3.1)$$

(beachte $\iota_4 = -\iota^4$) und ebenso aus (2.2) mit Hinblick auf (1.7):

$$M = m_0 \varkappa^4 / \sqrt{I^2 + K^2}, \quad (3.2)$$

sowie schließlich

$$g^l M_{li} g_k M^{ki} = g^4 M_{4i} g_4 M^{4i} = (m_0 c)^2 II^2. \quad (3.3)$$

Mit alledem wird der Klammerausdruck in (2.12) bis auf einen Faktor $(m_0 c)^2$:

$$\frac{(\varkappa^4)^2 - (\iota^4)^2}{I^2 + K^2} + \frac{II^2}{K^2}. \quad (3.4)$$

Wir machen nun von den Identitäten (1.2) und (1.10) Gebrauch. Mit ihrer Hilfe läßt sich der Klammerausdruck (3.4) auf die Form bringen

$$\frac{I^2}{K^2} \frac{M^2 - I^2}{I^2 + K^2}. \quad (3.5)$$

Er verschwindet für $I = 0$, bleibt aber für höhere Werte des Minimalspins bestehen und ist dann von M^2 abhängig, was keine Invariante ist. Wir werden aber auch davon frei, wenn wir die genaue Gültigkeit unseres Prinzips auf den Fall einschränken, daß die Partikel sich *im Zustande ihres niedrigsten Spins*

$$M = |I| \quad (3.6)$$

befindet. Dann verschwindet (3.5) auch für $I \neq 0$, und wir haben nach (2.12) einfach

$$u_i' u^{i\prime} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial m c}{\partial K} \right)^2. \quad (3.7)$$

In dieser Gestalt gilt die Formel auch bei Bopp, sogar allgemein für nicht-verschwindende Felder. Der Grund dafür ist das identische Verschwinden von I. Damit werden die Geschwindigkeitskomponenten vertauschbar [vgl. unsere Gln. (5.11) bzw. (6.11) in ThE I], was dazu führt, daß die Beschleunigung von den Impulsen und damit auch von den Potentialen unabhängig wird. Der Massenterm ist dann der einzige Term in der Hamilton-Funktion, mit dem die Geschwindigkeitskomponenten nicht vertauschbar sind.

Das Quadrat der Viererbeschleunigung und damit nach der Lorentzschen Formel die Ausstrahlung sind also auch in diesem aufs Äußerste vereinfachten Falle nicht gleich Null, solange m von K irgendwie abhängt, und unser Prinzip (2.8) führt zu einer nichttrivialen Bedingung. Einsetzen von (2.9) und (3.7) ergibt

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{\partial m}{\partial K} = M. \quad (3.8)$$

Wir haben nun nach (3.2) und (3.1), wenn wir wieder (1.10) und (3.6) benutzen,

$$M^2 - m^2 = m_0^2 \frac{(\varkappa^4)^2 - (\iota^4)^2}{I^2 + K^2} = -m_0^2 \frac{M^2 + K^2}{I^2 + K^2} = -m_0^2, \quad (3.9)$$

also nach (3.8)

$$\frac{\partial m}{\partial K} = \frac{3}{2} \frac{\hbar c}{e^2} \sqrt{m^2 - m_0^2}, \quad (3.10)$$

und daraus ergibt sich durch Integration die einfache Formel

$$m(I, K) = m_0 \operatorname{Cof}\left(\frac{3}{2} \frac{\hbar c}{e^2} K + \text{const.} \right). \quad (3.11)$$

Hier ist, wie gesagt, m_0 zunächst ein *bestimmter* Observablenwert. Für *einen* solchen Wert läßt sich also tatsächlich alles erfüllen. Es liegt nun nahe, m_0 in (3.11) als universell bzw. nur noch von I abhängig zu betrachten und eventuell weitere, durch g^4/c in (2.1) definierte Werte der Ruhmasse als Eigenwerte der entsprechenden Matrix zuzulassen, wobei man eine Durchbrechung der Bedingung (2.8) ebenso in Kauf zu nehmen hätte wie für höhere Spinwerte. Das Ergebnis (3.11) entspricht dann ganz den quantentheoretischen Erfordernissen, insofern als es auf eine der einfachst möglichen Weisen die in [5] aufgefundene Bedingung erfüllt.

4. Diskussion der Differenzengleichung

Für die mathematische Auswertung von (3.11) steht zunächst die Integralgleichung a.a.O.[5] (2.5) zur Verfügung. Sie ließe sich allenfalls auch streng fassen, ist aber mit (3.11) schon in ihrer unstrengen Form numerisch sehr schwer diskutierbar, zumal sich die Integrationskonstante in (3.11) nicht festlegen läßt. Der naheliegende Versuch, sie Null zu setzen und den *reziproken* Massenoperator damit zu bestimmen, daß man $1/\mathfrak{Cof}\frac{3\hbar c}{2e^2}K$ wie eine δ-Funktion behandelt, führt leider auf eine Matrix mit einer (schwach) divergenten Säkulargleichung. Die genauere Behandlung wird dann gleich unüberwindlich schwierig. Die Verhältnisse werden aber sehr übersichtlich, wenn man mit (3.11) in die in [5] abgeleitete Differenzengleichung (4.16) eingeht. Diese lautet dann, wenn man zur Abkürzung

$$m/m_0 = \mu \tag{4.1}$$

und

$$\frac{3}{2}\frac{\hbar c}{e^2} = \Gamma \tag{4.2}$$

setzt und zur vorläufigen Orientierung die Konstante im Argument des $\mathfrak{Cof}$ wieder fortläßt:

$$\frac{\mu}{2}\left\{\left(\frac{1}{2}-iK\right)\varphi_m(K-i)+\left(\frac{1}{2}+iK\right)\varphi_m(K+i)\right\} = \mathfrak{Cof}\,\Gamma K\left(\frac{1}{4}+K^2\right)^{1/2}\varphi_m(K)\,. \tag{4.3}$$

Man erkennt wohl ziemlich leicht, welcher Funktionstyp wesentlich in dieser Gleichung steckt: es ist die Funktion

$$\varphi_m = e^{\pm i\frac{\Gamma}{2}K^2}\,. \tag{4.4}$$

Die linke Seite von (4.3) geht damit über in

$$\frac{\mu}{2}\left\{\left(\frac{1}{2}-iK\right)e^{\mp\Gamma K}+\left(\frac{1}{2}+iK\right)e^{\mp\Gamma K}\right\}\varphi_m e^{\mp i\Gamma 2}, \tag{4.5}$$

und man hätte in (4.4) eine genaue Eigenfunktion von (4.3) zum Eigenwerte $\mu = 1$, wenn die rechte Seite von (4.3)

$$\left(\frac{1}{2}\,\mathfrak{Cof}\,\Gamma K \mp iK\,\mathfrak{Sin}\,\Gamma K\right)e^{\mp i\Gamma 2} \tag{4.6}$$

hieße. Der Absolutbetrag hiervon fällt sowohl für kleine wie besonders für große K sehr schnell mit der rechten Seite von (4.3) zusammen, und eine Linearisierung der Quadratwurzel in (4.3) im Sinne von (4.6) liegt in der Linie einer quantenmechanischen Umdeutung.

Wir möchten zu einer solchen Umdeutung im Rahmen dieser Untersuchung noch keinen Ansatz machen, denn man muß sich dabei vor allem fragen, wie die *Antipartikel* in diese unendlichen Darstellungen eingeführt werden soll. Hierzu muß natürlich die *vollständige* Wellengleichung mit Einschluß der Impuls- und Potentialglieder herangezogen werden, und die ist bei uns nicht so einfach zu diskutieren wie bei Dirac, weil die Geschwindigkeitskomponenten bzw. die ι^k, $k = 1, 2, 3$, kontinuierliche Eigenwerte haben und daher ihre Matrizen, auch wenn man sie nach der Drehungsgruppe ausreduziert, immer noch eine Matrix mit Streckenspektrum als Faktor enthalten. Mit dem Vorliegenden sollte nur gezeigt werden, daß die klassische Theorie dem quantentheoretischen Bedürfnis nach einem singulären Massenoperator durchaus entgegenkommt und daß sich die Dinge auch mathematisch in eine einfache Form bringen lassen.

Zur Frage eines Massenunterschiedes zwischen Elektron und Positron

Von H. SALECKER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6a, 484—486 [1951]; eingegangen am 26. Juni 1951)

Im Hinblick auf experimentelle Untersuchungen der letzten Zeit wird die Frage aufgeworfen, ob im Rahmen der heutigen Quantentheorie der Wellenfelder ein Massenunterschied zwischen Elektron und Positron verstanden werden kann. Dabei zeigt es sich, daß ein solcher Massenunterschied wegen des β-Zerfalls theoretisch zu erklären ist, wenn man annimmt, daß in der Gesamtheit der Elementarteilchen ein negatives Proton nicht vorkommen kann (was bekanntlich experimentell noch ganz offen ist). Hält man dagegen an der exakten Gleichheit von Elektronen- und Positronenmasse fest, so ergibt sich umgekehrt ein Hinweis auf die Existenz eines negativen Protons.

Kürzlich wurde von verschiedenen Seiten[1,2] über eine Diskrepanz zwischen der Energie der Vernichtungsstrahlung von Elektron-Positron und der dafür nach der Beziehung $E = 2 m_- c^2$ aus der Elektronenmasse m_- berechneten Energie berichtet. Die Energie der Vernichtungsstrahlung wurde dabei mit einem Kristallspektrometer gemessen. In der letzten Arbeit[2] liegt der festgestellte Unterschied nach Ansicht der Verfasser außerhalb der Fehlergrenzen, so daß die Verfasser keine Möglichkeit sehen, eine Diskrepanz von der beobachteten Größe durch Meßfehler zu erklären. Als wahrscheinlichste Ursache wird deshalb auf einen Massenunterschied von Elektron und Positron geschlossen, wobei nach Hedgran und Lind[2] das Positron um etwa 0,0023 Elektronenmassen leichter sein soll als das Elektron. Neuerdings* wird die Existenz des ganzen Effektes jedoch wieder bezweifelt, so daß die endgültige Klärung der experimentellen Sachlage abzuwarten bleibt.

Es ist deshalb von besonderem Interesse, die Frage eines Massenunterschiedes zwischen Elektron und Positron vom Standpunkt der Theorie aus zu untersuchen. Dabei zeigt sich hier, daß es im Rahmen der gegenwärtigen Quantentheorie der Felder eine zwanglose Erklärungsmöglichkeit für einen solchen Massenunterschied gibt, wenn man annimmt, daß ein negatives Proton nicht existieren kann. Hält man dagegen an der exakten Gleichheit von Elektronen- und Positronenmasse fest, so ergibt sich daraus ein Hinweis auf die Existenz eines negativen Protons.

[1] J. W. M. DuMond, Physic. Rev. **81**, 468 [1951].
[2] A. Hedgran u. D. A. Lind, Physic. Rev. **82**, 126 [1951].
* Bei der diesbezüglichen Diskussion auf der Tagung über Kernphysik in Heidelberg am 1. Juli 1951.

Die Frage nach der Masse des Positrons ist im Rahmen der Quantentheorie der Felder eine Frage nach seiner Selbstenergie. Dabei muß man, wenn es sich um so geringe Unterschiede von der Größenordnung $1\,{}^0/_{00}$ handeln soll, die gesamte Selbstenergie, d. h. die sich durch die Wechselwirkung aller anderen Elementarteilchen mit dem Positron ergebenden Beiträge, soweit sie eine Differenz geben können, berücksichtigen. Innerhalb der Quantenelektrodynamik, die bekanntlich nur einen sehr speziellen Ausschnitt aus der Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen behandelt, erhält man keinen Unterschied zwischen der Selbstenergie des Elektrons und der des Positrons, wie aus dem weiteren Ausbau der Positrontheorie bekannt ist. Man muß also nach weiteren Kopplungen suchen, bei denen das Positron vorkommt und bei denen eine Unsymmetrie zwischen positiver und negativer Ladung vorliegt. Eine solche Unsymmetrie gibt es nach der heutigen Kenntnis nur bei den schweren Teilchen. Dort sind allein Proton und Neutron bekannt. Ein negatives Proton ist jedenfalls bisher nicht entdeckt. Dagegen gibt es bei den Mesonen wieder beide Ladungsvorzeichen. Eine Kopplung zwischen Proton-Neutron und Positron-Elektron zusammen mit dem Neutrino besteht aber in Gestalt des β-Zerfalls. Während man einige Zeit der Meinung war, daß der β-Zerfall virtuell über Mesonen erfolgt, scheint heute wegen der quantitativen Unzulänglichkeiten der letzteren Vorstellung eine direkte Kopplung allgemein angenommen zu sein. Dabei hat die Wechselwirkungsenergie die folgende Form

$$H_\beta = G \int [(\Psi_p^+ O Q \Psi_n)(\psi^+ O \varphi) + (\Psi_n^+ Q^+ O^+ \Psi_p)(\varphi^+ O \psi)] \, d\tau \,. \tag{1}$$

Hier ist ψ die Wellenfunktion des Elektrons (Positrons), φ diejenige des Neutrinos, $\Psi_{n,p}$ die des Neutrons bzw. Protons und G die Fermi-Konstante. Q ist der Übergangsoperator, der ein Neutron in ein Proton verwandelt und Q^+ umgekehrt. O ist zu identifizieren mit

$$\beta;\ 1, i\vec{\alpha};\ \beta\vec{\sigma},\ \beta\vec{\alpha};\ \vec{\sigma},\ i\gamma_5;\ \beta\gamma_5\ (\gamma_5 = -i\alpha_x\alpha_y\alpha_z),$$

je nachdem, ob skalare, vektorielle, tensorielle, pseudovektorielle oder pseudoskalare Kopplung vorhanden ist[3]. Die durch die Wechselwirkungs-Hamilton-Funktion (1) erzeugten Elementarvorgänge sind der β^--Zerfall des Neutrons und der β^+-Zerfall des Protons. Die Abb. 1a und b zeigen die zugehörigen Feynman-Diagramme [= = = Neutronenlinie (n), ═══ Protonenlinie (p), —— Elektron-(Positron-)Linie (e^-, e^+), ~~~~ Neutrinolinie (ν)]. Danach ergibt sich in der zweiten Näherung z. B. ein Beitrag zur Selbstenergie des Neutrons bzw. Protons (Abb. 2a und b), jedoch nicht zur Selbstenergie des Positrons oder Elektrons. H_β ist also so aufgestellt, daß nur die beiden zum β-Zerfall nötigen Übergänge möglich sind. Nun ist es aber eine Erfahrung der letzten Jahre, daß unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze jedes Teilchen mit jedem anderen in Wechselwirkung treten kann (z. B. auch Lichtquanten mit neutralen Mesonen, Elektronen mit Neutronen usw.). Es ist deshalb naheliegend, H_β in solcher Weise zu erweitern, daß im Rahmen der Erhaltungssätze (insbesondere der Ladungserhaltung) jedes der beteiligten Teilchen in gleichberechtigter Weise Ausgangspunkt sein kann. Dazu wird zunächst der Übergangsoperator $Q(\mathfrak{r})$ durch das Produkt $a^+(\mathfrak{r})\,b(\mathfrak{r})$ ersetzt, wobei der Operator $b(\mathfrak{r})$ ein Neutron am Ort $\mathfrak{r}$ vernichtet und $a^+(\mathfrak{r})$ ein entsprechendes Proton erzeugt, d. h. also $a^+(\mathfrak{r})\,b(\mathfrak{r})$ bewirkt dasselbe wie $Q(\mathfrak{r})$, $Q = a^+ b$. Nun wird $Q = a^+ b$ zu $a^+(\mathfrak{r})\,(b(\mathfrak{r}) + b^+(\mathfrak{r}))$ erweitert, wobei $b^+(\mathfrak{r})$ ein Neutron am Ort $\mathfrak{r}$ erzeugt. Der erste Summand $a^+ b$ verwandelt also wie bisher ein Neutron in ein Proton, während der zweite Summand ein Proton-Neutron-Paar erzeugt. Entsprechend wird $Q^+ = b^+ a$ ersetzt durch $(b^+ + b)\,a$; hier verwandelt $b^+ a$ ein Proton in ein Neutron (a vernichtet ein Proton, b^+ erzeugt ein Neutron) und $b\,a$ vernichtet ein Proton-Neutron-Paar. ψ, ψ^+ und φ, φ^+ behalten ihre bisherige Bedeutung, d. h. ψ vernichtet ein Elektron bzw. erzeugt ein Positron, ψ^+ bewirkt das Entgegengesetzte, φ vernichtet ein Neutrino bzw. erzeugt ein Antineutrino und φ^+ umgekehrt. Damit folgt für das verallgemeinerte H_β' der Ausdruck

$$H_\beta' = G\int[(\Psi^+ O\,a^+\,(b + b^+)\,\Psi)\,(\psi^+ O\,\varphi) + (\Psi^+\,(b^+ + b)\,a\,O^+\,\Psi)\,(\varphi^+ O^+\,\psi)]\,d\tau\,. \tag{2}$$

Jetzt gibt es neben den in Abb. 1a und b dargestellten Elementarprozessen noch zwei weitere (Abb. 3a und b). Abb. 3a entspricht der Erzeugung eines Proton-Neutron-Paares und eines Neutrinos durch ein Positron, das dabei verschwindet, und Abb. 3b der Erzeugung eines Proton-Neutron-Paares und eines Elektrons durch ein dabei verschwindendes Neutrino. Damit sind alle vorkommenden Elementarteilchen gleichberechtigt, soweit es der Satz von der Erhaltung der Ladung gestattet. Da ein negatives Proton nicht vorkommt, kann es Abb. 3a mit einem Elektron statt einem Positron nicht geben. Jetzt tritt in zweiter Näherung der Prozeß nach Abb. 4a auf,

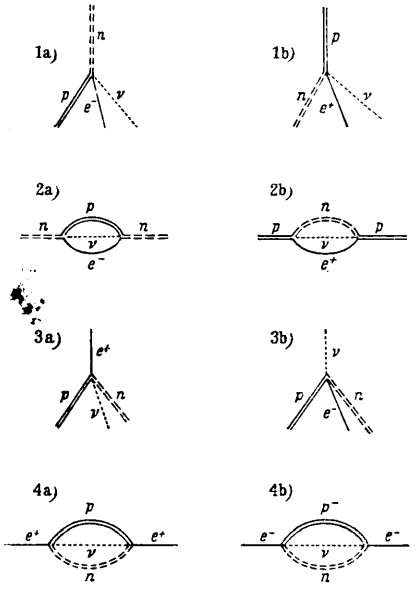


Abb. 1a. β^--Zerfall des Neutrons.
Abb. 1b. β^+-Zerfall des Protons.

Abb. 2a. Beitrag zur Selbstenergie des Neutrons.
Abb. 2b. Beitrag zur Selbstenergie des Protons.

Abb. 3a. Erzeugung eines Proton-Neutron-Paares und eines Neutrinos durch ein Positron.
Abb. 3b. Erzeugung eines Proton-Neutron-Paares und eines Elektrons durch ein Neutrino.

Abb. 4a. Beitrag zur Selbstenergie des Positrons.
Abb. 4b. Beitrag zur Selbstenergie des Elektrons, falls ein negatives Proton (p^-) existiert.

[3] Siehe z. B. E. J. Konopinski, Rev. mod. Physics **15**, 209 [1943].

der einen Beitrag zur Selbstenergie des Positrons darstellt. Dagegen gibt es wegen der Ladungserhaltung keinen entsprechenden Beitrag zur Selbstenergie des Elektrons, solange ein negatives Proton nicht vorhanden ist. Die in (2) hinzugefügten Glieder führen nicht zu einer Änderung in der Theorie des β-Zerfalls.

Es kommt nun darauf an, die zusätzliche Selbstenergie des Positrons nach Abb. 4a zu berechnen und mit der quantenelektrodynamischen zu vergleichen. Diese Aufgabe wird durch die in den letzten Jahren entwickelte Technik zur Behandlung divergenter Integrale erleichtert. Jedoch ist der Wert der Selbstenergieintegrale bekanntlich immer von der Gestalt des benützten Regularisators abhängig, so daß schon aus diesem Grunde keine ganz willkürfreien Ergebnisse zu erwarten sind. Man muß sich deshalb mit einer qualitativen Abschätzung begnügen. Für die Rechnung sollen Proton und Neutron die Dirac-Gleichung mit den Massen $M_{\mathrm{p}} = M_{\mathrm{n}} = M$ befriedigen, während das Neutrino der Dirac-Gleichung mit $m_\nu = 0$ gehorcht. Dann läßt sich die durch die Wechselwirkung (2) entspr. Abb. 4a verursachte Selbstenergie E_2^β in zweiter Näherung in der üblichen Weise berechnen. Dabei ist über zwei der drei Teilchen im Zwischenzustand (Proton, Neutron und Neutrino) unabhängig zu integrieren, wobei die Feynman schen Regeln benützt werden können. Bei der Auswertung muß man dann den Operator O auf eine bestimmte Kopplung in der oben erwähnten Weise spezialisieren. Die Rechnung erfordert besondere Sorgfalt, weil gleichzeitig zwei Integrale auszuführen sind, die jedes für sich und natürlich auch zusammen divergieren, so daß für jedes ein Regularisator nötig ist. Glücklicherweise kann man sich für unseren Zweck auf die größten Terme beschränken und die anderen weglassen, die gegenüber den ersteren verschwinden, wenn die Wirkung des Regularisators erst bei sehr hohen Impulsen einsetzt. Dabei ergibt sich ganz allgemein, daß E_2^β negativ ausfällt (was auch rein anschaulich zu erwarten war). Wählt man als einfachsten Fall skalare Kopplung, so liefert eine grobe Abschätzung für das Verhältnis von zusätzlicher Selbstenergie des Positrons zur quantenelektrodynamischen Selbstenergie in der betrachteten Näherung (in relativistischen Einheiten $\hbar = c = 1$)

$$\frac{E_2^\beta}{E_2^{\text{Qu.-El.}}} = -\frac{G^2 10^4 M^5}{6\pi^3 e^2} \frac{2\ln 20\, M - \frac{7}{5}}{\ln 20\, M} = \begin{cases} -2{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ für } G = 3 \cdot 10^{-12} \text{ relativistische Einheiten} \\ -4{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ für } G = 4 \cdot 10^{-12} \text{ relativistische Einheiten} . \end{cases} \tag{3}$$

Für pseudoskalare Kopplung ergeben sich Werte von derselben Größe, für vektorielle Kopplung kommt noch ein Faktor 4 hinzu. Nimmt man an, daß die Masse des Positrons im wesentlichen elektromagnetischer Natur ist [d. h. daß die Selbstenergiebeiträge aus den anderen Kopplungen (etwa mit den Mesonen) dagegen klein sind], so ergibt sich also neben dem richtigen Vorzeichen auch die richtige Größenordnung für den Massenunterschied von Elektron und Positron. Genauere Werte sind schon wegen der Abhängigkeit der Selbstenergieberechnung von der Art des benützten Regularisators und der Unsicherheit in der Art der Kopplung sowie der Größe der Kopplungskonstanten G nicht zu erwarten.

Bei dieser Erklärung eines Massenunterschiedes zwischen Elektron und Positron ist wesentlich von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, daß ein negatives Proton nicht existieren kann. Sonst ergibt sich nämlich derselbe Beitrag auch zur Selbstenergie des Elektrons, dessen Feynman-Diagramm Abb. 4b zeigt, so daß Elektronen- und Positronenmasse exakt gleich werden. Dann scheint es im Rahmen der gegenwärtigen Quantentheorie der Wellenfelder keine Möglichkeit für einen Massenunterschied zwischen Elektron und Positron zu geben, da dann jede Unsymmetrie zwischen positiver und negativer Ladung bei den bekannten Elementarteilchen verschwunden wäre. Sollte die endgültige experimentelle Klärung jedoch ergeben, daß die Massen von Elektron und Positron genau gleich sind, so müssen wir umgekehrt nach den eben gemachten Ausführungen darin einen Hinweis auf die tatsächliche Existenz des negativen Protons erblicken.

Herrn Prof. Dr. E. Fues danke ich für die freundliche Durchsicht des Manuskripts.

Der Isotopie-Effekt der elektrolytischen Kationen-Wanderung in Halogeniden

Von Alfred Klemm

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6 a**, 487—488 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Die bisher gefundenen Masseneffekte der Kationen-Wanderung in Halogeniden lassen sich überschlagsmäßig durch die Gleichung

$$\mu = -0{,}15 - \frac{2{,}1\, m^-}{2{,}1\, m^- + m^+}$$

darstellen. Dabei ist m^- die Masse des Halogenatoms und m^+ die Masse des Metallatoms.

Die von uns bisher gefundenen $|\mu|$-Werte ($\mu = \frac{\Delta w}{w} \Big/ \frac{\Delta m}{m}$, w = Wanderungsgeschwindigkeit, m = Isotopenmasse) der Kationenwanderung zeigen bei den geschmolzenen reinen Chloriden eine Abnahme mit zunehmender Kationenmasse. Leider sind unsere Messungen nicht sehr zahlreich und auch jeweils nur durch Auswertung eines einzigen Trennversuches gewonnen. Die Punkte fügen sich aber, wie Tab. 1 und Abb. 1 zeigen, so gut in einen allgemeinen Verlauf ein, daß wir daraus schon probeweise einige Schlüsse ziehen wollen.

	μ	Atomgewicht des Metalls	Atomgewicht des Halogens	Fußnotenhinw.
Li^+ in LiCl (650 °)	— 0,135	6,9	35,5	1
Zn^{++} in $ZnCl_2$ (650 °)	— 0,078	65,4	35,5	2
Cd^{++} in $CdCl_2$ (630 °)	— 0,067	112,4	35,5	3
Tl^+ in TlCl (430 °)	— 0,040	204,1	35,5	4
Ag^+ in α-AgJ (230 °)	— 0,11	107,9	126,9	5

Tab. 1. Zusammenstellung von Masseneffekten.

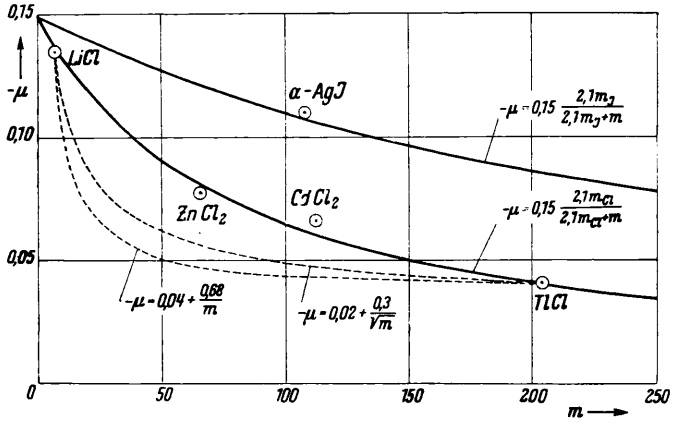


Abb. 1. Punkte: Gefundene Masseneffekte μ in Abhängigkeit von der Masse m des wandernden Isotops. Gestrichelte Kurven: Unzutreffende theoretische Kurven. Ausgezogene Kurven: Verlauf nach der vorgeschlagenen Regel.

Wir gehen aus von dem Ansatz[6]

$$\mu \frac{\Delta m}{m} = \sum_s \Gamma_s \frac{w_s}{w} \frac{\Delta w_s}{w_s} + \sum_s \Gamma_s \left(\frac{w_s}{w} - 1\right)(K_{st} - 1),$$

bei dem angenommen ist, daß die Metallatome in verschiedenen Zuständen s mit den Molenbrüchen Γ_s und den Wanderungsgeschwindigkeiten w_s vorliegen, aus denen sich die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $w = \sum_s \Gamma_s w_s$ ergibt. Δ bezeichnet die Differenz für 2 Isotope, und K_{st} die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für die beiden Isotope und die beiden Zustände s und t.

Weiter setzen wir zunächst an

$$\sum_s \Gamma_s \frac{w_s}{w} \frac{\Delta w_s}{w} = \mu_w \frac{\Delta m}{m},$$

wobei μ_w nicht von den Massen abhängen soll. Die Massenabhängigkeit von μ müßte dann durch die Massenabhängigkeit von K_{st} bewirkt sein.

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

[2] A. Klemm, H. Hintenberger u. A. Lundén, Z. Naturforschg. **6 a**, 489 [1951].

[3] A. Klemm, H. Hintenberger u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforschg. **3 a**, 172 [1948].

[4] A. Klemm, H. Hintenberger u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforschg. **3 a**, 622 [1948].

[5] A. Klemm, Z. Naturforschg. **2 a**, 9 [1947].

[6] A. Klemm, Z. Naturforschg. **3 a**, 127 [1948].

Man kann $K_{st}(m)$ mit Hilfe der Gleichung[7]

$$K_{st}-1=\sum\left[\left(\coth\beta-\frac{1}{\beta}\right)\Delta\beta\right]_s - \sum\left[\left(\coth\beta-\frac{1}{\beta}\right)\Delta\beta\right]_t$$

abschätzen, wo $\beta=h\nu/2kT$. Die Summierung ist über die möglichen Molekülschwingungen der Frequenzen ν zu erstrecken. Für hohe Temperaturen $\left(T\gg\frac{h\nu_{max}}{2k}=\Theta\right)$ hat man

$$\beta\ll 1,\quad \coth\beta\approx\frac{1}{\beta}+\frac{\beta}{3},$$

$$K_{st}-1\approx\frac{1}{3}\left[\sum(\beta\Delta\beta)_s-\sum(\beta\Delta\beta)_t\right]$$

und für $T\ll\Theta$

$$\beta\gg 1,\quad \coth\beta\approx 1,\quad K_{st}-1\approx\sum\Delta\beta_s-\sum\Delta\beta_t.$$

Mit

$$\nu\sim m^{-1/2},\quad \beta\sim m^{-1/2},\quad \Delta\beta\sim m^{-3/2}\Delta m$$

folgt für $T\gg\Theta$:

$$K_{st}-1\sim m^{-1}\frac{\Delta m}{m}$$

und für $T\ll\Theta$:

$$K_{st}-1\sim m^{-1/2}\frac{\Delta m}{m}.$$

Wir werden also die beiden Ansätze

$$T\gg\Theta:\quad \mu=\mu_w+Am^{-1}$$

$$T\ll\Theta:\quad \mu=\mu_w+Bm^{-1/2}$$

mit unserer Erfahrung vergleichen. Hierfür wurden die Parameter μ_w und A bzw. μ_w und B so bestimmt, daß die Ansätze die μ-Werte für LiCl und TlCl liefern. Wie man aus den gestrichelten Kurven in Abb. 1 erkennt, verschwindet in beiden Fällen der massenabhängige Anteil von μ mit zunehmender Masse viel zu rasch, besonders in dem wahrscheinlich zutreffenden Fall $T\gg\Theta$. Man wird also zu dem Schluß geführt, daß der auf einem Austauschgleichgewicht zwischen verschiedenen Zuständen (z. B. Ionenarten)[8] beruhende Effekt bei unseren Isotopentrennverfahren in Schmelzen keine wesentliche Rolle spielt[9].

Wir schließen weiter, daß μ_w nicht, wie oben angenommen, eine Konstante, sondern eine massenabhängige Größe ist. Eine Deutungsmöglichkeit hierfür bietet der Gedanke, daß es für die der Platzwechselwahrscheinlichkeit proportionale Frequenz ν eines Isotops in der Schmelze nicht auf die Isotopenmasse m allein, sondern auf eine reduzierte Masse

$$m'=\frac{mM}{m+M}$$

ankommt, wobei M ein summarischer Massenwert für die mitschwingende Umgebung des Isotops ist. Für die Wanderungsgeschwindigkeiten w setzen wir

$$w\sim\Phi(m')\,\nu(m')$$

mit $\nu(m')\sim m'^{-1/2}$ an. Dann folgt

$$\frac{\Delta w}{w}=\left(\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\frac{m'}{\Delta m'}-\frac{1}{2}\right)\frac{\Delta m'}{m'}=\mu'\frac{\Delta m'}{m'}.$$

Wir nehmen μ' als konstant an und erhalten wegen

$$\frac{\Delta m'}{m'}=\frac{M}{M+m}\cdot\frac{\Delta m}{m}:$$

$$\mu=\mu'\frac{M}{M+m}.$$

Abb. 1 zeigt, daß man mit diesem Ansatz für μ die Erfahrung einigermaßen gut darstellen kann, wenn man für den die mitschwingende Umgebung des Kations repräsentierenden Massenwert M die Masse von 2,1 Anionen einsetzt. μ' ergibt sich zu ungefähr $-0{,}15$ [d. h. $\Phi(m')\sim m'^{0{,}35}$]. Es ist besonders bemerkenswert, daß sich auch der μ-Wert für das feste Jodid, α-AgJ, in das Bild einfügt. Wegen der strukturellen Verschiedenheit der einzelnen Elektrolyte kann man nicht erwarten, daß unsere Formel die wirklichen μ-Werte sehr genau darstellt. Der verhältnismäßig glatte Verlauf der Funktion $\mu(m)$ scheint daher zu rühren, daß sich bei den logarithmischen Differenziationen, die zur Bildung von μ führen, die Parameter der speziellen Strukturen weitgehend wegheben, während z. B. die elektrolytischen Leitfähigkeiten selbst viel stärker von der Struktur abhängen und entsprechend stark variieren.

An diesen Überlegungen hat sich Herr Prof. Dr. L. Waldmann beteiligt, wofür ich ihm herzlich danken möchte.

[7] L. Waldmann, Naturwiss. **31**, 205 [1943].
[8] H. Martin, Z. Naturforschg. **4a**, 28 [1949].
[9] Die Einführung der im folgenden diskutierten reduzierten Masse m' an Stelle von m bringt im Falle $T\gg\Theta$ keine Änderung für K_{st} und im Falle $T\ll\Theta$ eine Verschärfung des Abfalles mit zunehmender Isotopenmasse.

Anreicherung der leichten Zinkisotope durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkchlorid

Von ALFRED KLEMM, HEINRICH HINTENBERGER* und ARNOLD LUNDÉN
Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 489—494 [1951]; eingegangen am 2. Juli 1951)

An der Grenze zwischen $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ wurde durch elektrolytische Überführung (Dauer 3 Tage, Stromstärke 230 mA, Stromdichte 4,27 A/cm², Verschiebung des Chlors relativ zum Zink 3,4 m, Vervielfachung 167, praktische Reichweite der Anreicherung 4 cm, Temperatur im Trennrohr 650° C) die Isotopenverteilung beim Zn zugunsten der leichten Isotope verschoben. Zwischen der besten Fraktion (59 mg Zink) und natürlichem Gemisch war für das Isotopenpaar ^{64}Zn, ^{70}Zn der Trennfaktor 3,19 erreicht worden. Der Masseneffekt $\mu = \frac{\Delta w}{w} \Big/ \frac{\Delta m}{m}$ für die elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten w der Zinkisotope im $ZnCl_2$ wurde zu $\mu = -0{,}078$ bestimmt.

Die Kette —/Kohle/Pb/$PbCl_2$/$ZnCl_2$/Cl_2 Kohle/ + wurde 3 Tage lang mit 230 mA elektrolysiert, wobei sich die Grenze zwischen der $PbCl_2$- und $ZnCl_2$-Schmelze in einem Diaphragma mit 0,054 cm² freiem Querschnitt befand, so daß dort eine Stromdichte von 4,27 A/cm² herrschte. Dadurch wurden bei einer Dichte des $ZnCl_2$ (650° C) von 2,3 g/cm³ die Zinkionen relativ zu den Chlorionen um 340 cm verschoben. In Analogie zu früheren Versuchen[1] war an der Grenze $PbCl_2$/$ZnCl_2$ eine Anreicherung der leichten Zinkisotope zu erwarten. Für eine Anreicherung der schweren Bleiisotope an dieser Grenze war das Diaphragma auf der Seite des Bleichlorids zu kurz.

Vorversuche hatten gezeigt, daß während der Elektrolyse im mit $ZnCl_2$ gefüllten Teil des Diaphragmas gasgefüllte Hohlräume entstehen können, die zum Abwandern der Grenze $ZnCl_2$—$PbCl_2$ nach der Kathode hin und zur Stromunterbrechung führen. Durch sorgfältiges Fernhalten von Wasser ließ sich diese Störung vermeiden. Das Zinkchlorid wurde deshalb in einem Seitenarm der Apparatur durch Verbrennen von Zink im trockenen Chlorstrom hergestellt, von wo es direkt in den Anodenraum überdestillierte.

Der Versuch wurde nach 3 Tagen abgebrochen, um eine einwandfreie Messung des Masseneffektes der Wanderungsgeschwindigkeiten für Zink im $ZnCl_2$ zu erhalten. Hierfür muß bei Versuchsende ein längeres Stück des Diaphragmas noch natürliches Isotopengemisch enthalten, so daß der erfolgte Isotopentransport nicht durch stattgehabte Rückdiffusion oder Rückkonvektion der Beobachtung teilweise entgeht. Zur Bestimmung des Masseneffektes aus der stationären Endeinstellung der Apparatur müßte man die effektive Diffusionskonstante kennen, was die Meßgenauigkeit beeinträchtigen würde.

1. Gestalt und Herstellung des Trennrohres

Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 1. Der wichtigste Teil des aus Supremax-Glas hergestellten Gefäßes für die Schmelzen ist das Trennrohr (Abb. 2). Dieses ist auf 18 cm Länge 4,1 mm weit, einschließlich der abschließenden Glasfilter-Platten 21,1 cm lang, hat 0,9 mm Wandstärke und ist gefüllt mit Glaspulver von 0,2 bis 0,4 mm Korngröße, welches als die zwischen zwei Sieben der Maschenweiten DIN 30 und DIN 40 verbleibende Fraktion erhalten worden war. Die Filterplatten (Durchmesser 9 mm, Dicke 4 mm) waren aus Glaspulver der Korngröße 0,6 bis 1,0 mm (DIN 11—14) hergestellt. Das Trennrohr hat an seinen Enden einen erweiterten Querschnitt, damit die Stromdichte an diesen kritischen Stellen vermindert wird und damit die Filterplatten nicht unbequem klein sein müssen. An der unteren Filterplatte wurde darauf geachtet, daß der Rand des Glasrohres nicht nach unten über die Platte hinausragt, weil sonst dort im Betrieb störende Gasblasen hängenbleiben können.

Die Zerkleinerung von Glas zur Gewinnung von Pulver geschah in einem Stahlzylinder mit Kolben unter einer hydraulischen Presse. Das Pulver wurde vor und nach dem Sieben mit konz. Salpetersäure gekocht, gewaschen und getrocknet. Die Filterplatten wurden in einem elektrischen Muffelofen bei 1000° C hergestellt, indem jeweils

* z. Zt. am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern.

[1] Literatur siehe A. Klemm, Z. Naturforschg. **6a**, 487 [1951].

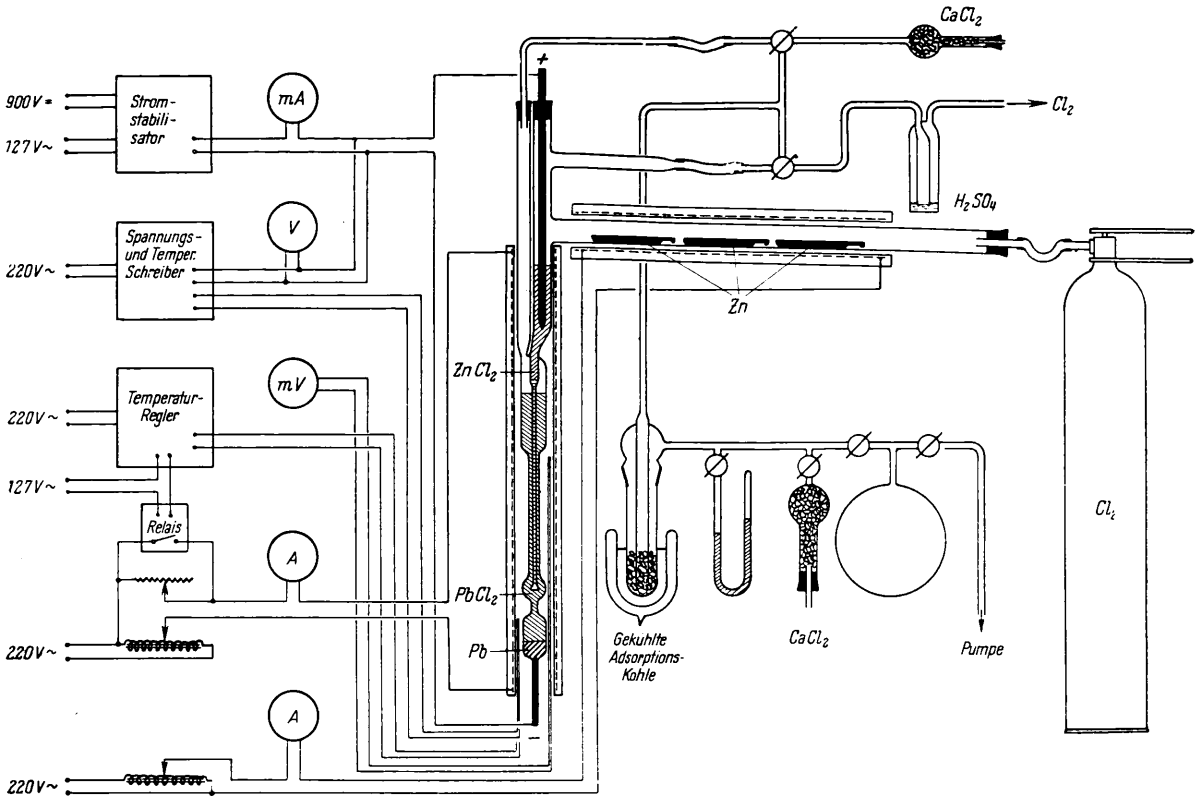


Abb. 1. Elektrolysegefäß und Öfen (maßstäblich) mit Zubehör (schematisch).

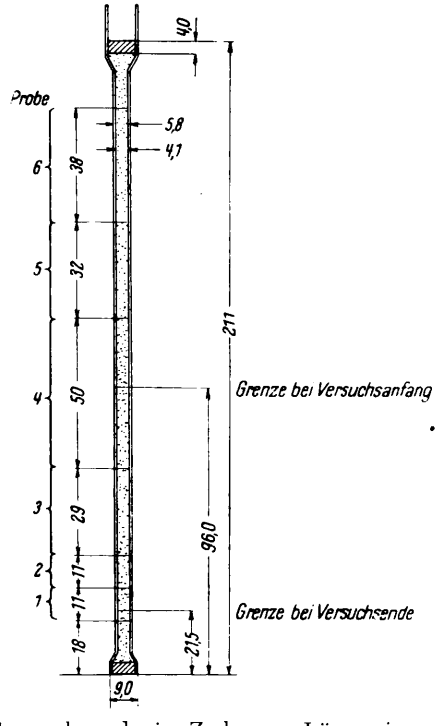


Abb. 2 Das Trennrohr und seine Zerlegung. Längen in mm.

5 mit dem Glaspulver gefüllte zweiteilige Formen aus Elektrodengraphit, die auf eine Kachel aufgereiht und zum Schutz gegen zu schnellen Abbrand mit Porzellantiegeln bedeckt waren, 20 Minuten lang im Ofen belassen wurden. Zur Herstellung des Trennrohres wurde zunächst die obere Filterplatte eingeschmolzen, dann wurde in das auf dem Kopf stehende Rohr heißes Glaspulver portionsweise und abwechselnd mit heftigem Klopfen so dicht als möglich eingefüllt. Wenn man nun sofort die untere Filterplatte einschmolz, dann war nach einigen Tagen oft ein Hohlraum im Glaspulver zu beobachten, weil sich das Glaspulver offenbar langsam gesetzt hatte. Deshalb wurde die untere Filterplatte erst eingeschmolzen, nachdem das Trennrohr einige Tage offen gestanden hatte.

Die Durchlässigkeit der Trennrohre wurde in verschiedenen Herstellungsstadien verfolgt, indem die Zeit gemessen wurde, in der in einem 2-*l*-Kolben der Luftdruck von 20 auf 60 mm Hg anstieg, wenn der Kolben über das Trennrohr mit der Atmosphäre in Verbindung stand. Beim fertigen Trennrohr betrug diese Zeit 42 sec.

Durch Messung von Durchmesser und Länge verschiedener Trennrohre und Wägung in ungefülltem und gefülltem Zustand wurde bei Kenntnis der Dichte von Supremaxglas (2.438 g/cm³) festgestellt, daß im Mittel 59% des Rohrvolumens mit Pulver erfüllt ist und 41% ± 2% für die Aufnahme der Schmelze leer bleibt. Diese Zahl hängt von der Homogenität des Pulvers, aber nicht von seiner Feinheit ab.

2. Chemikalien

Das Zink (in Stäben) AsT. war ein B.D.H. Laboratory Reagent der British Drug Houses, London.

Das Bomben-Chlor von E.K.A. (Bohus) war absolut trocken (durch H_2SO_4-Dusche) und enthielt $< 0{,}01\%$ organischer Halogen-Verbindungen. Die chlorführenden Schläuche waren aus Polyvinylchlorid. Zum Schutz der Pumpe vor aggressiven Gasen war eine mit Adsorptionskohle gefüllte Falle, die mit Aceton-Kohlensäure gekühlt werden konnte, vorgelegt.

Das Bleichlorid, C.B. von Coleman & Bell (USA.) enthielt höchstens 0,005% Kupfer, 0,1% Erden und Alkalien, 0,001% Eisen, 0,000% Nitrat und 0,01% Sulfat.

3. Das Füllen der Apparatur

Die vom Glasbläser fertiggestellte Apparatur wurde mit Salpetersäure gereinigt, gewaschen und im Trockenschrank bei 140° C getrocknet. Dann wurde sie eingebaut, im wagrechten Schenkel mit 40 g Zn, auf 3 Schiffchen verteilt, beschickt und 12 Stdn. unter dem Vakuum einer rotierenden Ölpumpe belassen, wobei der senkrechte gläserne Ofen auf 500° C erhitzt war. Das Bleichlorid, welches in einem großen Reagensglas in einem anderen Ofen unter Vakuum so lange geschmolzen worden war, bis es kein Gas mehr abgab, wurde nach dem Lufteinlassen in die Apparatur mittels eines dünnwandigen Glastrichters durch den linken oberen Stutzen in die Apparatur eingegossen, und zwar bis zur Höhe der oberen Filterplatte. Auf diese Weise erfüllte das Bleichlorid das ganze Diaphragma von unten her und verdrängte dort die Luft, trat jedoch nicht in den Anodenraum ein, wo eine spätere Mischung von $PbCl_2$ mit $ZnCl_2$ vermieden werden sollte. Nachdem die Apparatur nochmals bis zum Aufhören der Gasabgabe des Bleichlorids evakuiert worden war, wurde in der Apparatur wieder Luftdruck hergestellt und dann Chlor eingeleitet, welches über eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, an der seine Strömungsgeschwindigkeit zu beobachten war, ins Freie entweichen konnte. Durch Erhitzen des wagerechten Röhrenofens auf etwa 850° wurde das Zink entzündet. Es brannte mit hellem weißen Licht, und das gebildete $ZnCl_2$ sammelte sich im Anodenraum an. Die zunächst unscharfe Grenze $PbCl_2$—$ZnCl_2$ wurde dabei in das Trennrohr hineingedrückt. Wenige Minuten nach dem Einschalten des Elektrolysenstromes wurde sie völlig scharf und deutlich sichtbar. Der wagerechte Supremaxglas-Schenkel hatte sich infolge der 850° etwas gebogen.

4. Die elektrische Einrichtung

600 Volt der Gleichspannung wurden einem bis 2 A belastbaren Selengleichrichter entnommen und weitere 200 V von einem Röhrengleichrichter geliefert. Ein Gleichstromstabilisator (Abb. 3) hielt den Elektrolysenstrom auf 230 mA konstant. Die durch das Nachuntenwandern der Grenze $PbCl_2/ZnCl_2$ systematisch ansteigende Zellenspannung sowie die mit einem Thermoelement in der Höhe der unteren Filterplatte gemessene Temperatur wurde von einem Papierschreiber registriert. Ein zweites, unmittelbar neben dem ersten angebrachtes Thermoelement steuerte einen

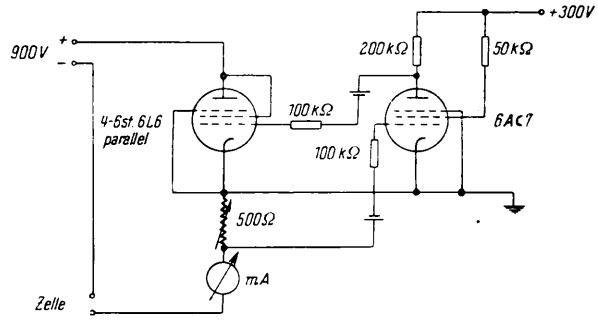


Abb. 3. Schema des Gleichstrom-Reglers.

Temperaturregler, der die Zeigerbewegung eines Millivoltmeters kapazitiv ausnützt (Wheelco Instruments Co., Chicago, Modell 221). Durch den Temperaturregler wurde abwechselnd 5 und 6 A Heizstrom eingeschaltet. Ein drittes, verschiebbares Thermoelement diente zur Messung der räumlichen Temperaturvariation im Ofen.

5. Verlauf des Versuches

Während des Versuches war die Temperatur nach Angabe des Temperaturschreibers innerhalb 5° C konstant. Sie war so gewählt, daß das Bleichlorid im Kathodenraum unten fest und oben flüssig war, so daß dort die Schmelztemperatur herrschte (501° C). Dies war vorteilhaft, weil sich dann so wenig als möglich Blei im Bleichlorid löste. Die Einschnürung der Apparatur zwischen der unteren Filterplatte und der Kathode (Abb. 1) trug vollends dazu bei, daß die schwarz gefärbte Bleilösung nur bis zur Höhe dieser Einschnürung anstieg, und daß das Trennrohr durch den klargelben Mantel von Bleichlorid hindurch stets deutlich sichtbar war. Im Ofen neben dem Trennrohr wurde ein Temperaturanstieg nach oben von 520° C bis 575° C auf 13 cm Länge gemessen. Die Temperatur im Trennrohr selbst konnte nur indirekt abgeschätzt werden, und zwar aus der Änderung der Zellenspannung bei der Verschiebung der Grenze $PbCl_2$—$ZnCl_2$. Es gilt nämlich:

$$\frac{dV}{dx} = i\left(\frac{1}{\varkappa_1} - \frac{1}{\varkappa_2}\right),$$

wo V = Zellenspannung, x = Abstand der Grenzfläche von der oberen Filterplatte, i = Stromdichte, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ elektrische Leitfähigkeiten von $ZnCl_2$ und $PbCl_2$. Aus den experimentellen Werten $dV/dx = 12{,}5$ Volt/cm und $i = 4{,}27$ A/cm² sowie der bekannten starken Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten, besonders des $ZnCl_2$, ergab sich die Temperatur im Trennrohr an der Stelle der Grenze zu 650° C ($\varkappa_1 = 0{,}32\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varkappa_2 = 2{,}08\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$).

Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß sich einerseits das Trennrohr während des Versuchs etwas verbogen hatte, daß aber andererseits bei der nachträglichen Zerlegung das Glaspulver im Trennrohr noch nicht zusammengesintert war, sondern von selbst herausfiel. Bei einem Vorversuch wurde festgestellt, daß die Zellenspannung bei Erhöhung der Ofentemperatur um 1° C um etwa 1 Volt stieg. Infolge des Verbrauchs von $PbCl_2$ im Reserveraum wanderte die Grenzfläche kontinuierlich nach unten, und die

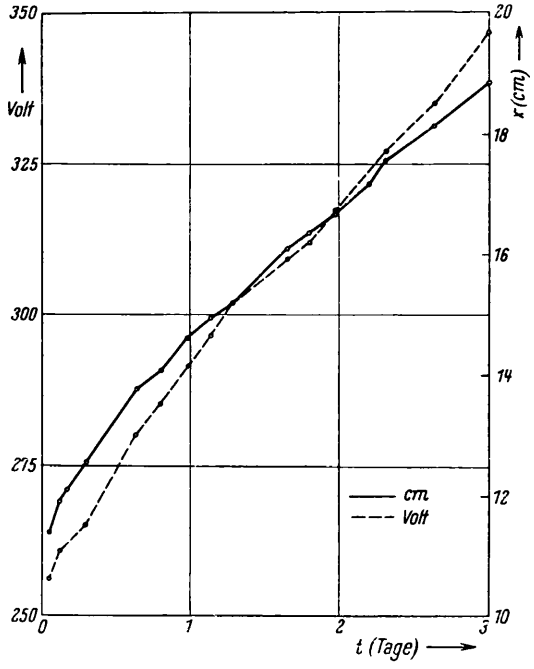


Abb. 4. Zeitlicher Anstieg der Elektrolyse-Spannung infolge der zunehmenden Länge der $ZnCl_2$-Säule.

Zellenspannung stieg entsprechend, wie es Abb. 4 zeigt. Dabei blieb der Quotient der Niveaudifferenzen zwischen der Grenze $ZnCl_2$—$PbCl_2$ und den Oberflächen des $ZnCl_2$ und $PbCl_2$ nahezu konstant bei 1,895. Daß er etwas von dem rein hydrostatischen Gleichgewichtswert 2,01 abwich, ist als Folge der Wechselwirkungen zwischen den wandernden Ionen und der Glaswand nicht verwunderlich. Als die Grenze 2 cm von der unteren Filterplatte entfernt war, wurde der Versuch abgebrochen.

Die Abkühlung wurde durch Entfernung der unteren Asbestisolation so vorgenommen, daß das $PbCl_2$ von unten nach oben fortschreitend erstarrte, damit nicht das später erstarrende $ZnCl_2$ bei der Volumenverminderung des $PbCl_2$ in den Kathodenraum hineingesaugt wurde, sondern rechtzeitig durch Erstarren des $PbCl_2$ im untersten Trennrohrstück ein Verschluß gebildet wurde. Nach Absprengung des Glas- und $PbCl_2$-Mantels wurde dann das Trennrohr gemäß Abb. 2 in einzelne Proben zerlegt, die wegen der Hygroskopie des $ZnCl_2$ sofort in Glasröhrchen eingeschmolzen wurden.

6. Chemische Analyse

Nachdem die zugeschmolzenen Glasröhrchen mit den Trennrohrstücken gewogen worden waren, wurden sie aufgebrochen und in Wasser gebracht, so daß sich $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ auflösten. Das gesamte Glas wurde dann auf Papierfiltern gewaschen und nach Veraschung des Papiers gewogen. Durch Differenzbildung ergab sich die Menge Chlorid in jeder Probe (Tab. 1). Da Probe 1 $PbCl_2$ und

Probe Nr.	Länge (cm)	$ZnCl_2$ (mg)	Δf_n	f_n
1	0,9	124	— 12,93	166,6
2	1,1	148	— 6,16	79,4
3	2,9	398	— 1,58	20,4
4	5,0	690	—	—
5	3,2	437	—	—
6	3,8	570	—	—

Tab. 1. Längen, Gewichte und Vervielfältigungsfaktoren der Proben 1—6.

$ZnCl_2$ enthielt, wurde hier das im Filtrat vorhandene Blei als Sulfat gefällt und gewogen. Es ergab sich, daß die Probe 33,9 mg $PbCl_2$ enthielt. Außerdem enthielt Probe 1, wie aus einem schwach blauen Schimmer an der Stelle der Grenze $PbCl_2$—$ZnCl_2$ erkenntlich war, eine Spur Eisen, das sich an der Grenze angereichert hatte. Auf Grund eines Vorversuches, bei dem das Eisen als $Fe(SCN)_3$-Lösung kolorimetrisch bestimmt worden war, konnten wir abschätzen, daß es sich diesmal um weniger als 1 mg Fe handelte.

Die $ZnCl_2$-Lösungen wurden zwecks Bildung von Zinkat mit NaOH versetzt, und das Zink an Anoden aus Pt-Blech elektrolytisch abgeschieden.

7. Massenspektrometrische Analyse

Zur massenspektroskopischen Untersuchung erwies sich das auf Platinblech niedergeschlagene metallische Zink als ungeeignet und wurde mit Salzsäure wieder chloriert. Die so erhaltenen $ZnCl_2$-Proben wurden in der Ionenquelle eines 60°-Massenspektrometers aus einem Öfchen verdampft, durch einen Elektronenstrahl ionisiert und die Isotopenhäufigkeiten am Zn^+-Spektrum gemessen. Da ziemlich leicht $ZnCl_2^{++}$-Ionen auftreten, die das Zn^+-Spektrum teilweise überlagern, wurde mit einer sehr kleinen Beschleunigungsspannung für die Elektronen (23 Volt) gearbeitet, die beträchtlich unterhalb des Appearance-Potentials der $ZnCl_2^+$-Ionen ($\approx$ 28 V)

Probe Nr.	Masse	64	66	67	68	70
1	Meßwert	100	38,2 ± 0,5	5,0 ± 1,0	17,4 ± 1,0	—
	Ausgeglichen	100	38,2	4,60	17,4	0,40
2	Meßwert	100	47,1 ± 0,5	6,5 ± 1,0	25,3 ± 1,0	—
	Ausgeglichen	100	47,1	6,28	26,2	0,73
3	Meßwert	100	54,2 ± 0,5	8,8 ± 1,0	34,5 ± 1,0	—
	Ausgeglichen	100	54,2	7,74	34,5	1,10
4	Meßwert	100	58,2 ± 1,0	8,6 ± 1,0	38,6 ± 1,0	—
5	Meßwert	100	57,4 ± 1,0	9,2 ± 1,0	38,7 ± 1,0	—
6	Meßwert	100	57,0 ± 0,5	8,7 ± 1,0	39,0 ± 1,0	—
Tabellenwert		100	56,90	8,32	38,05	1,27

Tab. 2. Gemessene und ausgeglichene Isotopenhäufigkeiten der Proben Nr. 1—6, bezogen auf ^{64}Zn.

lag. Die für die verschiedenen Proben erhaltenen Isotopenhäufigkeiten zeigt Tab. 2. Die angegebenen Fehler kommen hauptsächlich von schwachen Störlinien her, die besonders bei den Massen 67 und 70 immer vorhanden waren. Deshalb wurde das schwache Isotop bei der Masse 70 überhaupt nicht gemessen. Die Massenspektren wurden bei konstanter Beschleunigungsspannung durch Veränderung des Magnetfeldes ausgemessen. Ein Hilfsmagnet wurde in der Ionenquelle nicht benutzt.

8. Auswertung

Zunächst wurden die massenspektrometrisch gefundenen Isotopenhäufigkeiten mittels der Beziehung

$$\ln \frac{^{m,64}V_n}{^{m,64}V_0} = \mu f_n \, 2 \, \frac{m-64}{m+64}$$

ausgeglichen. Dabei ist $^{m,64}V_n$ die Häufigkeit des Isotops der Masse m in bezug auf das Isotop 64 in Probe n. $n = 0$ bezeichnet das natürliche Gemisch. Da die Isotope 64 und 66 die häufigsten sind, war ihr Mischungsverhältnis am genauesten gemessen. Es wurde deshalb benutzt, um zunächst für jede Probe μf_n zu bestimmen. Mittels dieser in Tab. 1 eingetragenen μf_n-Werte wurden die übrigen Mischungsverhältnisse berechnet. Für die natürlichen Häufigkeiten wurden die Tabellenwerte[2] eingesetzt. Die Meßwerte sowie das Ergebnis des Ausgleiches sind in Tab. 2 und Abb. 5 zusammengefaßt. Man erkennt, daß in Probe 1 bis 3 die schweren Isotope in der erwarteten Reihenfolge abgereichert sind. Der größte vorkommende Trennfaktor besteht zwischen den Isotopen 64 und 70 in Probe 1 und beträgt 3,19. Die Proben 4 bis 6 können als von natürlicher Isotopenzusammensetzung gelten.

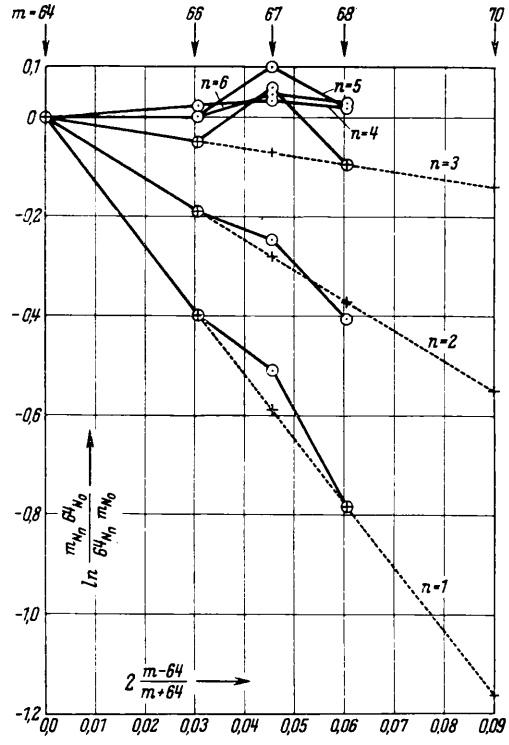


Abb. 5. Abszisse: relative Massendifferenz. Ordinate: Abreicherung der Isotope 66, 67, 68 und 70 gegenüber der natürlichen Mischung 0 und dem häufigsten Isotop 64 für die Proben 1 bis 6. Kreise: Meßwerte; Kreuze: Ausgeglichene Werte.

Für das systematische Herausfallen der für die Masse 67 gemessenen Häufigkeitswerte ist die bereits erwähnte Störlinie verantwortlich, die sich wegen der geringen Häufigkeit dieses Isotopes bei der Masse 67 besonders stark auswirkt. Der durch die Gleichung

$$\mu = \frac{\Delta w}{w} \Big/ \frac{\Delta m}{m}$$

(w = Ionenwanderungsgeschwindigkeit, m = Isotopenmasse) definierte Masseneffekt μ wurde mittels der Gleichungen[3]

$$\left(\frac{\Delta w}{w}\right)_{64,66} = \left(\frac{^{64}N}{^{64}N_0} - \frac{^{66}N}{^{66}N_0}\right) \frac{F}{L} N_{Cl},$$

$$^{m}N = {}^{m}N_1 + {}^{m}N_2 + {}^{m}N_3$$

[2] Mattauch-Flammersfeld, Isotopenbericht 1949 (Sonderheft der Z. Naturforschg.).

[3] A. Klemm, Z. Naturforschg. **1**, 252 [1946].

bestimmt. Dabei ist $F = 96\,500$ Coulomb, $L = 0{,}23$ A, 3 Tage = 59 600 Coulomb. N_{Cl} ist die in den Proben 1—3 als $ZnCl_2$ enthaltene Menge Cl in Mol. Da die 3 Proben 670 mg $ZnCl_2$ enthielten, war N_{Cl} = 0,00983.

Es waren nun die absoluten Mengen ${}^{64,66}N$ der Isotope 64 und 66 in den Proben 1 bis 3 zu berechnen. Dies geschah mittels der Gleichung

$$ {}^{m}N_n = N_n \frac{{}^{m,64}V_n}{\sum_m {}^{m,64}V_n} , $$

wobei für die ${}^{m,64}V_n$ die ausgeglichenen Werte gemäß Tab. 2 eingesetzt wurden. So wurde gefunden

$$ \frac{{}^{64}N}{{}^{64}N_0} - \frac{{}^{66}N}{{}^{66}N_0} = 0{,}150 . $$

Daraus ergibt sich

$$ \left(\frac{\Delta w}{w}\right)_{64,66} = 0{,}00239 \text{ und } \mu = -0{,}0776. $$

Nach Kenntnis von μ konnten noch für die Proben 1 bis 3 die Vervielfachungen f_n aus den bekannten μf_n-Werten bestimmt werden (Tab. 1). Da sich die Anreicherung auf ungefähr 4 cm Länge erstreckte, setzen wir $\sqrt{\pi D' t} = 4$ cm und erhalten mit $t = 3$ Tage für die effektive Diffusionskonstante der Zinkionen den Wert $D' = 1{,}7$ cm²/Tag.

Dieser im Vergleich zu früheren Versuchen kleine Wert dürfte auf eine verminderte Konvektion im Diaphragma infolge der thermisch günstigeren Lagerung des Trennrohres in einem Bad aus geschmolzenem Bleichlorid zurückzuführen sein.

Die Schmelzelektrolyse wurde in Göteborg am Institut für Physik der Technischen Hochschule durchgeführt, wo der eine von uns (A. K.) als Gast weilte. Herr Prof. Dr. N. Ryde hat die Arbeit durch Schaffung der Voraussetzungen auf das freundlichste unterstützt, Herr fil. kand. Kongstad hat den Röhrengleichrichter und den Stromstabilisator unter Mitwirkung von Herrn Ingenieur Brune entworfen und gebaut, Herr Civiling. R. Andersson und Herr stud. phys. A. Lodding haben bei den Versuchen selbst geholfen. Herr Dr. R. Lindner vom Institut für Silikatforschung in Göteborg hat uns einige Proben chemisch analysiert. Die Isotopenhäufigkeitsmessungen hat der zweite von uns (H. H.) mit dem Massenspektrometer des Max-Planck-Instituts für Chemie als Gast des Theodor-Kocher-Instituts der Universität Bern unter Mitwirkung von Herrn C. Lang durchgeführt. Wir möchten allen Beteiligten unseren herzlichsten Dank abstatten.

Positive Kugelkorona und Schwingungsmessungen

Von Wilhelm Fucks und Walter Budde

Aus dem Physikalischen Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 494—504 [1951]; eingegangen am 28. Mai 1951)

Die Koronaentladung läßt sich zu Schwingungsmessungen verwenden. Es werden zunächst statisch ermittelte Kurzschluß- und Arbeitskennwerte der Koronameßstrecke mitgeteilt. Sodann wird die Koronameßstrecke mit schwingender Kathode betrachtet. Mehrere für die Theorie nützliche Begriffe lassen sich in Analogie zur Theorie der Verstärkerröhre definieren. Es zeigt sich, daß für tiefere Frequenzen die statisch ermittelten Kennlinien für instationäre Vorgänge zugrundegelegt werden dürfen. Die Schwingungsform einer quadratischen Glasplatte wird mit der Koronameßmethode bestimmt.

In mehreren vorangegangenen Arbeiten[1,2,3] wurde von Fucks gezeigt, daß sich Vorstromentladungen zu trägheits- und rückwirkungsfreien anemometrischen, thermometrischen und mechanischen Schwankungs- und Schwingungsmessungen verwenden lassen. Im folgenden wird über die Grundlagen der Messung von mechanischen Schwingungen mit der Koronaentladung berichtet. Der Entladung zwischen einer Kugel als Anode und einer Platte als Kathode (Abb. 1) kommt hierbei besondere Bedeutung zu, weil bei Messungen an schwingenden Metallflächen diese direkt als Kathode verwendet werden können. Bei

[1] W. Fucks, Dtsch. Luftfahrtforschg., Untersuch. Mitt. 1202 (31) 2203 [1944]; ebenda 1203 (31) 2203 [1944]; ebenda 1205 (31) 2803 [1944]; ebenda 1230 (31) 0305 [1944]; ebenda 1299 (35) 0308 [1944]; ebenda 1431 (40) 1101 [1944]; FEPI 1943; DVL-Bericht 1943; W. Fucks u. F. Kettel, Dtsch. Luftfahrtforschg., Untersuch. Mitt. 1452 (35) 1801 [1945]; ebenda 1470 [1945]; W. Fucks u. G. Schumacher, ebenda 1189 (35) 1103 [1944].

[2] W. Fucks, Z. Naturforschg. **5 a**, 89 [1950].

[3] W. Fucks, Z. angew. Physik (im Druck).

bestimmt. Dabei ist $F = 96\,500$ Coulomb, $L = 0{,}23$ A, 3 Tage = 59 600 Coulomb. N_{Cl} ist die in den Proben 1—3 als $ZnCl_2$ enthaltene Menge Cl in Mol. Da die 3 Proben 670 mg $ZnCl_2$ enthielten, war N_{Cl} = 0,00983.

Es waren nun die absoluten Mengen ${}^{64,66}N$ der Isotope 64 und 66 in den Proben 1 bis 3 zu berechnen. Dies geschah mittels der Gleichung

$$ {}^{m}N_n = N_n \frac{{}^{m,64}V_n}{\sum_m {}^{m,64}V_n} , $$

wobei für die ${}^{m,64}V_n$ die ausgeglichenen Werte gemäß Tab. 2 eingesetzt wurden. So wurde gefunden

$$ \frac{{}^{64}N}{{}^{64}N_0} - \frac{{}^{66}N}{{}^{66}N_0} = 0{,}150 . $$

Daraus ergibt sich

$$ \left(\frac{\Delta w}{w}\right)_{64,66} = 0{,}00239 \text{ und } \mu = -0{,}0776. $$

Nach Kenntnis von μ konnten noch für die Proben 1 bis 3 die Vervielfachungen f_n aus den bekannten μf_n-Werten bestimmt werden (Tab. 1). Da sich die Anreicherung auf ungefähr 4 cm Länge erstreckte, setzen wir $\sqrt{\pi D' t} = 4$ cm und erhalten mit $t = 3$ Tage für die effektive Diffusionskonstante der Zinkionen den Wert $D' = 1{,}7$ cm²/Tag.

Dieser im Vergleich zu früheren Versuchen kleine Wert dürfte auf eine verminderte Konvektion im Diaphragma infolge der thermisch günstigeren Lagerung des Trennrohres in einem Bad aus geschmolzenem Bleichlorid zurückzuführen sein.

Die Schmelzelektrolyse wurde in Göteborg am Institut für Physik der Technischen Hochschule durchgeführt, wo der eine von uns (A. K.) als Gast weilte. Herr Prof. Dr. N. Ryde hat die Arbeit durch Schaffung der Voraussetzungen auf das freundlichste unterstützt, Herr fil. kand. Kongstad hat den Röhrengleichrichter und den Stromstabilisator unter Mitwirkung von Herrn Ingenieur Brune entworfen und gebaut, Herr Civiling. R. Andersson und Herr stud. phys. A. Lodding haben bei den Versuchen selbst geholfen. Herr Dr. R. Lindner vom Institut für Silikatforschung in Göteborg hat uns einige Proben chemisch analysiert. Die Isotopenhäufigkeitsmessungen hat der zweite von uns (H. H.) mit dem Massenspektrometer des Max-Planck-Instituts für Chemie als Gast des Theodor-Kocher-Instituts der Universität Bern unter Mitwirkung von Herrn C. Lang durchgeführt. Wir möchten allen Beteiligten unseren herzlichsten Dank abstatten.

Positive Kugelkorona und Schwingungsmessungen

Von Wilhelm Fucks und Walter Budde

Aus dem Physikalischen Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **6a**, 494—504 [1951]; eingegangen am 28. Mai 1951)

Die Koronaentladung läßt sich zu Schwingungsmessungen verwenden. Es werden zunächst statisch ermittelte Kurzschluß- und Arbeitskennwerte der Koronameßstrecke mitgeteilt. Sodann wird die Koronameßstrecke mit schwingender Kathode betrachtet. Mehrere für die Theorie nützliche Begriffe lassen sich in Analogie zur Theorie der Verstärkerröhre definieren. Es zeigt sich, daß für tiefere Frequenzen die statisch ermittelten Kennlinien für instationäre Vorgänge zugrundegelegt werden dürfen. Die Schwingungsform einer quadratischen Glasplatte wird mit der Koronameßmethode bestimmt.

In mehreren vorangegangenen Arbeiten[1,2,3] wurde von Fucks gezeigt, daß sich Vorstromentladungen zu trägheits- und rückwirkungsfreien anemometrischen, thermometrischen und mechanischen Schwankungs- und Schwingungsmessungen verwenden lassen. Im folgenden wird über die Grundlagen der Messung von mechanischen Schwingungen mit der Koronaentladung berichtet. Der Entladung zwischen einer Kugel als Anode und einer Platte als Kathode (Abb. 1) kommt hierbei besondere Bedeutung zu, weil bei Messungen an schwingenden Metallflächen diese direkt als Kathode verwendet werden können. Bei

[1] W. Fucks, Dtsch. Luftfahrtforschg., Untersuch. Mitt. 1202 (31) 2203 [1944]; ebenda 1203 (31) 2203 [1944]; ebenda 1205 (31) 2803 [1944]; ebenda 1230 (31) 0305 [1944]; ebenda 1299 (35) 0308 [1944]; ebenda 1431 (40) 1101 [1944]; FEPI 1943; DVL-Bericht 1943; W. Fucks u. F. Kettel, Dtsch. Luftfahrtforschg., Untersuch. Mitt. 1452 (35) 1801 [1945]; ebenda 1470 [1945]; W. Fucks u. G. Schumacher, ebenda 1189 (35) 1103 [1944].

[2] W. Fucks, Z. Naturforschg. **5a**, 89 [1950].

[3] W. Fucks, Z. angew. Physik (im Druck).

Messungen an schwingenden Flächen aus nichtleitendem Material können meist ohne Verfälschung des Resultats metallische Überzüge verwendet werden.

Die folgenden Überlegungen und die dargestellten Kennlinien beziehen sich ausnahmslos auf eine Elektrodenanordnung nach Abb. 1. Die Entladungsstrecke wird dabei durch den Durchmesser d_K der kreisförmigen Kathode, den Durchmesser d_A der Anodenkugel sowie durch den Elektrodenabstand L gekennzeichnet. Als Material für die Anodenkugel ist in allen Fällen Platin verwendet. Für die Kathode wurde Messing verwendet, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Alle Kennlinien sind in Luft von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur aufgenommen.

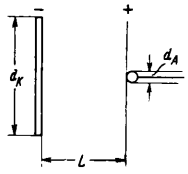


Abb. 1. Entladungsstrecke. Anode kugelförmig, Kathode eben, kreisförmig.

Bezüglich des betrachteten Frequenzbereiches wollen wir uns auf diejenigen Frequenzen beschränken, die klein sind im Vergleich zur reziproken Ionenlaufzeit. Unter dieser Voraussetzung können die statisch ermittelten Kennlinien zugrundegelegt werden.

Bezüglich der Amplituden der mechanischen Schwingungen ist angenommen, daß diese so klein sind, daß innerhalb des Aussteuerbereiches die Kennlinien als linear angenommen werden können.

Eine Theorie der Koronameßstrecke läßt sich in einer gewissen Anlehnung an die Theorie der Elektronenröhren aufstellen.

A. Kurzschlußkennwerte der Koronastrecke

Für eine Entladungsstrecke nach Abb. 1 besteht für gegebene Werte von d_A und d_K ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Entladungsstrom I, der Elektrodenspannung U und dem Elektrodenabstand L:

$$\Phi(I, U, L) = 0\,, \qquad (1)$$

der sich durch ein Kennlinienfeld nach Abb. 2 darstellen läßt. Abb. 2 zeigt die Beziehung (1) für bestimmte Wertebereiche von U und L in Form einer Kennlinienschar $I = \varphi_1(U)_L$. Abb. 3 zeigt den Zusammenhang (1) in Form von Kennlinien $I = \varphi_2(L)_U$. Die Steilheit der I-U-Kennlinien nach Abb. 2 bezeichnet man als „inneren Leitwert". Er ist definiert durch $G_i = \left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_L$; der reziproke Wert von G_i ist der „innere Widerstand" $R_i = \frac{1}{G_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_L$. Die Steilheit der I-L-Kennlinien nach Abb. 3 sei „Stromabstands-

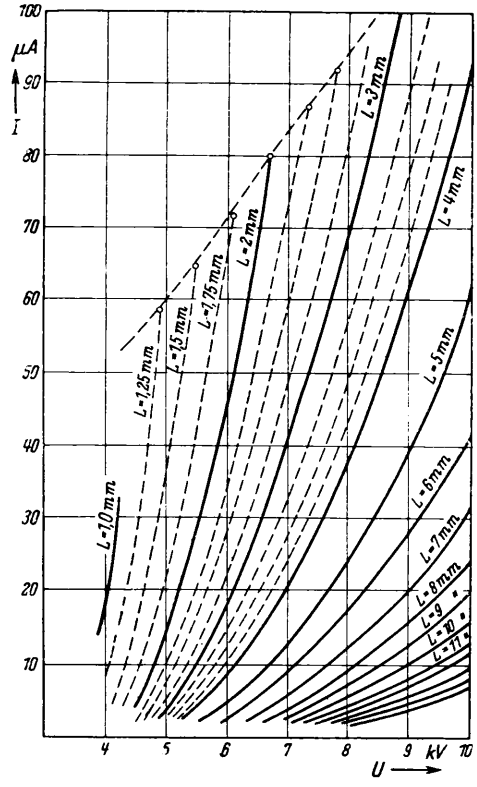


Abb. 2. Strom-Spannungskennlinien. Parameter: L; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm.

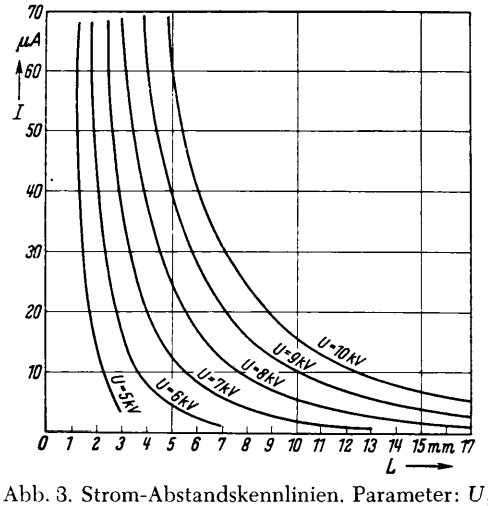


Abb. 3. Strom-Abstandskennlinien. Parameter: U; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm.

steilheit" genannt. Sie ist definiert durch

$$S_{IL} = \left(\frac{\partial I}{\partial L}\right)_U.$$

Ändert man den Elektrodenabstand der Entladungsstrecke um den Betrag ΔL unter sonst gleichbleibenden Entladungsbedingungen, so ändert sich der Entladungsstrom um den Betrag ΔI. Diese Stromänderung läßt sich auch erzielen durch eine Änderung der Elektrodenspannung um den Betrag ΔU bei Konstanthaltung aller übrigen Entladungsparameter. Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial L}{\partial U}\right)_I$ sei „Durchgriff" D genannt. Entsprechend der Stromabstandssteilheit sei eine „Spannungsabstandssteilheit" definiert:

$$S_{UL} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_I.$$

Mithin ergibt sich: $D S_{UL} = 1$. S_{IL} und S_{UL} sind von praktischer Bedeutung für Schwankungs- und Schwingungsmessungen. [Da im Zusammenhang mit den hier gemachten Überlegungen nur die nach dem Elektrodenabstand genommenen Steilheiten interessieren, ist der zweite Index „L" von nun ab weggelassen. Bezüglich der Steilheiten nach anderen Parametern der Entladung (Druck, Geschwindigkeit des Gases, Temperatur) sei auf die unter [2] zitierte Arbeit verwiesen.]

S_U, S_I, D, R_i und G_i sind von den Betriebsdaten der Entladung abhängig. Zwischen diesen Größen besteht die der Barkhausenschen Röhrengleichung analoge Beziehung:

$$S_I D R_i = 1 \qquad (2)$$

mit

$$R_i = \frac{1}{G_i}; \quad D = \frac{1}{S_U}.$$

Daraus ergibt sich:

$$S_I R_i = S_U. \qquad (2')$$

Aus Abb. 2 ersieht man, daß eine Koronaentladung nur in bestimmten Wertebereichen von U und L möglich ist. Jede Kennlinie beginnt mit einem ganz bestimmten Wert für die Spannung (Anfangsspannung U_a = Spannung, bei der die Koronaentladung einsetzt) und endet ebenfalls bei einem bestimmten Wert der Spannung (Zündspannung U_z = Spannung, bei der die Koronaentladung in eine andere Entladungsform übergeht). Abb. 4 zeigt U_z in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand L für verschiedene Werte von d_A.

Die Abhängigkeit der Stromsteilheit S_I vom Elektrodenabstand L ist in Abb. 5 aufgetragen. Man erkennt die Zunahme der Steilheit mit kleiner werdendem Elektrodenabstand und mit steigender Spannung.

Für eine möglichst günstige Dimensionierung der Entladungsstrecke bei Schwankungs- und Schwingungsmessungen ist es wichtig, den Einfluß der Größe der Kathode sowie der Anodenkugel auf den Entladungsstrom bzw. die Steilheit zu kennen. Die Abhängigkeit des Entladungsstromes I bzw. der Strom-

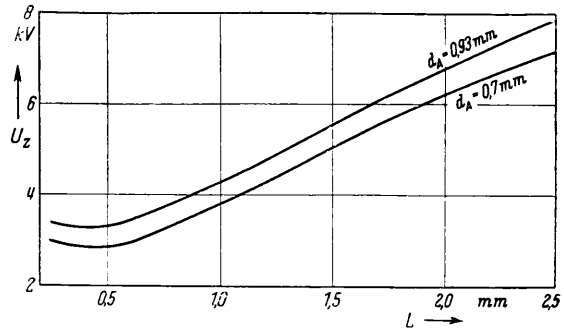


Abb. 4. Zündspannung U_z in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand L. Parameter: d_A; d_K = 35 mm.

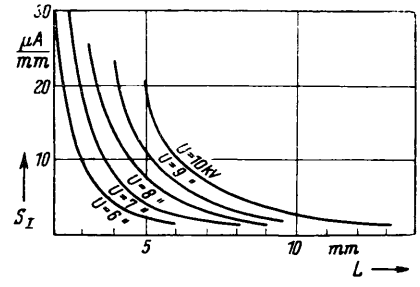


Abb. 5. Stromsteilheit S_I in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand L; Parameter: U; d_A = 0,93 mm; d_K = 35 mm.

steilheit S_I vom Durchmesser der Kathode zeigen die Abb. 6 und 7 für verschiedene Elektrodenabstände. Man sieht, daß unter den betrachteten Verhältnissen eine Vergrößerung der Kathode über einen bestimmten Betrag hinaus keine Steigerung der Stromsteilheit mehr bringt. Abb. 8 und 9 zeigen die Abhängigkeit des Entladungsstromes bzw. der Stromsteilheit vom Durchmesser der Anodenkugel. Es ergibt sich, daß mit zunehmender Dicke der Anodenkugel Strom und Stromsteilheit fallen.

Der Einfluß der Spannung auf den Entladungsstrom läßt sich aus Abb. 2, auf die Stromsteilheit aus Abb.10 ersehen. Abb. 11 zeigt, daß die Wahl des Materials der Kathode auf die Entladung keinen Einfluß hat.

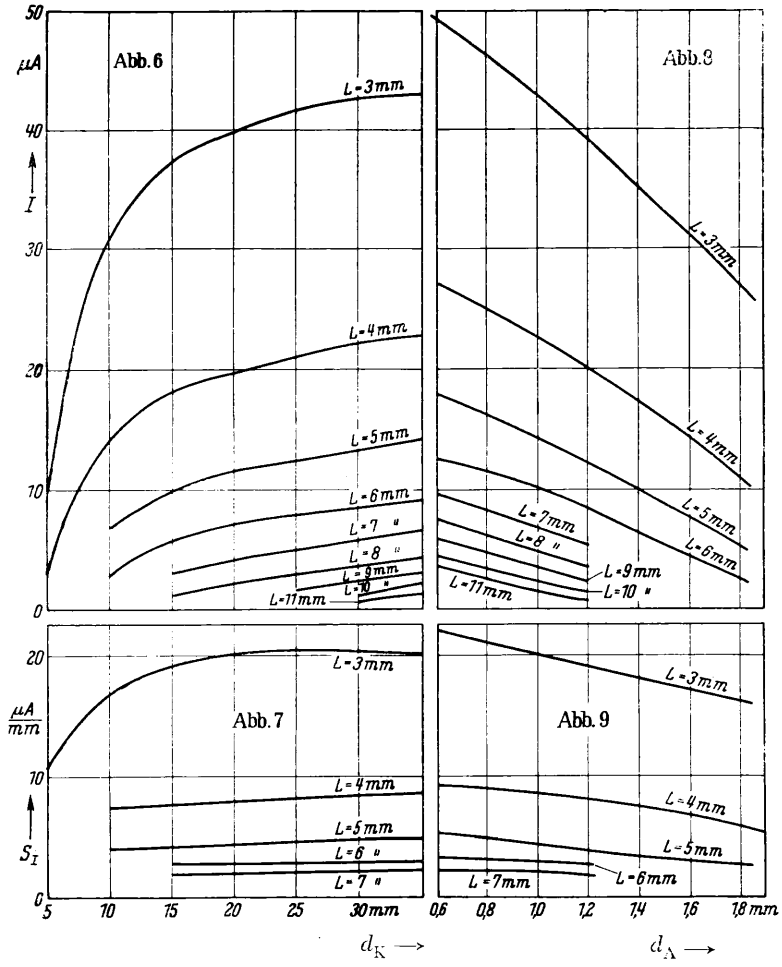


Abb. 6. Entladungsstrom I in Abhängigkeit vom Durchmesser d_K der Kathodenplatte. Parameter: L; $d_A = 0{,}93$ mm; $U = 7$ kV.

Abb. 7. Stromsteilheit S_I in Abhängigkeit vom Durchmesser d_K der Kathodenplatte. Parameter: L; $d_A = 0{,}93$ mm; $U = 7$ kV.

Abb. 8. Abhängigkeit des Entladungsstromes I vom Durchmesser d_A der Anodenkugel. Parameter: L; $d_K = 35$ mm; $U = 7$ kV.

Abb. 9. Abhängigkeit der Stromsteilheit S_I vom Durchmesser d_A der Anodenkugel. Parameter: L; $d_K = 35$ mm; $U = 7$ kV.

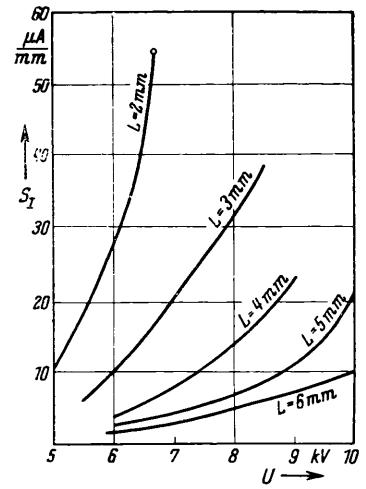


Abb. 10. Stromsteilheit S_I in Abhängigkeit von der Spannung U. Parameter: L; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm.

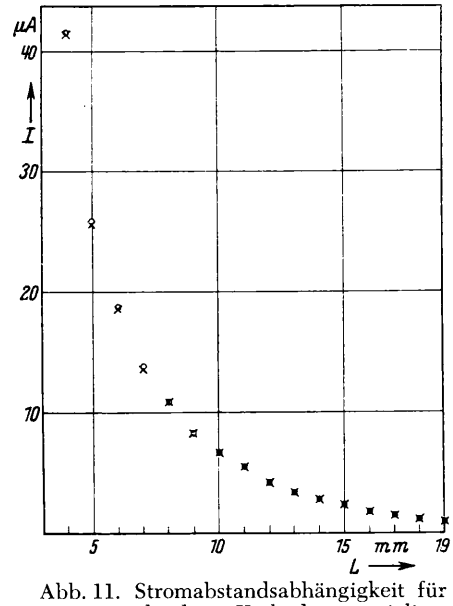


Abb. 11. Stromabstandsabhängigkeit für zwei verschiedene Kathodenmaterialien. (Messing: ○; Nickel: ×).

Außer den Steilheiten interessieren in vielen Fällen logarithmische Steilheiten, auch Empfindlichkeiten genannt (vgl. [1] und [2]).

$$\eta_I = \frac{dI}{I} \Big/ \frac{dL}{L} \; ; \quad \eta_U = \frac{dU}{U} \Big/ \frac{dL}{L} \; .$$

B. Arbeitskennwerte der Koronastrecke

Abb. 12 zeigt die im allgemeinen verwendete Schaltung der Koronastrecke. Die positive Seite einer Hochspannungsanlage, die mit ihrer negativen Seite geerdet ist, wird über einen Ohmschen Vorwiderstand R_v an die Anodenkugel der Koronastrecke gelegt. R_v begrenzt den Strom bei etwa auftretenden Überschlägen. Die an der Entladungsstrecke liegende Spannung sei U, die Spannung der Hochspannungsquelle sei U_H genannt, so daß stets $U_H > U$.

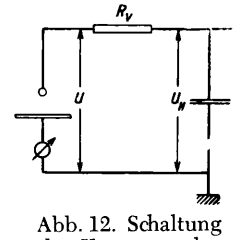


Abb. 12. Schaltung der Koronastrecke.

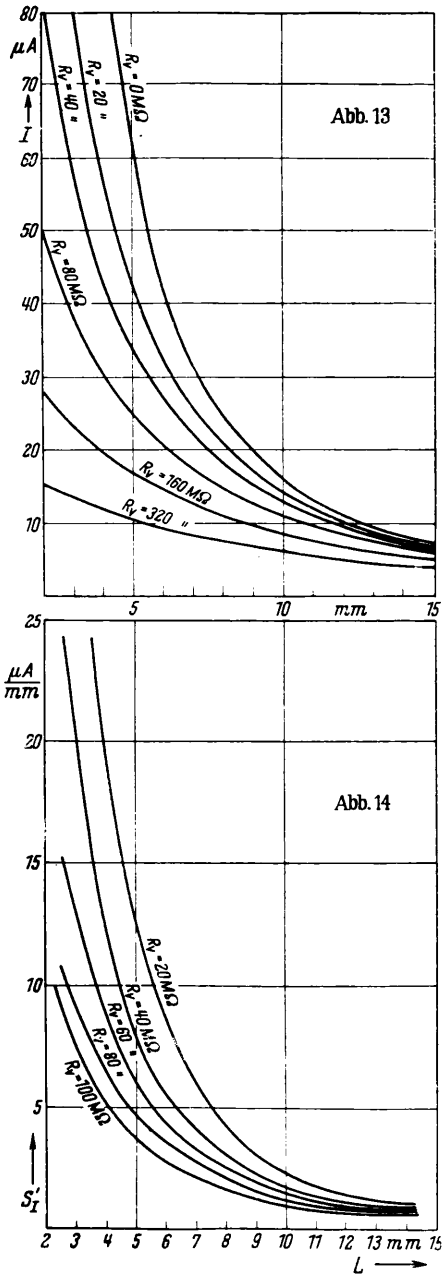


Abb. 13. Stromabstandskennlinien für verschiedene Werte des Vorwiderstandes R_v; $U_H = 10$ kV; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0.93$ mm.

Abb. 14. Arbeitsstromsteilheit S_I' in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand L für verschiedene Werte des Vorwiderstandes. $U_H = 10$ kV; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm.

Die bei Vorhandensein eines Vorwiderstandes R_v gültigen Kennlinien sollen Arbeitskennlinien genannt sein. Die Gl. (1) wird für eine vorgegebene Entladungsstrecke durch Abb. 2 dargestellt. Die Arbeitskennlinien lassen sich aus Abb. 2 gewinnen, wenn

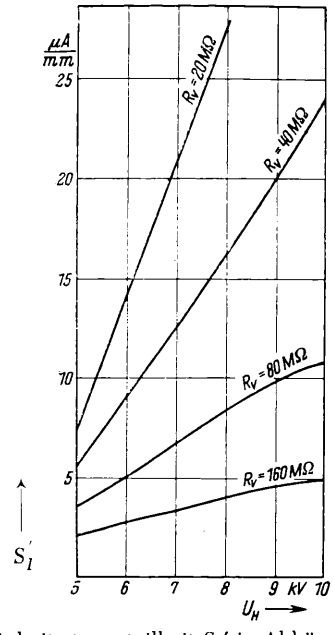


Abb. 15. Arbeitsstromsteilheit S_I' in Abhängigkeit von U_H. Parameter: R_v; $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm; $L = 2{,}5$ mm.

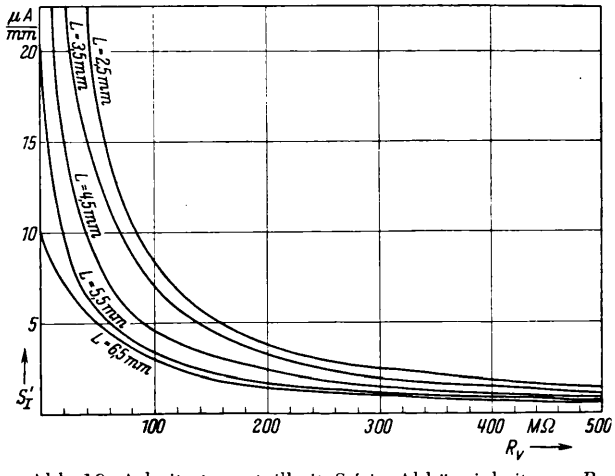


Abb. 16. Arbeitsstromsteilheit S_I' in Abhängigkeit von R_v für verschiedene Elektrodenabstände. $d_K = 35$ mm; $d_A = 0{,}93$ mm; $U_H = 10$ kV.

Das Verhalten der Entladungsstrecke allein ist durch die Gl. (1) gegeben. Die Charakteristik der Entladungsstrecke mit Vorwiderstand ist durch Gl. (1) mit der Zusatzbedingung $U = U_H - I R_v$ gegeben. man die Beziehung $U = U_H - I R_v$ berücksichtigt. So zeigt Abb. 13 die Abhängigkeit des Stromes vom Elektrodenabstand für verschiedene Werte des Vorwiderstandes. Die Steilheit dieser Kennlinien sei

„Arbeitsstromsteilheit“ S_I' genannt. Abb. 14 zeigt für die angegebenen Werte von R_V die Arbeitsstromsteilheit in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Man erkennt das starke Anwachsen von S_I' mit abnehmendem Elektrodenabstand. Die Abhängigkeit von S_I' von U_H wird durch Abb. 15 veranschaulicht. Besonders für kleinere Werte von R_V steigt S_I' fast linear mit U_H an. Abb. 16 zeigt den Einfluß von R_V auf die Arbeitsstromsteilheit.

U-L-Kennlinien zeigt für verschiedene Werte des Vorwiderstandes Abb. 17. Die Steilheit dieser Kurven sei entsprechend der Arbeitsstromsteilheit „Arbeitsspannungssteilheit“ S_U' genannt. Abb. 18 zeigt S_U' als Funktion von L. Man sieht, daß auch die Arbeitsspannungssteilheit mit fallendem Elektrodenabstand stark zunimmt. Auch mit U_H nimmt S_U' zu, wie Abb. 19 zeigt.

Für die richtige Dimensionierung des Vorwiderstandes ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Arbeitsspannungssteilheit vom Vorwiderstand wesentlich.

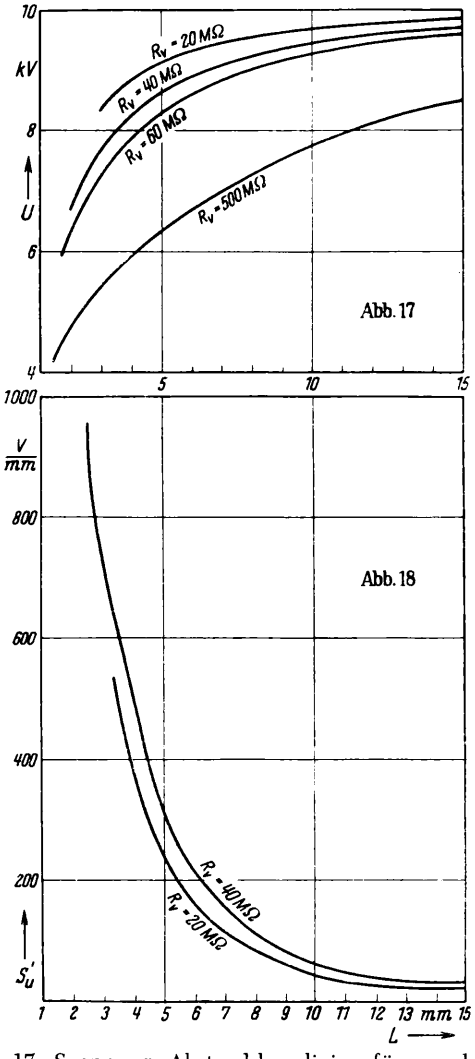


Abb. 17. Spannungs-Abstandskennlinien für verschiedene Werte des Vorwiderstandes. d_K = 35 mm; d_A = 0,93 mm; U_H = 10 kV.

Abb. 18. Arbeitsspannungssteilheit S_U' in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Parameter: R_V; d_K = 35 mm; d_A = 0,93 mm; U_H = 10 kV.

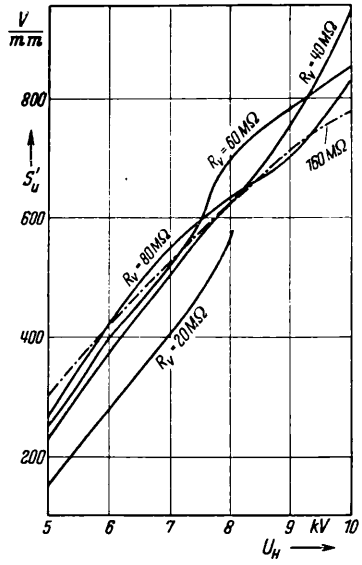


Abb. 19. Arbeitsspannungssteilheit S_U' in Abhängigkeit von U_H. Parameter: R_V; d_K = 35 mm; d_A = 0,93 mm; L = 2,5 mm.

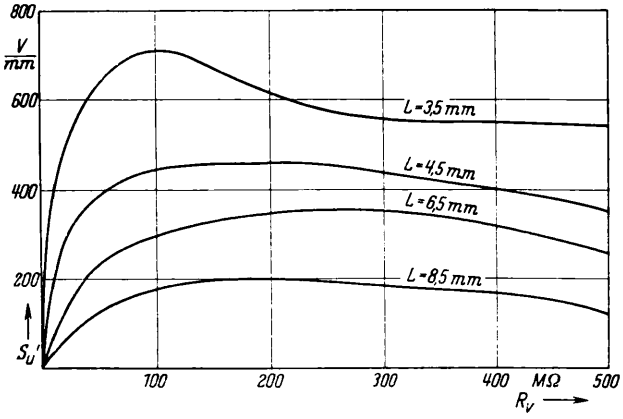


Abb. 20. Arbeitsspannungssteilheit S_U' in Abhängigkeit vom Vorschaltwiderstand R_V für verschiedene Elektrodenabstände. d_K = 35 mm; d_A = 0,93 mm; U_H = 10 kV.

Diese Abhängigkeit zeigt Abb. 20. Man sieht, daß unter den gegebenen Bedingungen sich für den Bereich des Elektrodenabstandes von 3—9 mm flache Maxima ergeben, die in dem Wertebereich von 80 bis 300 MΩ für R_V liegen.

C. Koronasonde mit schwingender Kathode

Führt die Kathode Schwingungen aus, so überlagert sich dem Gleichstrom der Entladung eine Wechselstromkomponente. Bei Vorhandensein eines Vorschaltwiderstandes treten am Vorschaltwiderstand und an der Entladungsstrecke Wechselspannungen auf, die dem Betrage nach gleich sind.

Die mechanischen Schwingungen der Kathode sollen zur Anzeige gebracht und gemessen werden. Man

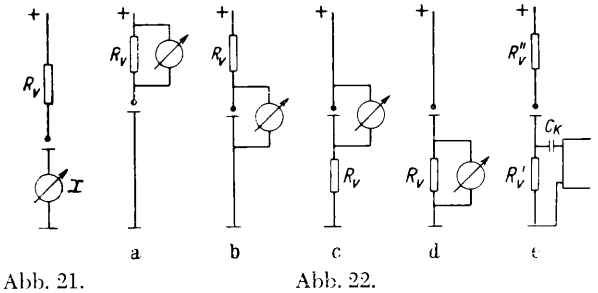


Abb. 21. Abb. 22.

Abb. 21. Schaltung der Koronastrecke. Anzeigeinstrument im Hauptschluß.

Abb. 22. Schaltung der Koronastrecke. Anzeigeinstrument im Nebenschluß.

kann nun sowohl die Schwingungen des Entladungsstromes als auch die Schwingungen der Spannung an der Entladungsstrecke oder an R_V zur Anzeige verwenden. Diese beiden Möglichkeiten sind durch die Abb. 21 und 22 angedeutet. Arbeitet man mit einer Schaltung, die sich auf Abb. 21 zurückführen läßt, so wählt man als Arbeitspunkt der Entladungsstrecke einen Punkt mit möglichst großer Stromsteilheit, bei Verwendung einer Schaltung, die sich grundsätzlich auf Abb. 22 zurückführen läßt, arbeitet man mit Betriebsdaten, bei denen möglichst große Spannungssteilheit vorliegt. Aus Abb. 16 ergibt sich für den Fall nach Abb. 21, daß R_V möglichst klein zu halten ist. Für eine Schaltung nach Abb. 22 muß man, wie aus Abb. 20 ersichtlich, je nach dem eingestellten mittleren Elektrodenabstand für R_V einen Wert zwischen 80 und 300 MΩ wählen.

In vielen Fällen werden die Stromschwankungen bzw. die Spannungsschwankungen so klein sein, daß sie nicht ohne weiteres mit genügender Genauigkeit durch ein Meßinstrument angezeigt werden können sondern erst verstärkt werden müssen. Dann behält der Fall nach Abb. 22 allein Bedeutung. Ob man den Widerstand R_V in die Anodenleitung (Abb. 22a, b) oder in die Kathodenleitung (Abb. 22c, d) legt und ob man die Spannung an R_V (Abb. 22a, d) oder an der Entladungsstrecke (Abb. 22b, c) abgreift, ist nicht primär eine physikalische Frage, sondern hat sekundäre technische Bedeutung im Hinblick auf Störanfälligkeit, Isolationsmöglichkeiten usw.

Die Schaltung Abb. 22a oder 22b wird dann Verwendung finden, wenn, wie bereits angedeutet, größere schwingende Flächen als Kathode verwendet werden sollen, wobei diese Flächen zweckmäßigerweise geerdet werden.

Manchmal ist es günstig, R_V zu unterteilen in der in Abb. 22e gezeigten Weise und die zu verstärkende Spannung nur an einem Teil von R_V (R_V') abzugreifen. Dies ist besonders dann zweckmäßig, wenn die mechanischen Schwingungen ziemlich große Amplituden haben und ein Verstärker mit genügend großem Verstärkungsgrad zur Verfügung steht. Es braucht nicht befürchtet zu werden, daß bei Hintereinanderschaltung mehrerer Verstärkerstufen ein Rauschen der ersten Röhre sich störend bemerkbar machen würde, da das Rauschen der Entladung ohnehin über dem Röhrenrauschen liegt. Eine Schaltung nach Abb. 22e hat weiterhin den Vorteil, daß man als Koppelkondensator C_k einen Kondensator mit kleiner Betriebsspannung verwenden kann.

Von Bedeutung ist die Frage, in welchen Bereichen von Frequenz und Amplitude man die statisch ermittelten Kennlinien zugrundelegen darf. Man kann annehmen, daß die statisch ermittelten Kennlinien mit um so geringerem Fehler gelten, je kleiner die Frequenz und je kleiner die Amplitude ist. Der Klärung dieser Frage dienten folgende Versuche: An die Membran eines Lautsprechers war in der in Abb. 23a gezeigten Weise ein Stab angebracht, der am Ende ein Messingplättchen von 8 mm Durchmesser trug. Bei Erregung des Lautsprechers durch einen Tonfrequenzgenerator führte das Messingplättchen Schwingungen in der angedeuteten Richtung aus, die durch das Mikroskop M gemessen werden konnten. Das Plättchen bildete mit dem im Abstand L befindlichen Platinkügelchen vom Durchmesser 0,93 mm die Entladungsstrecke.

Zunächst wurde nach Abb. 23b das als Kathode geschaltete Messingplättchen über einen Widerstand R_k an Erde gelegt und die an diesem Widerstand beim Schwingen der Kathode auftretende Wechsel-

spannung in der gezeigten Weise einer Vorverstärkerröhre R zugeführt. Die Ausgangsspannung des Vorverstärkers wurde an einen Oszillographen gelegt. Diejenige Anzeige des Oszillographen wurde festgestellt, die sich ergab, wenn das Messingplättchen mit bestimmter Frequenz und Amplitude zum Schwin-

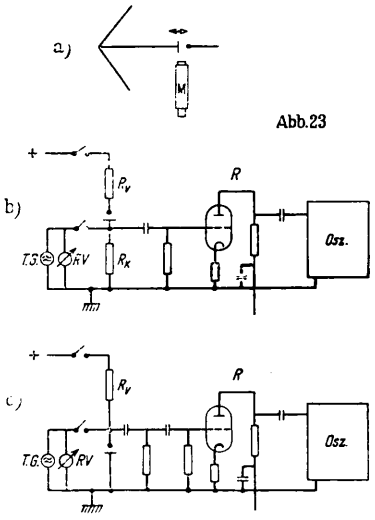


Abb. 23

Abb. 23. Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Kurven der Abb. 24—27.

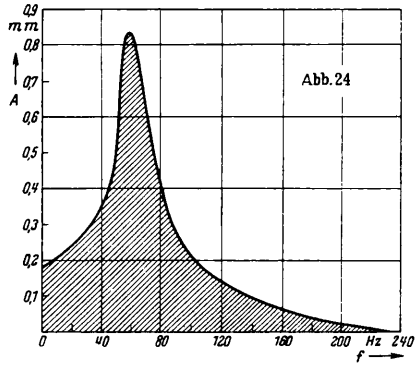


Abb. 24. Untersuchter Amplituden-Frequenzbereich.

gen gebracht war. Dann wurde nach Abschalten der Hochspannung die Ausgangsspannung des Tongenerators T.G. bei gleicher Frequenz direkt an den Widerstand R_k gelegt und die Spannung so einreguliert, daß der Oszillograph bei konstant gebliebenem Verstärkungsgrad des Vorverstärkers und des Oszillographenverstärkers auf dem Leuchtschirm eine Schwingung mit gleicher Amplitude zeigte. Die Größe der hierzu erforderlichen Spannung am Ausgang des Tonfrequenzgenerators (U_T) zeigte das Röhrenvoltmeter *RV* an. Es zeigte sich, daß innerhalb des unter-

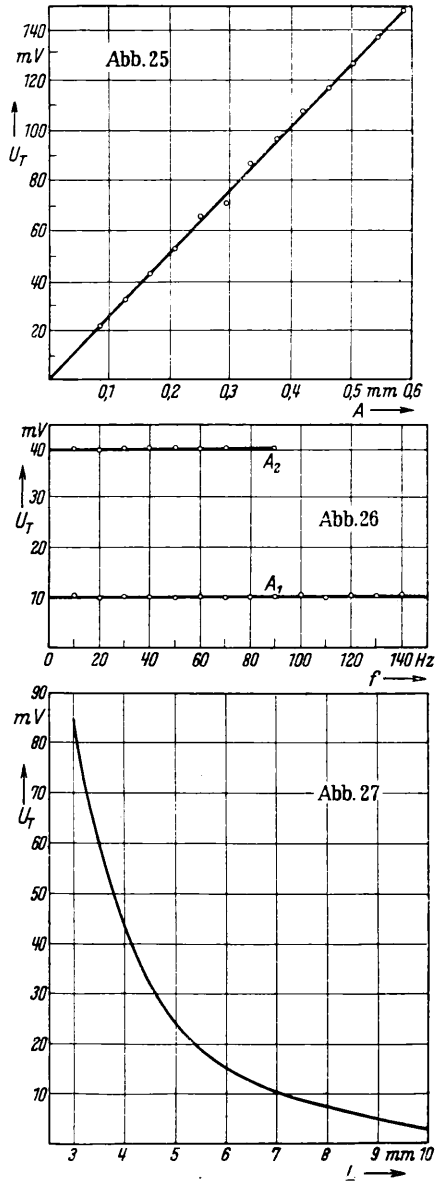


Abb. 25. Ersatzspannung U_T in Abhängigkeit von der Amplitude der mechanischen Schwingung für die Frequenz von 60 Hz.

Abb. 26. Ersatzspannung U_T in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Werte der Amplitude. $A_1 = 0{,}04$ mm; $A_2 = 0{,}16$ mm.

Abb. 27. Ersatzspannung U_T in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand *L*.

suchten Frequenzbereiches (0—220 Hz) für eine Amplitude von 0,1 mm U_T unabhängig von der Frequenz und gleich dem aus der statischen Kennlinie ermittelten Wert war.

Der der Untersuchung mit dieser Anordnung zu-

gängliche Frequenz- und Amplitudenbereich ist durch die in Abb. 24 schraffiert gezeichnete Fläche gekennzeichnet.

Wie bereits ausgeführt, wird in den meisten Fällen die Koronastrecke nicht in der in der Abb. 23b gezeigten Schaltung, sondern in einer Schaltung nach Abb. 23c verwendet (Kathode geerdet). Auch in dieser Schaltung wurden Messungen durchgeführt.

Auch hier wurde zunächst die Amplitude der vom Oszillographen gezeigten Schwingung gemessen. Die gleiche Amplitude wurde eingestellt, wenn nach Abschalten der Hochspannung die Ausgangsspannung des Tongenerators in der angedeuteten Weise an die Entladungsstrecke gelegt wurde. Die Abhängigkeit der hierzu erforderlichen Spannung U_T von der Amplitude der mechanischen Schwingung der Kathode (A) zeigt für eine Frequenz von 60 Hz Abb. 25. (Es waren: $L = 4$ mm, $d_K = 8$ mm, $d_A = 0{,}93$ mm; $U_H = 8$ kV; $R_v = 60$ MΩ.) Man erkennt, daß unter den angegebenen Bedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen U_T und A besteht. Abb. 26 zeigt, daß U_T für die untersuchten Werte der Amplitude A mindestens bis zu 150 Hz von der Frequenz unabhängig ist. Theoretische Überlegungen lassen jedoch erwarten, daß auch für größere Amplituden und auch noch weit über den untersuchten Frequenzbereich hinaus bis zu einigen kHz eine Abhängigkeit von der Frequenz nicht in Erscheinung tritt. Hierüber soll demnächst berichtet werden. Die Abhängigkeit der Ersatzspannung U_T von L für ein bestimmtes A ersieht man aus Abb. 27.

Die Schwingungen der Kathode um ihre Ruhelage sollen nach Größe und Phase durch das Symbol $\mathfrak{L}$ gekennzeichnet sein. Die an der Entladungsstrecke auftretende Wechselspannung sei $\mathfrak{U}$. Um zu allgemeinen Beziehungen zu kommen, wollen wir für die folgenden Betrachtungen einen komplexen Vorwiderstand $\mathfrak{R}_v$ annehmen. Die an $\mathfrak{R}_v$ abfallende Spannung ist dann $-\mathfrak{U}$, also

$$\mathfrak{U} = -\mathfrak{J}\,\mathfrak{R}_v . \tag{3}$$

Für den Wechselstrom $\mathfrak{J} = f(\mathfrak{U}, \mathfrak{L})$ ergibt sich

$$\mathfrak{J} = \left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_L \mathfrak{U} + \left(\frac{\partial I}{\partial L}\right)_U \mathfrak{L} = G_i\,\mathfrak{U} + S_I\,\mathfrak{L} . \tag{4}$$

Aus (3) folgt mit Gl. (2)

$$\mathfrak{J} = S_I\,(\mathfrak{L} + D\,\mathfrak{U}) = S_I\,\mathfrak{L}' . \tag{5}$$

$\mathfrak{L}'$ sei Steuerschwingung genannt. Mit (3) schreibt sich (5)

$$\mathfrak{J} = \frac{S_I\,\mathfrak{L}}{1 + S_I\,D\,\mathfrak{R}_v} . \tag{6}$$

Aus (5) und (6) ergibt sich

$$\mathfrak{L}' = \frac{\mathfrak{L}}{1 + S_I\,D\,\mathfrak{R}_v} . \tag{7}$$

Es gilt

$$\mathfrak{J} = S_I'\,\mathfrak{L} . \tag{8}$$

Damit wird

$$S_I'\,\mathfrak{L} = S_I\,\mathfrak{L}' \tag{9}$$

und hieraus ergibt sich mit (7)

$$S_I' = \frac{S_I}{1 + S_I\,D\,\mathfrak{R}_v} = \frac{S_I}{1 + \frac{\mathfrak{R}_v}{R_i}} = S_I\,\frac{R_i}{R_i + \mathfrak{R}_v} . \tag{10}$$

Im Falle $\mathfrak{R}_v = 0$ wird $S_I' = S_I$, für $\mathfrak{R}_v = R_i$ wird

$$S_I' = \frac{1}{2}\,S_I .$$

Mit (10) läßt sich (8) auch schreiben:

$$\mathfrak{J} = S_I\,\mathfrak{L}\,\frac{R_i}{R_i + \mathfrak{R}_v} . \tag{11}$$

Die Steuerschwingung $\mathfrak{L}' = \mathfrak{L}\,\frac{R_i}{R_i + \mathfrak{R}_v}$ bedeutet diejenige Schwingung, die im Kurzschlußfall ($\mathfrak{R}_v = 0$) den gleichen Wechselstrom hervorruft wie die tatsächliche Schwingung bei Vorhandensein eines Außenwiderstandes.

Mit $\mathfrak{J}\,R_i = \mathfrak{U}$ folgt aus (11) und (2)

$$\mathfrak{U} = S_I\,\mathfrak{L}\,\frac{R_i^2}{R_i + \mathfrak{R}_v} = S_U\,\mathfrak{L}\,\frac{R_i}{R_i + \mathfrak{R}_v} = S_U\,\mathfrak{L}' = S_U'\,\mathfrak{L} \tag{12}$$

woraus:

$$S_U' = S_U\,\frac{R_i}{R_i + \mathfrak{R}_v} . \tag{13}$$

Für $\mathfrak{R}_v = 0$ wird $S_U' = S_U$, für $\mathfrak{R}_v = R_i$: $S_U' = \frac{1}{2}\,S_U$; R_i war rein ohmisch angenommen. Bei Frequenzen, die klein sind im Vergleich zur reziproken Ionenlaufzeit, und mechanischen Amplituden, die klein sind im Vergleich zum gesamten Elektrodenabstand, ist diese Annahme gerechtfertigt. Damit waren auch die Steilheiten reelle Größen. Sind jedoch die genannten Bedingungen nicht mehr gegeben, so müssen sowohl der Innenwiderstand als auch die Steilheiten als komplexe Größen eingeführt werden.

D. Schwingungsmessungen

Seit Chladnis Entdeckung der Klangfiguren (1787) haben die Schwingungsformen von Platten das Interesse der Experimentatoren und der Theoretiker

gefunden. Die erste mathematische Behandlung der elastischen Querschwingungen freier Platten führte Kirchhoff[4] durch. Die Kirchhoffsche Theorie wurde durch Messungen von Strehlke[5] bestätigt. Erzwungene Schwingungen wurden zuerst von Savart[6] untersucht. Schulze[7] beschäftigte sich mit den Schwingungen kreisförmiger, am Rande eingespannter Platten, Colwell[8] untersuchte quadratische und kreisförmige Platten bei punktförmiger Erregung. Sehr eingehende Untersuchungen der Biegungsschwingungen quadratischer, rechteckiger, parallelogrammartiger und rhombischer Platten mit freien Rändern wurden von Pavlik[9] durchgeführt.

Die Methode der Ausmessung der Plattenschwingungen war bei allen diesen Untersuchungen die schon von Chladni angewandte Methode der Staubfiguren. Diese Methode gestattet aber lediglich die Feststellung der Knotenlinien. Eine Ermittlung der Schwingungsform der ganzen Platte, also der Amplitude und der Phase jedes Punktes der Platte war somit bei den genannten Untersuchungen nicht möglich. Die Staubmethode gestattet ohnehin nur dann eine Festlegung der Knotenlinien, wenn die Amplituden der Schwingungen nicht zu klein sind, und versagt bei vielen Untersuchungen, z. B. bei der Bestimmung der Knotenlinien von Geigen. Für seine Untersuchungen der Schwingungsformen von Geigen wählte Backhaus[10] daher eine elektrische Methode: Eine Bronzefolie von 0,5 μ Dicke wurde auf das schwingende Objekt geklebt. Diese Folie bildete mit einem kreisrunden Messingplättchen von 0,8 cm Durchmesser, das sich in einem Abstand von 0,05 cm vor der Folie befand, eine Kapazität von 0,8 cm. Die Schwankungen der Kapazität beim Schwingen der Folie wurden zur Anzeige gebracht. So konnten schwingende Geigenkörper abgetastet und ihre Schwingungsformen bestimmt werden. Die Kapazitätsmethode wurde auf Veranlassung von Backhaus von Schünemann[11] zur Messung der erzwungenen Schwingungen kreisförmiger Platten mit freiem Rand verwendet. Auch Schoch[12] verwandte die Kapazitätsmethode zur Bestimmung der Schwingungsformen von Platten, die an den Rändern eingespannt waren. Von Thoma[13] wurde die Kapazitätsmethode zur Aufzeichnung von Schwingungen von Maschinenteilen benutzt.

Mit dem in der vorliegenden Arbeit studierten Verfahren wurden Schwingungsmessungen an einer

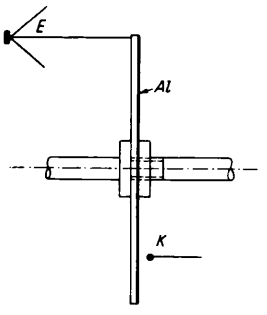


Abb. 28. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Schwingungsform der Glasplatte. E = Erregung; Al = Aluminiumfolie; K = Koronasonde.

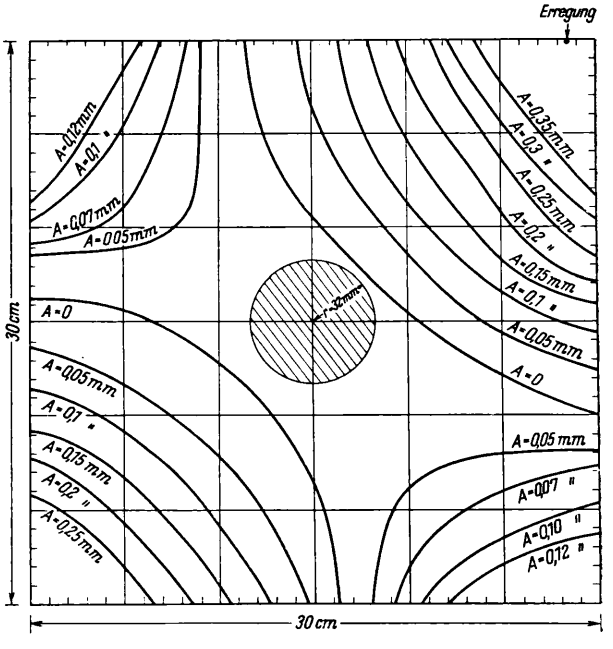


Abb. 29. Schwingungsform der untersuchten Glasplatte. Kurven konstanter Amplitude.

Glasplatte durchgeführt. Eine quadratische Glasplatte von 3 mm Dicke und 30 cm Kantenlänge war in der Mitte kreisförmig eingespannt ($r = 32$ mm). Die Ränder der Platte waren frei. Auf einer Seite war die

[4] G. Kirchhoff, Poggendorf Ann. Physik **81**, 258 [1850].
[5] F. Strehlke, Poggendorf Ann. Physik **95**, 577 [1855].
[6] F. Savart, Ann. Chim. Physique (2) **32**, 384 [1826].
[7] F. A. Schulze, Ann. Physik IV F **24**, 785 [1907].
[8] R. C. Colwell, Philos. Mag. J. Sci. **12**, 320 [1931]; J. Franklin Inst. **213**, 373 [1932].
[9] B. Pavlik, Ann. Physik (5) **27**, 532 [1936]; **28**, 353 [1937]; **28**, 632, [1937]; Akust. Z. **2**, 161 [1937].
[10] H. Backhaus, Z. techn. Physik **9**, 491 [1928]; Z. Physik **62**, 143 [1930]; **72**, 218 [1931].
[11] R. Schünemann, Ann. Physik **24**, 507 [1935].
[12] A. Schoch, Akust. Z. **2**, 113 [1937].
[13] H. Thoma, Z. Ver. dtsch. Ing. **73**, 639 [1929].

Glasplatte mit Aluminiumfolie beklebt, die geerdet wurde. Vor der beklebten Seite der Platte war eine Koronasonde beweglich angebracht, so daß die Bewegung jedes Punktes der Platte gemessen werden konnte. Die beim Schwingen der Platte an der Sonde auftretende Wechselspannung wurde verstärkt und einem Oszillographen zugeführt. Die Platte wurde durch das Antriebssystem eines Lautsprechers punktförmig erregt (s. Abb. 28). Die Versuchsanordnung wurde in der Weise geeicht, daß an den Plattenrändern die Amplitude der Schwingung sowohl optisch mit dem Mikroskop als auch mit der Koronasonde bestimmt wurde.

So konnten die Schwingungsformen der Platte bei verschiedenen Anregungsbedingungen bestimmt werden. Für den Fall, daß die Platte an einer äußeren Ecke erregt wurde, kam sie bei einer aufgedrückten Frequenz von 120 Hz in Resonanz. Die ermittelte Schwingungsform gibt Abb. 29 wieder. Aufgezeichnet sind die Kurven konstanter Amplitude.

Zum Elementarvorgang der Lichtbeugung

Von W. KOSSEL und K. STROHMAIER
Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforschg. **6a**, 504—508 [1951]; eingegangen am 13. August 1951)

Es wird an die verschiedenen Auffassungen der Beugung erinnert und darauf hingewiesen, daß die Beugung des Lichts an einem durchsichtigen Schirm einen engeren Vergleich mit derjenigen von Röntgenstrahlen oder Materiewellen an Kristallgittern erlaubt als der gewohnte Fall des undurchlässigen Schirmes. Versuche über die Beugung an einer Kante eines durchsichtigen Schirmes werden dargelegt und in einigen Photometerkurven der Intensitätsverlauf wiedergegeben. Von den Einzelheiten wird als wesentlich die Methode der Markierung des geometrischen Schattens der Kante im Strahlengang angegeben.

1.

Seit den ersten theoretischen Deutungen der Beugung gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen von der Herkunft der Erscheinungen. Thomas Young versuchte die Beugung an einer Kante als eine Überlagerung der ungestörten Wellenbewegung und einer Welle, die von der materiellen Kante ausgeht, zu deuten. Dagegen baut Fresnel seine Beugungstheorie auf das Huygenssche Prinzip auf, er betrachtet nur den durch materielle Grenzen eingeschlossenen freien Raum der Beugungsöffnung als Ausgangspunkt der Sekundärwellen. Diese zweite Betrachtungsweise wurde dann lange bevorzugt. 1917 endlich bewies Rubinowicz[1], an Sommerfelds strenge Behandlung der Randbeugung am undurchlässigen Schirm anknüpfend, die funktionentheoretische Äquivalenz der Fresnelschen und der Youngschen Auffassung. Die letztere wird dabei um eine charakteristische Angabe über die Phasenlage der Randwelle ergänzt.

Diese formale Einsicht traf sich aufs beste mit neuartigen experimentellen Aufgaben. Als v. Laue 1912 die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen entdeckte, leitete ihn der Gedanke, daß die Elektronenwolken der Materie die Sekundärwellen aussenden. Dieser Gedanke ist für die Röntgeninterferenzen bestimmend geblieben — sein anschaulicher Ausdruck sind die Atomformfaktoren. Ebenso ist für Elektronen- und Neutronenbeugung die Materie der Ausgangspunkt der Sekundärwellen. Alles das zusammen mit dem Anblick der leuchtenden Kante aus dem Dunkelraum macht deutlich, daß es auch beim Licht schließlich die Atome der die beugende Öffnung begrenzenden Materie sind, mit denen das Licht beim Durchgang in Wechselwirkung tritt. Eine mit der Behandlung der Röntgenwellen übereinstimmende Darstellung muß in ihnen, nicht im leeren Raum, die Ausgangspunkte für die charakteristische Lichterscheinung erblicken.

2.

Von hier aus gesehen, sind die gewohnten Fälle der Beugung an Kanten und Öffnungen undurchlässiger Schirme, die in allen klassischen Untersuchungen betrachtet werden, offenbar ungünstig. Die Theorie behandelt die Materie mittels Grenzbedingungen, über deren Inhalt und Berechtigung die Diskussion nie ganz zur Ruhe kommt, und das Experiment zeigt — wir erinnern an die bekannten Aufnahmen

[1] A. Rubinowicz, Ann. Physik **53**, 257 [1917].

Glasplatte mit Aluminiumfolie beklebt, die geerdet wurde. Vor der beklebten Seite der Platte war eine Koronasonde beweglich angebracht, so daß die Bewegung jedes Punktes der Platte gemessen werden konnte. Die beim Schwingen der Platte an der Sonde auftretende Wechselspannung wurde verstärkt und einem Oszillographen zugeführt. Die Platte wurde durch das Antriebssystem eines Lautsprechers punktförmig erregt (s. Abb. 28). Die Versuchsanordnung wurde in der Weise geeicht, daß an den Plattenrändern die Amplitude der Schwingung sowohl optisch mit dem Mikroskop als auch mit der Koronasonde bestimmt wurde.

So konnten die Schwingungsformen der Platte bei verschiedenen Anregungsbedingungen bestimmt werden. Für den Fall, daß die Platte an einer äußeren Ecke erregt wurde, kam sie bei einer aufgedrückten Frequenz von 120 Hz in Resonanz. Die ermittelte Schwingungsform gibt Abb. 29 wieder. Aufgezeichnet sind die Kurven konstanter Amplitude.

Zum Elementarvorgang der Lichtbeugung

Von W. KOSSEL und K. STROHMAIER
Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforschg. **6a**, 504—508 [1951]; eingegangen am 13. August 1951)

Es wird an die verschiedenen Auffassungen der Beugung erinnert und darauf hingewiesen, daß die Beugung des Lichts an einem durchsichtigen Schirm einen engeren Vergleich mit derjenigen von Röntgenstrahlen oder Materiewellen an Kristallgittern erlaubt als der gewohnte Fall des undurchlässigen Schirmes. Versuche über die Beugung an einer Kante eines durchsichtigen Schirmes werden dargelegt und in einigen Photometerkurven der Intensitätsverlauf wiedergegeben. Von den Einzelheiten wird als wesentlich die Methode der Markierung des geometrischen Schattens der Kante im Strahlengang angegeben.

1.

Seit den ersten theoretischen Deutungen der Beugung gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen von der Herkunft der Erscheinungen. Thomas Young versuchte die Beugung an einer Kante als eine Überlagerung der ungestörten Wellenbewegung und einer Welle, die von der materiellen Kante ausgeht, zu deuten. Dagegen baut Fresnel seine Beugungstheorie auf das Huygenssche Prinzip auf, er betrachtet nur den durch materielle Grenzen eingeschlossenen freien Raum der Beugungsöffnung als Ausgangspunkt der Sekundärwellen. Diese zweite Betrachtungsweise wurde dann lange bevorzugt. 1917 endlich bewies Rubinowicz[1], an Sommerfelds strenge Behandlung der Randbeugung am undurchlässigen Schirm anknüpfend, die funktionentheoretische Äquivalenz der Fresnelschen und der Youngschen Auffassung. Die letztere wird dabei um eine charakteristische Angabe über die Phasenlage der Randwelle ergänzt.

Diese formale Einsicht traf sich aufs beste mit neuartigen experimentellen Aufgaben. Als v. Laue 1912 die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen entdeckte, leitete ihn der Gedanke, daß die Elektronenwolken der Materie die Sekundärwellen aussenden. Dieser Gedanke ist für die Röntgeninterferenzen bestimmend geblieben — sein anschaulicher Ausdruck sind die Atomformfaktoren. Ebenso ist für Elektronen- und Neutronenbeugung die Materie der Ausgangspunkt der Sekundärwellen. Alles das zusammen mit dem Anblick der leuchtenden Kante aus dem Dunkelraum macht deutlich, daß es auch beim Licht schließlich die Atome der die beugende Öffnung begrenzenden Materie sind, mit denen das Licht beim Durchgang in Wechselwirkung tritt. Eine mit der Behandlung der Röntgenwellen übereinstimmende Darstellung muß in ihnen, nicht im leeren Raum, die Ausgangspunkte für die charakteristische Lichterscheinung erblicken.

2.

Von hier aus gesehen, sind die gewohnten Fälle der Beugung an Kanten und Öffnungen undurchlässiger Schirme, die in allen klassischen Untersuchungen betrachtet werden, offenbar ungünstig. Die Theorie behandelt die Materie mittels Grenzbedingungen, über deren Inhalt und Berechtigung die Diskussion nie ganz zur Ruhe kommt, und das Experiment zeigt — wir erinnern an die bekannten Aufnahmen

[1] A. Rubinowicz, Ann. Physik **53**, 257 [1917].

Arkadiews[2] —, daß die Eigenschaften der Materie, auch der Radius der beugenden Kante, die Beugungserscheinung kaum beeinflussen. Um das Mitspielen der Materie ausgiebig zur Geltung kommen zu lassen, sollte sie vielmehr von einer kräftigen Lichtbewegung durchsetzt, und die von hier ausgehenden Bewegungen sollten bestimmend an der Beugungserscheinung beteiligt werden. Das heißt: man verwende durchsichtige Schirme. Am besten würden homogene Schirme von konstanter Dicke sein. Sie schalten in die fortlaufende Bewegung eine konstante Phasenverzögerung ein. So wird die Beugung an ihnen zur Beugung an „Phasenkanten".

An dieser Beugung an einer Phasenkante sind außerdem auch ganz andere aktuelle Untersuchungen interessiert: einmal hängt davon ab, wie weit die Abbildung mittels Phasenkontrasts die Struktur des Objekts wiedergibt, zum anderen hat die Elektronenmikroskopie stark damit zu tun, einerseits wiederum wegen der Objekttreue der Abbildung, andrerseits weil aus Beugungserscheinungen auf das Auflösungsvermögen geschlossen werden kann. Zum dritten hat die Beugung an einer Phasenkante kürzlich durch Wolter[3] in seiner Minimalstrahlkennzeichnung eine experimentell überaus brauchbare Anwendung gefunden.

3.

Da man dies Endergebnis der Vorgänge, die Phasenveränderung, gern so fertig hinnimmt, betonen wir mit einigen Worten, daß sie ein Mitspielen der Materie von ganz derselben Art bedeutet wie bei der Röntgenstreuung. Daß die normale Phasenverzögerung beim Durchsetzen durchsichtigen Materials — das Phänomen der Lichtbrechung — durch immer erneute Anregung sekundärer Quellen in den Raumteilen des Materials zustande kommt, also völlig den in der Röntgen- und Elektronenoptik „dynamisch" genannten fortlaufenden Umbildungen der Welle im Material entspricht, wird schon in den klassischen Dispersionstheorien zugrunde gelegt und läßt sich leicht auch für den Elementarunterricht lebendig machen[4]. Um das gleiche auch an den bekannten Interferenzerscheinungen eines Blättchens klar zu sehen, denke man sich die Wirkung eines homogenen durchsichtigen Blattes der Dicke D auf folgendem Wege aufgebaut. Man teile es (Abb. 1) in zur Blättchen- und zur Einfallsebene normale Schichten, die so dünn sind, daß die ihrer Dicke zuzuordnende Phasenänderung zu vernachlässigen ist. Die Gesamtstreuung des in einer solchen Schicht enthaltenen Materials baut sich also ebenso auf, wie die eines schräg angeleuchteten Spaltes der Breite D nach dem Huygensschen Prinzip aufgebaut wird. Auf bekannten Rechenwegen — etwa der zuerst von Rubinowicz gegebenen Integration — ergibt sich, daß die resultierende Erregung außerhalb des Primärbündels aus zwei den Rändern zuzuordnenden Erregungen aufgebaut gedacht werden kann, die gegeneinander um 180° verschoben sind. Das obere und das untere Ende des Streifens (E_o und E_u) wirken also als Zentren resultierender Sekundärwellen, die bei Fraunhofer-Beobachtung — in einer gegen die Dicke D großen Entfernung — so in Paare zusammenzufassen sind, wie Abb. 1 andeutet.

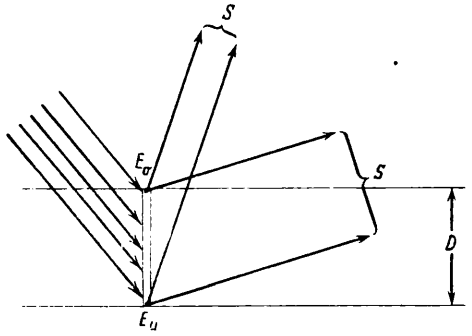


Abb. 1. Zur Ableitung der optischen Gesamtwirkung einer durchsichtigen Platte aus den Streuwirkungen der Volumelemente.

Die Gesamtwirkung der Schicht wird weiter aufgebaut, indem man die Wirkungen der benachbarten Schichten summiert. Da die maßgebenden Schichtenden miteinander zwei Ebenen bilden, faßt man zunächst die Sekundärbewegungen der oberen Enden für sich zusammen: sie unterstützen einander nur in der einen Richtung, in der die Einfallsebene beibehalten wird und der Winkel gegen die Ebene der Sekundärzentren dem Einfallswinkel auf dieser Ebene gleich ist. So wird aus der Gesamtstreuung der Schichten der ganzen Platte eine „Spiegelung" an ihrer oberen und unteren Grenzebene.

Daß diese beiden Randbewegungen einander um 180° entgegenwirken, folgt hier aus dem bekannten Ersatz des Spalts durch seine Ränder, aus dem Satz, der die Youngsche Randbewegung aus der Fresnelschen Summierung über die Spaltbreite wiederherstellt. Die Aussage, daß die in den Schattenraum gebeugte Randwelle um 180° verschoben sei gegen die in den hellen Raum laufende, ergibt hier die

[2] W. Arkadiew, Physik. Z. **14**, 832 [1913].
[3] H. Wolter, Z. Naturforschg. **5a**, 139 [1950].
[4] W. Kossel, Optik **3**, 190 [1948].

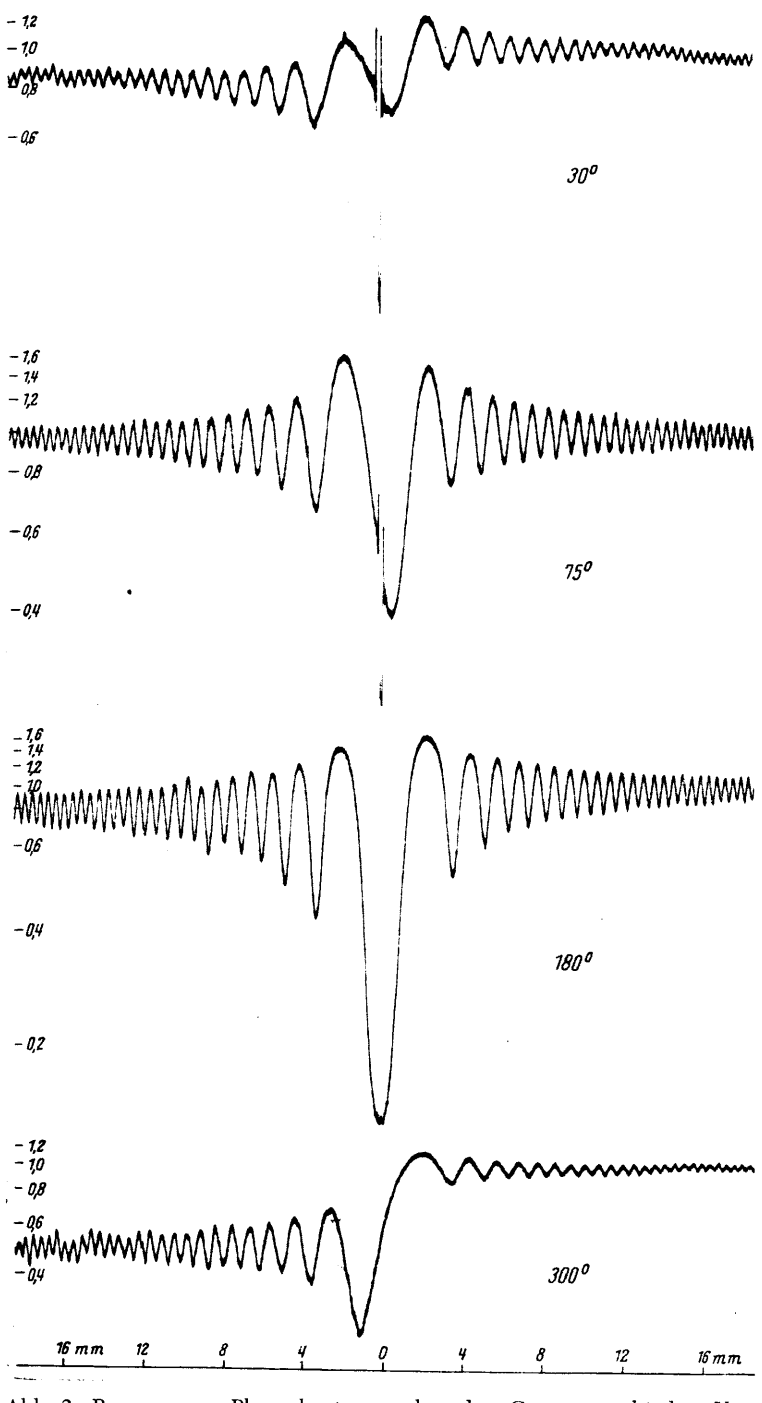


Abb. 2. Beugung an Phasenkanten wachsenden Gangunterschiedes. Unveränderte Photometerkurven, Intensivitätsskala nach Stufenkeil links angegeben. Die beiden obersten Bilder mit Marke des als Null der Lagenskala geltenden geometrischen Schattens der Kante. $\lambda = 5461$ Å, Abstand Spalt — Kante = 100 cm, Kante — Platte = 300 cm.

Phasendifferenz zwischen Spiegelung am optisch dichteren und Spiegelung am dünneren Medium, die man aus den Randbedingungen der Maxwell-Theorie herzuleiten pflegt. Spiegelung an Grenzflächen ist das Resultat der Integration über die Streuwirkungen des an die Grenzfläche anstoßenden Materials.

Die Summierung wird vollendet, indem man in der bekannten Weise nach dem Zusammenwirken der oberen und der unteren Spiegelung fragt. Mehrfache Spiegelung bedeutet erneute Streuung der Sekundärbewegungen, also vollständigen „dynamischen" Vorgang. So wird über die Gesamtbewegung entschieden, die die von Streuzentren erfüllte Platte etwa nach rückwärts sendet — es folgen die elementaren Überlegungen über Farben dünner Blättchen, speziell etwa über Reflexionsvernichtung bei bestimmten Dicken.

4.

Es war uns erwünscht, über diesen Vorgang der Beugung an der Phasenkante genaue quantitative Daten zu besitzen. Vorläufige Versuche (Danzig 1944) hatten gezeigt, daß alles auf Anwendung eines homogenen Schirmmaterials ankommt. Wie dies mit Hilfe der anodischen Oxydation von Aluminium, bei der ja der Vorgang selbst auf Gleichförmigkeit der Dicke hinarbeitet, hergestellt wurde, berichtet die folgende Notiz — das so gewonnene Material ist auch für andere Anwendungen sehr brauchbar. Von einer Kontrolle der Brechungsindizes auf einem von diesen Versuchen unabhängigen Wege berichtet die ihr folgende Mitteilung von Herrn Dr. Weiskirchner.

Wir schildern hier die Grundzüge der Beobachtungsmethode und ihre Ergebnisse. Ausführlicher soll, da sich gezeigt hat, daß die Beobachtungen einer weiteren Verschärfung wert sind, später berichtet werden.

Gefiltertes Quecksilberlicht der Wellenlänge 5461 Å tritt durch einen 25 μ breiten, 2 mm hohen Spalt in

einen 4 m langen Strahlengang, trifft in den hier wiedergegebenen Beispielen nach 1 m die Blättchenkante, nach weiteren 3 m die Beobachtungsebene der Lupe oder die photographische Platte. Derartige Aufnahmen der Fresnel-Beugung sind in Abb. 2 wiedergegeben.

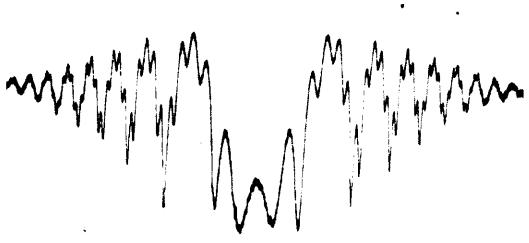


Abb. 3. Beispiel zur Justierung des Strahlenganges.

gehende Vertikalebene fixiert. Aus der Justierung daran, die Schritt um Schritt geschah, gibt Abb. 3 ein Beispiel: der Spalt ist bereits vertikal gestellt, es geht nun darum, von ihm aus eine gerade Linie festzulegen. In 30 und in 100 cm Abstand von ihm sind Lote aufgehängt, deren Beugungsbilder sich überlagern. An der Symmetrie dieses Gesamtbildes läßt sich sehr scharf die Geradlinigkeit der Strecke vom Spalt über die beiden Lote einstellen. Das Beispiel der Abb. 3 zeigt eine noch unvollständige Einstellung; die hier sichtbare Dissymmetrie entspricht einer Abweichung von 10 μ. Weiterhin wird die Blättchenkante justiert. Auf den Hauptaufnahmen ist schließlich jeweils das Beugungsbildchen eines nahe vor der Platte hängenden Lotes enthalten. Als feine Lücke und Zwickenspur gibt es in der Photometerkurve die Lage des geometrischen Schattens der Blättchenkante.

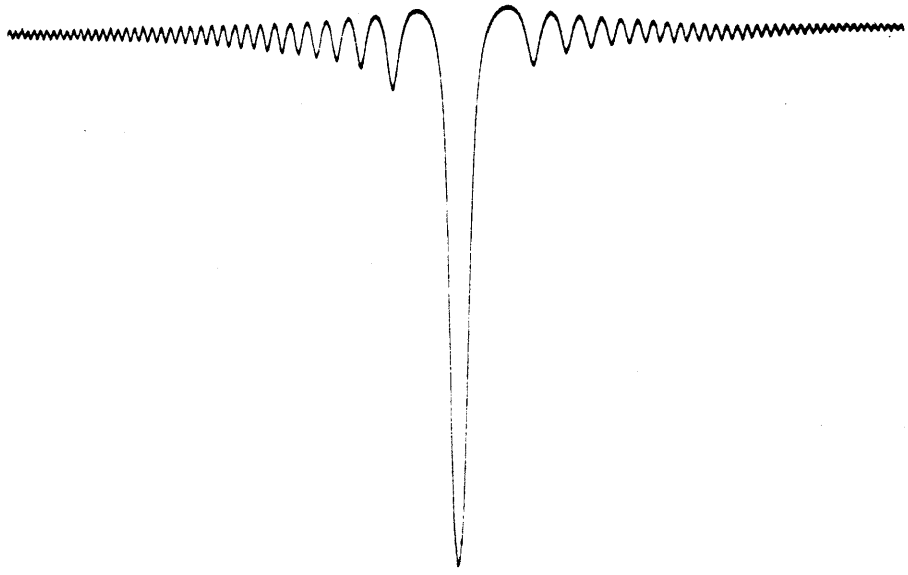


Abb. 4. Dritter Fall von Abb. 2 in längerer Exposition, um das bei 180° eintretende Verschwinden der Intensität im Minimum vor Augen zu führen (Fall der „Minimumstrahlkennzeichnung" nach H. Wolter [3]).

Es kommt darauf an, als Anhaltspunkt in jedem Bild die Richtung des geometrischen Schattens zu fixieren. Über den Strahlengang hinweg läuft von Zimmerwand zu Zimmerwand eine 6 m lange Stahlsaite von 150 μ Stärke, die mit 1 kg gespannt ist. An ihr hängen verschiebbare Lote aus Haar von 50 μ Stärke in den Strahlengang hinein, die unten mit 10-g-Gewichtchen in mit Öl gefüllte Dämpfungsgefäße hineinreichen, die von Tischchen auf der Dreikantschiene getragen werden. So ist eine durch-

Das an der undurchsichtigen Kante nur im freien Raum auftretende Streifenbild ist nun nach beiden Seiten entwickelt. Das Mittelminimum, das zunächst auf der Schattenseite liegt, wandert mit wachsender optischer Dicke des Blättchens nach außen, erreicht mit der Phasenverschiebung um 180° die Linie des geometrischen Schattens und rückt weiter nach außen. Bei 180° geht es zu verschwindender Intensität herunter: dies ist der von Herrn Wolter ausführlich behandelte Fall der „Minimumstrahlkennzeichnung".

Abb. 4 stellt ihn in stark exponierter Aufnahme gesondert dar.

Von einer Phasenverschiebung von 30° an sind Aufnahmen in Schritten von 15° ausgeführt. Abb. 2 zeigt die erste von ihnen, dann mit 75° nahezu eine der optischen Dicken, an denen die Reflexion verschwindet — also in diesem Bild der durchgehenden Bewegung beide Seiten wieder gleich hell erscheinen —, dann den 180°-Fall und einen Zustand nahe der Verzögerung um eine Vollwelle mit wohlausgebildetem Streifensystem und dem wieder abgeflachten Hauptminimum.

Eingehende Daten über den Intensitätsverlauf sollen erst nach Einsatz der vollen heutigen Erfahrungen, wie sie z. B. die beiden folgenden Notizen bringen, mitgeteilt werden.

NOTIZEN

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung großflächiger durchsichtiger Häute aus Aluminiumoxyd mit einer Dicke zwischen 50 und 300 mμ

Von Karl Strohmaier

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 508—509 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Zu bestimmten physikalischen Untersuchungen sind dünne Häute der oben angegebenen Dicke notwendig. Für diese Zwecke wurden bislang hauptsächlich Kollodiumhäute verwendet, die etwa nach dem Verfahren von Trenktrog, wie es v. Angerer[1] beschreibt, hergestellt wurden. Leider sind diese thermisch und chemisch weder so widerstandsfähig noch von so konstanter Dicke, wie es oft wünschenswert wäre. In diesen Fällen können die nachfolgend beschriebenen Häute zu besseren Ergebnissen führen.

Die Oxydhaut wird anodisch auf Aluminium erzeugt. Die Methoden hierzu sind seit langem zur Herstellung von Elektrolyt-Kondensatoren entwickelt worden. Haß und Kehler[2] haben diese Oxydschichten erstmals in Form von freitragenden Häutchen als Trägerfolien in der Elektronenmikroskopie verwendet. Dabei gingen sie von aufgedampftem Aluminium aus. v. Ardenne und Friedrich-Freksa[3] gehen zum selben Zwecke von Aluminiumfolien aus, und Walkenhorst[4] gibt für solche Schichten an, daß bei der Verwendung von 3-proz. Ammoniumcitrat als Elektrolyt ein Dickenzuwachs von 13,7 Å/Volt eintritt. In den beiden zuletzt genannten Arbeiten wurde das Aluminium mit Sublimatlösung entfernt. Dies geht leicht bei kleinen Flächen, wie sie hauptsächlich als Trägerfolie Verwendung finden. Bei größeren Flächen zerstören die sich bildenden Gasblasen sehr leicht die dünne Haut. Außerdem bereitet es Schwierigkeiten, Flächen von einigen Quadratzentimetern auf einen Rahmen zu bringen und aus der Flüssigkeit zu heben. Diese Schwierigkeiten lassen sich leicht auf die nachfolgend beschriebene Weise umgehen.

Als Ausgangsmaterial dient eine 10—15 μ starke Folie aus Reinaluminium*, die gegen das Licht gehalten keine Poren aufweisen darf und etwas größer als das benötigte Fenster aus Aluminiumoxyd sein soll. Sie wird zunächst auf einer sauberen, staubfreien Glasplatte mit einem weichen Tuch geglättet. Mit einer Klammer, die gleichzeitig die elektrische Zuleitung darstellt, wird sie gefaßt und etwa 1 cm tief senkrecht in die Elektrolytflüssigkeit eingehängt und bei ungefähr 160 V oxydiert. Als Kathode kann ebenfalls ein Streifen aus Aluminium oder auch Kohle verwendet werden. Der Anfangsstrom wird durch einen Vorwiderstand auf etwa 0,3 A begrenzt. Löst sich beim Oxydieren das Aluminium stellenweise auf, so ist der Elektrolyt verunreinigt und unbrauchbar. Nach 2 bis 3 Min. ist die Oxydation beendet, und der oxydierte Streifen kann in dest. Wasser gespült werden. Auf dieselbe Weise deckt man auch die übrigen drei Ränder auf beiden Seiten mit Oxyd ab. Die so vorbereitete und getrocknete Folie wird nun auf die Elektrolytoberfläche gelegt und die noch freie Mittelfläche mit der Spannung oxydiert, die zur gewünschten Dicke führt (nach Walkenhorst[4] 13,7 Å/Volt in 3-proz. Ammoniumcitrat). Die Stromzuführung erfolgt an einer etwas aufgebogenen Seite. Der zweiseitig oxydierte Rand verhindert ein Überlaufen der Elektrolytflüssigkeit über die Rückseite des Aluminiumblättchens. Nach beendeter Oxydation befestigt man die Folie mit dünnem lackiertem Kupferdraht auf einem Rahmen aus säurefestem Material (1 mm starkes Pertinax), der etwas größer als der zweiseitig oxydierte Rand sein soll. Zum Ablösen des Aluminiums wird der Rahmen senkrecht in rauchende reine Salzsäure gestellt, der einige Kristalle Kupferchlorid beigegeben werden. Salzsäure hat gegenüber Sublimat, das Walkenhorst zum Ablösen benützt, den Vorzug, daß sie das Aluminium auf der ganzen Fläche und nicht nur von den Rändern aus angreift. Außerdem greift rauchende Salzsäure den zweiseitig oxydierten Rand nur sehr langsam an, denn es wurde festgestellt, daß etwa vorhandene Poren in der Oxydschicht durch das in Säure hoher Chlorionenkonzentration nicht lösliche $AlCl_3$ verstopft werden. Das Aluminium des Mittel-

[1] W. Trenktrog, Diss. Kiel 1923, wiedergegeben in v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 6. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1944, S. 117.

[2] G. Haß u. H. Kehler, Kolloid-Z. **95**, 26 [1941].

[3] M. v. Ardenne u. H. Friedrich-Freksa, Naturwiss. **29**, 523 [1941].

[4] W. Walkenhorst, Naturwiss. **34**, 373 [1947].

* Der Rheinischen Blattmetall AG. Grevenbroich und dem Aluminium-Walzwerk in Singen danke ich für die Freundlichkeit, mit der sie uns Aluminiumfolien ihrer Fertigung zur Verfügung gestellt haben.

Abb. 4 stellt ihn in stark exponierter Aufnahme gesondert dar.

Von einer Phasenverschiebung von 30° an sind Aufnahmen in Schritten von 15° ausgeführt. Abb. 2 zeigt die erste von ihnen, dann mit 75° nahezu eine der optischen Dicken, an denen die Reflexion verschwindet — also in diesem Bild der durchgehenden Bewegung beide Seiten wieder gleich hell erscheinen —, dann den 180°-Fall und einen Zustand nahe der Verzögerung um eine Vollwelle mit wohlausgebildetem Streifensystem und dem wieder abgeflachten Hauptminimum.

Eingehende Daten über den Intensitätsverlauf sollen erst nach Einsatz der vollen heutigen Erfahrungen, wie sie z. B. die beiden folgenden Notizen bringen, mitgeteilt werden.

NOTIZEN

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung großflächiger durchsichtiger Häute aus Aluminiumoxyd mit einer Dicke zwischen 50 und 300 mμ

Von Karl Strohmaier

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 508—509 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Zu bestimmten physikalischen Untersuchungen sind dünne Häute der oben angegebenen Dicke notwendig. Für diese Zwecke wurden bislang hauptsächlich Kollodiumhäute verwendet, die etwa nach dem Verfahren von Trenktrog, wie es v. Angerer[1] beschreibt, hergestellt wurden. Leider sind diese thermisch und chemisch weder so widerstandsfähig noch von so konstanter Dicke, wie es oft wünschenswert wäre. In diesen Fällen können die nachfolgend beschriebenen Häute zu besseren Ergebnissen führen.

Die Oxydhaut wird anodisch auf Aluminium erzeugt. Die Methoden hierzu sind seit langem zur Herstellung von Elektrolyt-Kondensatoren entwickelt worden. Haß und Kehler[2] haben diese Oxydschichten erstmals in Form von freitragenden Häutchen als Trägerfolien in der Elektronenmikroskopie verwendet. Dabei gingen sie von aufgedampftem Aluminium aus. v. Ardenne und Friedrich-Freksa[3] gehen zum selben Zwecke von Aluminiumfolien aus, und Walkenhorst[4] gibt für solche Schichten an, daß bei der Verwendung von 3-proz. Ammoniumcitrat als Elektrolyt ein Dickenzuwachs von 13,7 Å/Volt eintritt. In den beiden zuletzt genannten Arbeiten wurde das Aluminium mit Sublimatlösung entfernt. Dies geht leicht bei kleinen Flächen, wie sie hauptsächlich als Trägerfolie Verwendung finden. Bei größeren Flächen zerstören die sich bildenden Gasblasen sehr leicht die dünne Haut. Außerdem bereitet es Schwierigkeiten, Flächen von einigen Quadratzentimetern auf einen Rahmen zu bringen und aus der Flüssigkeit zu heben. Diese Schwierigkeiten lassen sich leicht auf die nachfolgend beschriebene Weise umgehen.

Als Ausgangsmaterial dient eine 10—15 μ starke Folie aus Reinaluminium*, die gegen das Licht gehalten keine Poren aufweisen darf und etwas größer als das benötigte Fenster aus Aluminiumoxyd sein soll. Sie wird zunächst auf einer sauberen, staubfreien Glasplatte mit einem weichen Tuch geglättet. Mit einer Klammer, die gleichzeitig die elektrische Zuleitung darstellt, wird sie gefaßt und etwa 1 cm tief senkrecht in die Elektrolytflüssigkeit eingehängt und bei ungefähr 160 V oxydiert. Als Kathode kann ebenfalls ein Streifen aus Aluminium oder auch Kohle verwendet werden. Der Anfangsstrom wird durch einen Vorwiderstand auf etwa 0,3 A begrenzt. Löst sich beim Oxydieren das Aluminium stellenweise auf, so ist der Elektrolyt verunreinigt und unbrauchbar. Nach 2 bis 3 Min. ist die Oxydation beendet, und der oxydierte Streifen kann in dest. Wasser gespült werden. Auf dieselbe Weise deckt man auch die übrigen drei Ränder auf beiden Seiten mit Oxyd ab. Die so vorbereitete und getrocknete Folie wird nun auf die Elektrolytoberfläche gelegt und die noch freie Mittelfläche mit der Spannung oxydiert, die zur gewünschten Dicke führt (nach Walkenhorst[4] 13,7 Å/Volt in 3-proz. Ammoniumcitrat). Die Stromzuführung erfolgt an einer etwas aufgebogenen Seite. Der zweiseitig oxydierte Rand verhindert ein Überlaufen der Elektrolytflüssigkeit über die Rückseite des Aluminiumblättchens. Nach beendeter Oxydation befestigt man die Folie mit dünnem lackiertem Kupferdraht auf einem Rahmen aus säurefestem Material (1 mm starkes Pertinax), der etwas größer als der zweiseitig oxydierte Rand sein soll. Zum Ablösen des Aluminiums wird der Rahmen senkrecht in rauchende reine Salzsäure gestellt, der einige Kristalle Kupferchlorid beigegeben werden. Salzsäure hat gegenüber Sublimat, das Walkenhorst zum Ablösen benützt, den Vorzug, daß sie das Aluminium auf der ganzen Fläche und nicht nur von den Rändern aus angreift. Außerdem greift rauchende Salzsäure den zweiseitig oxydierten Rand nur sehr langsam an, denn es wurde festgestellt, daß etwa vorhandene Poren in der Oxydschicht durch das in Säure hoher Chlorionenkonzentration nicht lösliche $AlCl_3$ verstopft werden. Das Aluminium des Mittel-

[1] W. Trenktrog, Diss. Kiel 1923, wiedergegeben in v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 6. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1944, S. 117.

[2] G. Haß u. H. Kehler, Kolloid-Z. **95**, 26 [1941].

[3] M. v. Ardenne u. H. Friedrich-Freksa, Naturwiss. **29**, 523 [1941].

[4] W. Walkenhorst, Naturwiss. **34**, 373 [1947].

* Der Rheinischen Blattmetall AG. Grevenbroich und dem Aluminium-Walzwerk in Singen danke ich für die Freundlichkeit, mit der sie uns Aluminiumfolien ihrer Fertigung zur Verfügung gestellt haben.

stücks ist nach wenigen Minuten abgelöst. Schlägt sich Kupfer nieder, so kann es leicht in einem anschließenden Salpetersäurebad entfernt werden. Die Folie läßt sich mit dem Rahmen senkrecht herausheben. Nach wiederholtem Wässern und anschließendem Trocknen liegt eine klare Oxydhaut vor.

Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß die dünne Oxydhaut mit dem noch ziemlich stabilen Aluminiumrand organisch verwachsen ist, denn sie setzt sich auf ihm fort. Dadurch erhält die Haut eine ideale Halterung und kann verhältnismäßig bequem gehandhabt werden. Fenster bis zu der Größe 4×5 cm² sind ohne große Schwierigkeiten anzufertigen. Gegenüber Kollodiumhäuten ist außer der thermischen und chemischen Widerstandsfähigkeit noch der Vorteil zu verzeichnen, daß die Dicke von Anfang an durch die Oxydationsspannung in gut reproduzierbarer Weise vorbestimmt werden kann. Die Häute sind amorph und optisch isotrop. Sie zeigen intensive Farben dünner Blättchen, die bei senkrechter Betrachtung vom Strohgelb, das bei einer Oxydationsspannung von 105 V auftritt, über Rot (120 V), Purpur (125 V), Blau (145 V) zu Grün (170 V) überwechseln.

Für manche Arbeiten interessiert der Brechungsindex dieser Häute. Haß[5] fand für anodisch mit 3-proz. Ammoniumtartrat erzeugtes Aluminiumoxyd den Wert 1,62 für $\lambda = 6000$ Å, der gleichmäßig bis 1,67 bei $\lambda = 3000$ Å ansteigt. Messungen von Herrn Sailer in unserem Institut zeigten jedoch, daß dieser Wert für unsere Häute zu hoch ist. Wir hatten den Wunsch, diese mit Hilfe des Brewsterschen Winkels ausgeführten Beobachtungen mittels der für kleine Materialteile besonders geeigneten Immersionsmethode zu ergänzen. Herr Weiskirchner vom hiesigen Mineralogischen Institut nahm sich dieser Messungen an und wird darüber in eigener Mitteilung berichten.

Diese Methode wurde bei einer Arbeit entwickelt, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Kossel erfolgte. Ihm danke ich für sein förderndes Interesse.

[5] G. Haß, J. optical Soc. America **39**, 532 [1949].

Der Brechungsquotient dünner Al_2O_3-Häutchen

Von Walter Weiskirchner

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 509—510 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Es wurde nach der Immersionsmethode der Brechungsquotient an Al_2O_3-Häutchen bestimmt, die nach der von Strohmaier in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Weise hergestellt waren. Die bisherigen an γ-Al_2O_3 durchgeführten Bestimmungen des Brechungsquotienten befriedigten insofern nicht, als die Identität des durch Entwässern der Hydrate gewonnenen γ-Al_2O_3 mit den durch anodische Oxydation hergestellten Al_2O_3-Schichten nicht eindeutig gesichert erschien. Auch sind die von Haß[1] an solchen Häutchen durchgeführten Messungen zu ungenau, um sie damit zu vergleichen, da mit seiner Methode nicht einmal die 2. Dezimale gesichert ist.

Wie Spangenberg[2] nachwies, ist die Immersionsmethode auch auf Objekte mit einer Minimaldicke anwendbar, die unter der mittleren Wellenlänge des Lichtes liegt. Die von ihm angeführten Erscheinungen, die auch wir beobachten konnten, bringen es mit sich, daß ein völliges Verschwinden der Grenze Häutchen-Immersionsflüssigkeit nie eintrat. Innerhalb eines Gebietes der Brechungsquotienten von 3—6 Einheiten der 4. Dezimale schlug der Wanderungssinn der Beckeschen Lichtlinie um, so daß zusammen mit der Berücksichtigung des Temperaturganges der Brechungsquotienten eine Bestimmung mit dieser Meßgenauigkeit möglich war. Da aber vielfach mit leicht flüchtigen Immersionsflüssigkeiten gearbeitet werden mußte, kann die mittlere Genauigkeit nur mit $\pm 0{,}001$ angenommen werden, obgleich Parallelversuche zeigten, daß die oben angeführte Meßgenauigkeit erreichbar ist. Um besser vergleichen zu können, wurde der Brechungsquotient immer in der Mitte eines etwa 10 mm breiten Häutchens gemessen.

Um zunächst die Meßgenauigkeit zu sichern, wurden zwei Häutchen verschiedener Dicke von mehreren Beobachtern gemessen. Die Werte gelten, wie alle weiter unten angeführten, für Na-Licht:

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
150 V:	$1{,}5923 \pm 0{,}0003$	200 V:	$1{,}6138 \pm 0{,}0005$
	$1{,}5918 \pm 0{,}0004$		$1{,}6136 \pm 0{,}0004$
	$1{,}5918 \pm 0{,}0007$		$1{,}6136 \pm 0{,}0007$
	$1{,}5928 \pm 0{,}0006$		

Untersucht wurden Häutchen, die bei 90—200 V Spannung erzeugt worden waren und somit eine Dicke von 1233—2740 Å hatten. Dickere Häutchen konnten unter den gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur nicht erhalten werden, dünnere dagegen ließen eine genaue Bestimmung nicht zu, da sie beim Aufbringen der Immersionsflüssigkeit rissen.

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen, daß die Brechungsquotienten der Häutchen von der Erzeugungsspannung und damit von der Dicke — 1 V = 13,7 Å — linear abhängen, wenn man noch dazu berücksichtigt, daß aus apparativen Gründen die Konstanz der Spannung mit ± 5 V anzusetzen ist.

Zur Bestimmung der Dispersion erwies sich die Immersionsmethode als zu ungenau. Die mittlere Dispersion $n_{495\,m\mu} - n_{674\,m\mu}$ wurde in der Größenordnung von 0,002 gefunden.

Die Frage nach der Ursache der Veränderlichkeit des Brechungsquotienten ist noch nicht eindeutig zu beantworten. Es ist bekannt, daß γ-Al_2O_3, das mit großer Wahrscheinlichkeit (Haß und Kehler[3]) vorliegt, nach Achenbach[4] bis 8% Wasser adsorbieren kann. Es wäre nun denkbar, daß dieser Wassergehalt für die Veränderlichkeit des Brechungsquotienten maßgebend ist.

[1] G. Haß, J. opt. Soc. America **39**, 532 [1944].
[2] K. Spangenberg, Z. wiss. Mikroskopie **38**, 1 [1921].
[3] G. Haß u. H. Kehler, Kolloid-Z. **97**, 22 [1941].
[4] H. Achenbach, Chem. d. Erde **6**, 307 [1931].
[5] H. Schwiersch, Chem. d. Erde **8**, 252 [1933].

stücks ist nach wenigen Minuten abgelöst. Schlägt sich Kupfer nieder, so kann es leicht in einem anschließenden Salpetersäurebad entfernt werden. Die Folie läßt sich mit dem Rahmen senkrecht herausheben. Nach wiederholtem Wässern und anschließendem Trocknen liegt eine klare Oxydhaut vor.

Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß die dünne Oxydhaut mit dem noch ziemlich stabilen Aluminiumrand organisch verwachsen ist, denn sie setzt sich auf ihm fort. Dadurch erhält die Haut eine ideale Halterung und kann verhältnismäßig bequem gehandhabt werden. Fenster bis zu der Größe 4×5 cm² sind ohne große Schwierigkeiten anzufertigen. Gegenüber Kollodiumhäuten ist außer der thermischen und chemischen Widerstandsfähigkeit noch der Vorteil zu verzeichnen, daß die Dicke von Anfang an durch die Oxydationsspannung in gut reproduzierbarer Weise vorbestimmt werden kann. Die Häute sind amorph und optisch isotrop. Sie zeigen intensive Farben dünner Blättchen, die bei senkrechter Betrachtung vom Strohgelb, das bei einer Oxydationsspannung von 105 V auftritt, über Rot (120 V), Purpur (125 V), Blau (145 V) zu Grün (170 V) überwechseln.

Für manche Arbeiten interessiert der Brechungsindex dieser Häute. Haß[5] fand für anodisch mit 3-proz. Ammoniumtartrat erzeugtes Aluminiumoxyd den Wert 1,62 für $\lambda = 6000$ Å, der gleichmäßig bis 1,67 bei $\lambda = 3000$ Å ansteigt. Messungen von Herrn Sailer in unserem Institut zeigten jedoch, daß dieser Wert für unsere Häute zu hoch ist. Wir hatten den Wunsch, diese mit Hilfe des Brewsterschen Winkels ausgeführten Beobachtungen mittels der für kleine Materialteile besonders geeigneten Immersionsmethode zu ergänzen. Herr Weiskirchner vom hiesigen Mineralogischen Institut nahm sich dieser Messungen an und wird darüber in eigener Mitteilung berichten.

Diese Methode wurde bei einer Arbeit entwickelt, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Kossel erfolgte. Ihm danke ich für sein förderndes Interesse.

[5] G. Haß, J. optical Soc. America **39**, 532 [1949].

Der Brechungsquotient dünner Al_2O_3-Häutchen

Von Walter Weiskirchner

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 509—510 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Es wurde nach der Immersionsmethode der Brechungsquotient an Al_2O_3-Häutchen bestimmt, die nach der von Strohmaier in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Weise hergestellt waren. Die bisherigen an γ-Al_2O_3 durchgeführten Bestimmungen des Brechungsquotienten befriedigten insofern nicht, als die Identität des durch Entwässern der Hydrate gewonnenen γ-Al_2O_3 mit den durch anodische Oxydation hergestellten Al_2O_3-Schichten nicht eindeutig gesichert erschien. Auch sind die von Haß[1] an solchen Häutchen durchgeführten Messungen zu ungenau, um sie damit zu vergleichen, da mit seiner Methode nicht einmal die 2. Dezimale gesichert ist.

Wie Spangenberg[2] nachwies, ist die Immersionsmethode auch auf Objekte mit einer Minimaldicke anwendbar, die unter der mittleren Wellenlänge des Lichtes liegt. Die von ihm angeführten Erscheinungen, die auch wir beobachten konnten, bringen es mit sich, daß ein völliges Verschwinden der Grenze Häutchen-Immersionsflüssigkeit nie eintrat. Innerhalb eines Gebietes der Brechungsquotienten von 3—6 Einheiten der 4. Dezimale schlug der Wanderungssinn der Beckeschen Lichtlinie um, so daß zusammen mit der Berücksichtigung des Temperaturganges der Brechungsquotienten eine Bestimmung mit dieser Meßgenauigkeit möglich war. Da aber vielfach mit leicht flüchtigen Immersionsflüssigkeiten gearbeitet werden mußte, kann die mittlere Genauigkeit nur mit $\pm 0{,}001$ angenommen werden, obgleich Parallelversuche zeigten, daß die oben angeführte Meßgenauigkeit erreichbar ist. Um besser vergleichen zu können, wurde der Brechungsquotient immer in der Mitte eines etwa 10 mm breiten Häutchens gemessen.

Um zunächst die Meßgenauigkeit zu sichern, wurden zwei Häutchen verschiedener Dicke von mehreren Beobachtern gemessen. Die Werte gelten, wie alle weiter unten angeführten, für Na-Licht:

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
150 V:	$1{,}5923 \pm 0{,}0003$	200 V:	$1{,}6138 \pm 0{,}0005$
	$1{,}5918 \pm 0{,}0004$		$1{,}6136 \pm 0{,}0004$
	$1{,}5918 \pm 0{,}0007$		$1{,}6136 \pm 0{,}0007$
	$1{,}5928 \pm 0{,}0006$		

Untersucht wurden Häutchen, die bei 90—200 V Spannung erzeugt worden waren und somit eine Dicke von 1233—2740 Å hatten. Dickere Häutchen konnten unter den gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur nicht erhalten werden, dünnere dagegen ließen eine genaue Bestimmung nicht zu, da sie beim Aufbringen der Immersionsflüssigkeit rissen.

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen, daß die Brechungsquotienten der Häutchen von der Erzeugungsspannung und damit von der Dicke — 1 V = 13,7 Å — linear abhängen, wenn man noch dazu berücksichtigt, daß aus apparativen Gründen die Konstanz der Spannung mit ± 5 V anzusetzen ist.

Zur Bestimmung der Dispersion erwies sich die Immersionsmethode als zu ungenau. Die mittlere Dispersion $n_{495\,m\mu} - n_{674\,m\mu}$ wurde in der Größenordnung von 0,002 gefunden.

Die Frage nach der Ursache der Veränderlichkeit des Brechungsquotienten ist noch nicht eindeutig zu beantworten. Es ist bekannt, daß γ-Al_2O_3, das mit großer Wahrscheinlichkeit (Haß und Kehler[3]) vorliegt, nach Achenbach[4] bis 8% Wasser adsorbieren kann. Es wäre nun denkbar, daß dieser Wassergehalt für die Veränderlichkeit des Brechungsquotienten maßgebend ist.

[1] G. Haß, J. opt. Soc. America **39**, 532 [1944].
[2] K. Spangenberg, Z. wiss. Mikroskopie **38**, 1 [1921].
[3] G. Haß u. H. Kehler, Kolloid-Z. **97**, 22 [1941].
[4] H. Achenbach, Chem. d. Erde **6**, 307 [1931].
[5] H. Schwiersch, Chem. d. Erde **8**, 252 [1933].

Ähnliche Fragen haben Schwiersch[5] sowie Beliankin und Dilatorsky[6] diskutiert.

Um eine Verschiedenheit im Wassergehalt kann es sich hier aber nicht handeln. Denn Häutchen verschiedener Dicken wurden verschieden lang nach ihrer Herstellung — 2 Stdn. bis 2 Monate — untersucht und zeigten keine Änderung ihrer Lichtbrechungseigenschaften. Wenn es sich um γ-Al_2O_3 mit verschiedenem Wassergehalt handeln würde, so müßte man aus den Brechungsquotienten den Wassergehalt bestimmen können. Nimmt man den theoretischen Wert 1,7330 für γ-Al_2O_3 nach Belinankin und Dilatorsky[6], und nimmt man ferner an, daß

Erzeugungsspannung in Volt	Brechungsquotient
90	1,567
100	1,573
110	1,576
120	1,582
130	1,587
140	1,590
150	1,592
160	1,596
170	1,601
180	1,603
190	1,611
200	1,614

Tab. 1. Lichtbrechung verschiedener Al_2O_3-Häutchen ($t = 18°$ C, Na-Dampflampe).

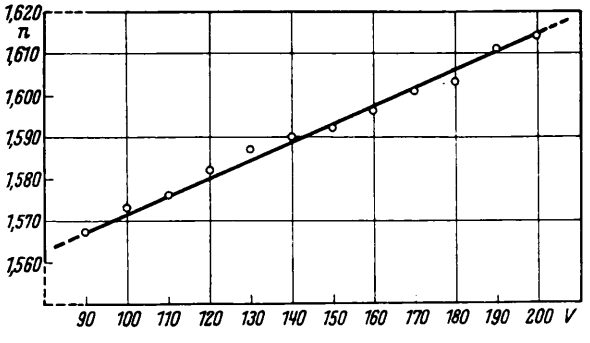


Abb. 1. Brechungsquotient als Funktion der Spannung.

die Abhängigkeit des Brechungsquotienten vom Wassergehalt linear ist, so ergäbe sich für die bei 200 V hergestellten Häutchen ein Wassergehalt von 30%, für die bei 90 V hergestellten ein solcher von 42%. Beide Werte sind unwahrscheinlich. Ebensowenig scheint bei den ähnlichen Herstellungsbedingungen ein Unterschied im Wassergehalt von 12% plausibel.

Ein anderer Grund für die Änderung der Brechungsquotienten der untersuchten Häutchen kann die Dicke oder aber die Erzeugungsspannung und damit die Packungsdichte sein. Es wurde versucht, bei der Herstellung der Häutchen durch stufenweise Steigerung der Spannung bis zum Endwert eine Klärung dieser Frage herbeizuführen. Es wurden verschiedene Spannungsstufen gewählt und der Brechungsquotient der erhaltenen Schicht bestimmt.

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
200 V	1,614	150 V	1,592
50 + 50 + 50 + 50 V	1,614	50 + 50 + 50 V	1,593
100 + 60 + 40 V	1,613	100 + 50 V	1,594

Diese Werte zeigen, daß sich die Lichtbrechung und damit wohl auch die Schichtdicke so einstellt, als ob von Anfang an die höchste Spannung angelegt worden wäre. Eine Entscheidung kann dieses Ergebnis nicht bringen, es kann aber einen Hinweis auf die Bildungsweise des Al_2O_3-Häutchens auf Al-Folien geben.

Wenn hier der Ansicht der Vorzug gegeben wird, daß die Dicke für die Änderung der Lichtbrechung maßgebend ist, so deshalb, weil damit die Diskrepanzen in der Lichtbrechung von Objekten, die an der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen, besonders der Tonminerale, erklärbar wären.

Für die Herstellung der Al_2O_3-Häutchen bin ich Herrn Dipl.-Phys. Strohmaier und Herrn cand. phys. Sailer zu Dank verpflichtet.

[6] D. Beliankin u. N. Dilatorsky, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 229 [1932].

Über die Registrierung von Konzentrationsgradienten nach dem Minimalstrahlverfahren

Von O. Armbruster, W. Kossel und K. Strohmaier

Physikalisches Institut der Universität Tübingen und Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 510—511 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Die Wanderung von Kolloiden im elektrischen Feld oder ihre Sedimentation in der Ultrazentrifuge wird durch direkte Beobachtung mit Hilfe der Töplerschen Schlierenmethode verfolgt. Zur Bestimmung der Konzentration und der Wanderungs- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit werden genau auswertbare Kurven, in denen dn/dx gegen x aufgetragen ist (x = vom Kolloid zurückgelegte Strecke) nach der Skalenmethode von Lamm[1] erhalten. Da die Auswertung der Aufnahmen bis zum Vorliegen der fertigen Kurven nach dieser Methode sehr viel Zeit beansprucht, wurde von verschiedenen Autoren versucht, durch Modifikation der ursprünglichen Töplerschen Anordnung direkte Aufzeichnung dieser Kurven zu erhalten. Die bekannteste dieser Methoden ist die Registrierung nach Philpot-Svensson. Dabei wird die bei der Töplerschen Schlierenmethode verwendete Kante schräg gestellt und schließlich durch einen Spalt oder Draht ersetzt. Der Verlauf des Konzentrationsgefälles in der Küvette wird dann als Verlauf einer hell oder dunkel gezeichneten Kurve wiedergegeben. Sie ist von starken Beugungserscheinungen begleitet, die die Genauigkeit der Beobachtung sehr beeinträchtigen können. Abb. 1 zeigt an einem Extremfall eine derartige Kurvenverzerrung, wie

[1] O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A 138, 313 [1928].

Ähnliche Fragen haben Schwiersch[5] sowie Beliankin und Dilatorsky[6] diskutiert.

Um eine Verschiedenheit im Wassergehalt kann es sich hier aber nicht handeln. Denn Häutchen verschiedener Dicken wurden verschieden lang nach ihrer Herstellung — 2 Stdn. bis 2 Monate — untersucht und zeigten keine Änderung ihrer Lichtbrechungseigenschaften. Wenn es sich um γ-Al_2O_3 mit verschiedenem Wassergehalt handeln würde, so müßte man aus den Brechungsquotienten den Wassergehalt bestimmen können. Nimmt man den theoretischen Wert 1,7330 für γ-Al_2O_3 nach Belianankin und Dilatorsky[6], und nimmt man ferner an, daß

Erzeugungsspannung in Volt	Brechungsquotient
90	1,567
100	1,573
110	1,576
120	1,582
130	1,587
140	1,590
150	1,592
160	1,596
170	1,601
180	1,603
190	1,611
200	1,614

Tab. 1. Lichtbrechung verschiedener Al_2O_3-Häutchen ($t = 18°$ C, Na-Dampflampe).

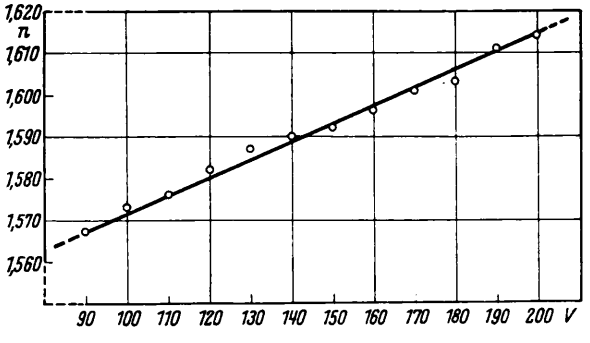


Abb. 1. Brechungsquotient als Funktion der Spannung.

die Abhängigkeit des Brechungsquotienten vom Wassergehalt linear ist, so ergäbe sich für die bei 200 V hergestellten Häutchen ein Wassergehalt von 30%, für die bei 90 V hergestellten ein solcher von 42%. Beide Werte sind unwahrscheinlich. Ebensowenig scheint bei den ähnlichen Herstellungsbedingungen ein Unterschied im Wassergehalt von 12% plausibel.

Ein anderer Grund für die Änderung der Brechungsquotienten der untersuchten Häutchen kann die Dicke oder aber die Erzeugungsspannung und damit die Packungsdichte sein. Es wurde versucht, bei der Herstellung der Häutchen durch stufenweise Steigerung der Spannung bis zum Endwert eine Klärung dieser Frage herbeizuführen. Es wurden verschiedene Spannungsstufen gewählt und der Brechungsquotient der erhaltenen Schicht bestimmt.

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
200 V	1,614	150 V	1,592
50 + 50 + 50 + 50 V	1,614	50 + 50 + 50 V	1,593
100 + 60 + 40 V	1,613	100 + 50 V	1,594

Diese Werte zeigen, daß sich die Lichtbrechung und damit wohl auch die Schichtdicke so einstellt, als ob von Anfang an die höchste Spannung angelegt worden wäre. Eine Entscheidung kann dieses Ergebnis nicht bringen, es kann aber einen Hinweis auf die Bildungsweise des Al_2O_3-Häutchens auf Al-Folien geben.

Wenn hier der Ansicht der Vorzug gegeben wird, daß die Dicke für die Änderung der Lichtbrechung maßgebend ist, so deshalb, weil damit die Diskrepanzen in der Lichtbrechung von Objekten, die an der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen, besonders der Tonminerale, erklärbar wären.

Für die Herstellung der Al_2O_3-Häutchen bin ich Herrn Dipl.-Phys. Strohmaier und Herrn cand. phys. Sailer zu Dank verpflichtet.

[6] D. Beliankin u. N. Dilatorsky, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 229 [1932].

Über die Registrierung von Konzentrationsgradienten nach dem Minimalstrahlverfahren

Von O. Armbruster, W. Kossel und K. Strohmaier

Physikalisches Institut der Universität Tübingen und Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **6 a**, 510—511 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Die Wanderung von Kolloiden im elektrischen Feld oder ihre Sedimentation in der Ultrazentrifuge wird durch direkte Beobachtung mit Hilfe der Töplerschen Schlierenmethode verfolgt. Zur Bestimmung der Konzentration und der Wanderungs- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit werden genau auswertbare Kurven, in denen dn/dx gegen x aufgetragen ist (x = vom Kolloid zurückgelegte Strecke) nach der Skalenmethode von Lamm[1] erhalten. Da die Auswertung der Aufnahmen bis zum Vorliegen der fertigen Kurven nach dieser Methode sehr viel Zeit beansprucht, wurde von verschiedenen Autoren versucht, durch Modifikation der ursprünglichen Töplerschen Anordnung direkte Aufzeichnung dieser Kurven zu erhalten. Die bekannteste dieser Methoden ist die Registrierung nach Philpot-Svensson. Dabei wird die bei der Töplerschen Schlierenmethode verwendete Kante schräg gestellt und schließlich durch einen Spalt oder Draht ersetzt. Der Verlauf des Konzentrationsgefälles in der Küvette wird dann als Verlauf einer hell oder dunkel gezeichneten Kurve wiedergegeben. Sie ist von starken Beugungserscheinungen begleitet, die die Genauigkeit der Beobachtung sehr beeinträchtigen können. Abb. 1 zeigt an einem Extremfall eine derartige Kurvenverzerrung, wie

[1] O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A 138, 313 [1928].

sie des öfteren zu beobachten ist. Dies wird besonders bei Anwendung des Spaltes recht störend, weshalb sich Antweiler[2] veranlaßt sah, ein Verfahren auszuarbeiten, um den wirklichen Kurvenverlauf rekonstruieren zu können.

Hier weist das Minimalstrahlverfahren, das Wolter[3] angegeben hat, einen neuen Weg. Er verwendet zur Strahldefinition an Stelle eines Spaltes eine Phasenkante, die zwar auf beiden Seiten den Lichtstrom frei durchläßt, ihn jedoch auf der einen Seite so verzögert, daß ein Gangunterschied von $\lambda/2$ zu dem unbehinderten Teil entsteht. Im Beugungsbild einer Phasenkante tritt ein Minimum besonders hervor[4], das bei dieser Phasenverzögerung um 180° in die Mitte rückt und dort eine vollständige Auslöschung hervorbringt. Dieses Minimum ist zum Unterschied von dem mit dem Draht entstehenden einfach. Wegen des logarithmischen Verlaufs der Helligkeitsempfindung des Auges und der Möglichkeit, das Minimum auf der photographischen Platte durch Überexposition der Umgebung scharf einzuengen, erscheint es viel schärfer als das ebenfalls durch Beugung mitbestimmte helle Bild eines Spaltes. Die seitlich neben ihm liegenden Beugungsstreifen sind bei einer absorptionslosen Phasenkante, die um $\lambda/2$ verzögert, symmetrisch und stören viel weniger als bei Draht- oder Spaltbildern. Abb. 1—4* zeigen eine Gegenüberstellung von Aufnahmen desselben Konzentrationsgradienten mit Hilfe der besprochenen Methoden. Die Apparatur war auf große Empfindlichkeit justiert, im Falle geringerer Empfindlichkeit geht das durch die Phasenkante erzeugte Bild in das mit Hilfe des Drahtes hergestellte über.

Wie bei jeder Minimumaufzeichnung tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß bei gleichzeitiger Aufnahme zweier Linien — etwa der Konzentrations- und einer Bezugslinie — das Minimum der einen in das Hellfeld der anderen fällt, so daß die Kontraste sich gegenseitig schwächen. Dem wird begegnet, wenn man das Hellfeld begrenzt, indem man die Phasenkante in die Mitte eines verhältnismäßig breiten Spaltes setzt. Es erscheint dann eine scharfe dunkle Linie in einem breiteren hellen Streifen (Abb. 4). Eine Kontrastminderung ist nun ausgeschlossen, wo ein Minimum nicht geradezu von einer anderen hellen Linie überschnitten wird. Als Phasenkante können verwendet werden freitragende Aluminiumoxydhäutchen[5] oder beliebiges durchsichtiges Material, das auf die erforderliche Dicke gebracht werden kann, wie auf Glas aufgezogene Kollodiumfolien o. ä. Sehr stabil gegen mechanische Beanspruchung ist eine Glasplatte, die zur Hälfte mit Material entsprechender Dicke bedampft ist, wie es bei der Erzeugung von Antireflexschichten angewandt wird.

Die Methode, die nur einen geringfügigen Zusatz zur Apparatur erfordert, wird nun seit Monaten in der laufenden Arbeit an der Elektrophorese-Apparatur des Max-Planck-Instituts für Biochemie ständig angewandt und hat sich als dem bisherigen Verfahren durchaus überlegen bewährt.

[2] H. J. Antweiler, Angew. Chem. **62**, 412 [1950].
[3] H. Wolter, Ann. Physik **7**, 341 [1950].
[4] W. Kossel u. K. Strohmaier, Z. Naturforschg. **6a**, 504 [1951].
[5] K. Strohmaier, Diplomarbeit Tübingen 1950; Z. Naturforschg. **6a**, 508 [1951].
* Abb. 1—4 s. Tafel S. 512a.

Zur Beseitigung störender Aufladungen nichtleitender Objekte und Leuchtschirme im Elektronenstrahl

Von G. Knoerzer

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 511—512 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Die störende Wirkung, die die Aufladung eines Leuchtschirms durch den Elektronenstrahl auf die Abbildung ausüben kann, zeigt sich schon beim Schattenwurf einfacher Objekte in sehr charakteristischer Form. So zeigt unsere Abb. 1* in der Richtung des geometrischen Schattens einer einfachen Drahtspirale Aufhellung, sobald diese geerdet ist (a), und verbreiterten Schatten, sobald man sie isoliert (b). Im zweiten Fall ist ohne weiteres deutlich, daß der aufgehängte Draht sich mit dem Vorzeichen der Elektronen aufgeladen hat — das Schattenbild ist dadurch verbreitert und die abgedrängten Elektronen umranden es mit einem Maximum von Helligkeit. In Abb. 1a wirkt zunächst überraschend, daß der geerdete Draht als konzentrierende Linse arbeitet (bis auf einige offenbar mit Oxyd belegte Stücke, die sich aufgeladen haben), besonders deutlich in den hübschen Kaustiken, die sich da zeigen, wo der Strahl an einer Windung entlangstreift. Das für die Erscheinung verantwortliche Feld kann hier nur vom Leuchtschirm selbst ausgehen, und dies wird unmittelbar bestätigt, wenn man ihn mit einer für die Elektronen noch durchlässigen Metallhaut bedampft. Das Bild 1a erscheint, solange diese isoliert bleibt. Beim Erden zeigt sich, wie bekannt, normales Schattenbild. Man konstruiert leicht, wie hier die Konzentration der vom Schirm kommenden Kraftlinien am Draht zu einer Zylinderlinsenwirkung (1a) führt.

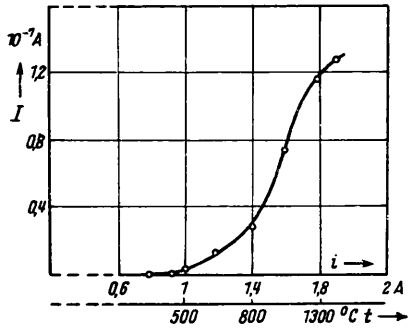


Abb. 3. Abhängigkeit des Emissionsstromes I vom Heizstrom i bei einem Draht von 0,15 mm. Die untere Skala gibt die Temperatur in °C.

Die gesamten Folgen der negativen Aufladung verschwinden sofort, wenn ein außerhalb des Strahlweges vor dem Schirm angebrachter Wolframdraht zum Glühen gebracht wird — man erhält ein völlig korrektes Schattenbild (Abb. 2).

Diese Wirkung überrascht dadurch, daß eine *negative* Ladung vom Schirm entfernt wird. Es kann sich also nicht um die Glühelektronen des Drahtes handeln, sondern es

* Abb. 1a, 1b und 2 siehe Tafel S. 512b.

sie des öfteren zu beobachten ist. Dies wird besonders bei Anwendung des Spaltes recht störend, weshalb sich Antweiler[2] veranlaßt sah, ein Verfahren auszuarbeiten, um den wirklichen Kurvenverlauf rekonstruieren zu können.

Hier weist das Minimalstrahlverfahren, das Wolter[3] angegeben hat, einen neuen Weg. Er verwendet zur Strahldefinition an Stelle eines Spaltes eine Phasenkante, die zwar auf beiden Seiten den Lichtstrom frei durchläßt, ihn jedoch auf der einen Seite so verzögert, daß ein Gangunterschied von $\lambda/2$ zu dem unbehinderten Teil entsteht. Im Beugungsbild einer Phasenkante tritt ein Minimum besonders hervor[4], das bei dieser Phasenverzögerung um 180° in die Mitte rückt und dort eine vollständige Auslöschung hervorbringt. Dieses Minimum ist zum Unterschied von dem mit dem Draht entstehenden einfach. Wegen des logarithmischen Verlaufs der Helligkeitsempfindung des Auges und der Möglichkeit, das Minimum auf der photographischen Platte durch Überexposition der Umgebung scharf einzuengen, erscheint es viel schärfer als das ebenfalls durch Beugung mitbestimmte helle Bild eines Spaltes. Die seitlich neben ihm liegenden Beugungsstreifen sind bei einer absorptionslosen Phasenkante, die um $\lambda/2$ verzögert, symmetrisch und stören viel weniger als bei Draht- oder Spaltbildern. Abb. 1—4* zeigen eine Gegenüberstellung von Aufnahmen desselben Konzentrationsgradienten mit Hilfe der besprochenen Methoden. Die Apparatur war auf große Empfindlichkeit justiert, im Falle geringerer Empfindlichkeit geht das durch die Phasenkante erzeugte Bild in das mit Hilfe des Drahtes hergestellte über.

Wie bei jeder Minimumaufzeichnung tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß bei gleichzeitiger Aufnahme zweier Linien — etwa der Konzentrations- und einer Bezugslinie — das Minimum der einen in das Hellfeld der anderen fällt, so daß die Kontraste sich gegenseitig schwächen. Dem wird begegnet, wenn man das Hellfeld begrenzt, indem man die Phasenkante in die Mitte eines verhältnismäßig breiten Spaltes setzt. Es erscheint dann eine scharfe dunkle Linie in einem breiteren hellen Streifen (Abb. 4). Eine Kontrastminderung ist nun ausgeschlossen, wo ein Minimum nicht geradezu von einer anderen hellen Linie überschnitten wird. Als Phasenkante können verwendet werden freitragende Aluminiumoxydhäutchen[5] oder beliebiges durchsichtiges Material, das auf die erforderliche Dicke gebracht werden kann, wie auf Glas aufgezogene Kollodiumfolien o. ä. Sehr stabil gegen mechanische Beanspruchung ist eine Glasplatte, die zur Hälfte mit Material entsprechender Dicke bedampft ist, wie es bei der Erzeugung von Antireflexschichten angewandt wird.

Die Methode, die nur einen geringfügigen Zusatz zur Apparatur erfordert, wird nun seit Monaten in der laufenden Arbeit an der Elektrophorese-Apparatur des Max-Planck-Instituts für Biochemie ständig angewandt und hat sich als dem bisherigen Verfahren durchaus überlegen bewährt.

[2] H. J. Antweiler, Angew. Chem. **62**, 412 [1950].
[3] H. Wolter, Ann. Physik **7**, 341 [1950].
[4] W. Kossel u. K. Strohmaier, Z. Naturforschg. **6a**, 504 [1951].
[5] K. Strohmaier, Diplomarbeit Tübingen 1950; Z. Naturforschg. **6a**, 508 [1951].
* Abb. 1—4 s. Tafel S. 512a.

Zur Beseitigung störender Aufladungen nichtleitender Objekte und Leuchtschirme im Elektronenstrahl

Von G. Knoerzer

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 511—512 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Die störende Wirkung, die die Aufladung eines Leuchtschirms durch den Elektronenstrahl auf die Abbildung ausüben kann, zeigt sich schon beim Schattenwurf einfacher Objekte in sehr charakteristischer Form. So zeigt unsere Abb. 1* in der Richtung des geometrischen Schattens einer einfachen Drahtspirale Aufhellung, sobald diese geerdet ist (a), und verbreiterten Schatten, sobald man sie isoliert (b). Im zweiten Fall ist ohne weiteres deutlich, daß der aufgehängte Draht sich mit dem Vorzeichen der Elektronen aufgeladen hat — das Schattenbild ist dadurch verbreitert und die abgedrängten Elektronen umranden es mit einem Maximum von Helligkeit. In Abb. 1a wirkt zunächst überraschend, daß der geerdete Draht als konzentrierende Linse arbeitet (bis auf einige offenbar mit Oxyd belegte Stücke, die sich aufgeladen haben), besonders deutlich in den hübschen Kaustiken, die sich da zeigen, wo der Strahl an einer Windung entlangstreift. Das für die Erscheinung verantwortliche Feld kann hier nur vom Leuchtschirm selbst ausgehen, und dies wird unmittelbar bestätigt, wenn man ihn mit einer für die Elektronen noch durchlässigen Metallhaut bedampft. Das Bild 1a erscheint, solange diese isoliert bleibt. Beim Erden zeigt sich, wie bekannt, normales Schattenbild. Man konstruiert leicht, wie hier die Konzentration der vom Schirm kommenden Kraftlinien am Draht zu einer Zylinderlinsenwirkung (1a) führt.

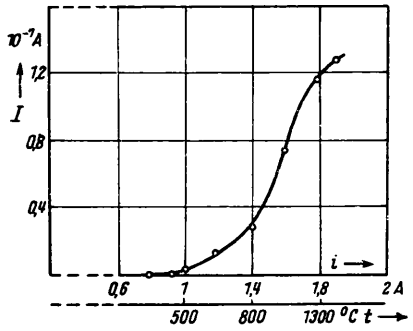


Abb. 3. Abhängigkeit des Emissionsstromes I vom Heizstrom i bei einem Draht von 0,15 mm. Die untere Skala gibt die Temperatur in °C.

Die gesamten Folgen der negativen Aufladung verschwinden sofort, wenn ein außerhalb des Strahlweges vor dem Schirm angebrachter Wolframdraht zum Glühen gebracht wird — man erhält ein völlig korrektes Schattenbild (Abb. 2).

Diese Wirkung überrascht dadurch, daß eine *negative* Ladung vom Schirm entfernt wird. Es kann sich also nicht um die Glühelektronen des Drahtes handeln, sondern es

* Abb. 1a, 1b und 2 siehe Tafel S. 512b.

müssen positive Ionen in ausreichender Zahl erzeugt worden sein.

Um diese Vorstellung weiter zu prüfen, wurde der Heizkreis des Wolframdrahtes isoliert aufgestellt und von ihm eine Leitung durch ein Galvanometer zur Erde geführt. Solange der Draht nicht glüht, zeigt sich an diesem kein Auffangen von Elektronen. Mit wachsendem Heizstrom entwickelt sich der Verlauf der Abb. 3 — ein Strom, der der Abführung von Elektronen zur Erde oder der Lieferung von positiven Ionen aus dem Draht an den Schirm entspricht, tritt auf. In seinem Anlaufgebiet — von etwa 1 bis 1,3 A Heizstrom — verschwindet zugleich die Verzerrung des Schirmbildes. Sie tritt wieder auf, wenn bei weiterglühendem Faden die Ableitung durch das Galvanometer zur Erde unterbrochen wird. Weitere Kontrollversuche, bei denen u. a. ein isolierbares und aufladbares Drahtnetz zwischen Glühfaden und Schirm verwendet wurde, fielen sämtlich im Sinn der angegebenen Vorstellung aus.

Wir heben noch hervor, daß der Draht bei dieser Ionenlieferung auf Rotglut bleibt — die nach seinem Ohmschen Widerstand beurteilten Temperaturen sind auf einer 2. Skala unter der Abszissenachse angegeben —, seine Elektronenemission liegt bei diesen niederen Temperaturen noch unter der Nachweisgrenze des verwendeten Galvanometers.

Was wir hier für Leuchtschirme (und ebenso für Gelatineplatten) beobachtet haben, gilt natürlich im selben Maße und mit großem Vorteil für isolierende Körper, etwa für Kristalle, die vom Kathodenstrahl gestreift oder durchsetzt werden. Auch hier bewirkt ein schwach glühender Draht in der Nachbarschaft eine entscheidende Verschärfung des mikroskopischen oder Interferenzbildes.

Herrn Prof. Kossel danke ich für wertvolle Anregungen.

Anreicherung von ^{6}Li durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem LiCl

Von Alfred Klemm

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 512 [1951]; eingeg. am 26. Juli 1951)

In einem Apparat nach Abb. 1 aus Supremaxglas wurde durch geschmolzenes LiCl (Schmelzpunkt 614°) zwischen zwei Graphit-Elektroden (Durchmesser 3 mm) 4,2 Tage lang ein Gleichstrom von 0,5 A geschickt, wobei die kathodische Abscheidung von Lithium durch Zufuhr von Chlorgas laufend rückgängig gemacht wurde[1]. Nach einem früheren Versuch[2] war wegen des Unterschieds der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Lithium-Isotope eine Anreicherung von ^{6}Li im Kathodenraum zu erwarten. Das Diaphragma im Trennrohr bestand aus dicht gepacktem Quarzpulver von 0,13 mm Korndurchmesser (Trennrohr-Innendurchmesser 5,6 mm).

[1] Für die Idee, die Kathode nicht von unten her mit Chlor zu bespülen, sondern das Chlor einfach aufzuleiten, danke ich Herrn Civiling. Haeffner, Stockholm.

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

Nach der Theorie des Trennrohrs mit Endbehälter[3] muß der Endbehälter (hier der von Quarzpulver freie Kathodenraum) klein sein, wenn rasch eine große Anreicherung erreicht werden soll. Um die LiCl-Menge im Kathodenraum regulieren und konstant halten zu können, besaß die Apparatur einen Seitenarm, an dem die Regulierung durch Variation des Gasdrucks (N_2) vorgenommen werden konnte. Der LiCl-Meniskus wurde 8 mm über der oberen Diaphragmagrenze eingestellt.

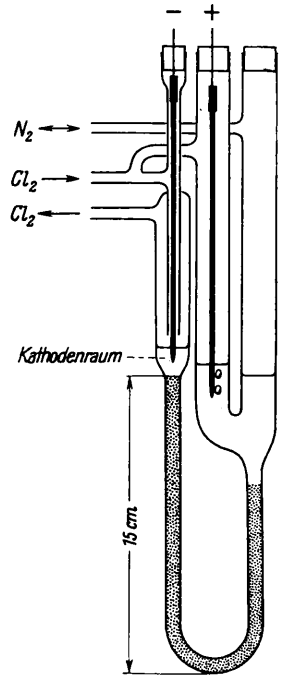


Abb. 1. Überführungsapparat schematisch.

Nach der Zerlegung der Apparatur wurde aus dem Kathodenraum 1,0 g LiCl gewonnen, dessen ^{6}Li-Konzentration massenspektrometrisch zu bestimmen Herr Dr. H. Hintenberger in Bern die Freundlichkeit hatte. Ergebnis: 16,1%, ± 0,3% ^{6}Li gegenüber 7,3% ^{6}Li im natürlichen Gemisch, demnach Trennfaktor 2,4.

[3] A. Klemm, Z. Naturforschg. **3a**, 211 [1948].

Eine einfache Indikation von Undichtigkeiten an Hochvakuumapparaturen

Von Ehrhard Völcker

Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 512—513 [1951]; eingeg. am 7. Juli 1951)

Für die Feststellung von Oberflächenrissen an Gußstücken, Schweißnähten sowie Formkörpern aus Metall oder Preßstoff sind fluoreszenzanalytische Methoden von Catlin[1] sowie von Schraivogel und Adler[2] angegeben worden. Nach diesen Verfahren wird auf die

[1] F. Catlin, Chem. metallurg. Engng., August 1943.

[2] K. Schraivogel u. G. Adler, Luftwissen **10**, 285—287, 328 [1943].

müssen positive Ionen in ausreichender Zahl erzeugt worden sein.

Um diese Vorstellung weiter zu prüfen, wurde der Heizkreis des Wolframdrahtes isoliert aufgestellt und von ihm eine Leitung durch ein Galvanometer zur Erde geführt. Solange der Draht nicht glüht, zeigt sich an diesem kein Auffangen von Elektronen. Mit wachsendem Heizstrom entwickelt sich der Verlauf der Abb. 3 — ein Strom, der der Abführung von Elektronen zur Erde oder der Lieferung von positiven Ionen aus dem Draht an den Schirm entspricht, tritt auf. In seinem Anlaufgebiet — von etwa 1 bis 1,3 A Heizstrom — verschwindet zugleich die Verzerrung des Schirmbildes. Sie tritt wieder auf, wenn bei weiterglühendem Faden die Ableitung durch das Galvanometer zur Erde unterbrochen wird. Weitere Kontrollversuche, bei denen u. a. ein isolierbares und aufladbares Drahtnetz zwischen Glühfaden und Schirm verwendet wurde, fielen sämtlich im Sinn der angegebenen Vorstellung aus.

Wir heben noch hervor, daß der Draht bei dieser Ionenlieferung auf Rotglut bleibt — die nach seinem Ohmschen Widerstand beurteilten Temperaturen sind auf einer 2. Skala unter der Abszissenachse angegeben —, seine Elektronenemission liegt bei diesen niederen Temperaturen noch unter der Nachweisgrenze des verwendeten Galvanometers.

Was wir hier für Leuchtschirme (und ebenso für Gelatineplatten) beobachtet haben, gilt natürlich im selben Maße und mit großem Vorteil für isolierende Körper, etwa für Kristalle, die vom Kathodenstrahl gestreift oder durchsetzt werden. Auch hier bewirkt ein schwach glühender Draht in der Nachbarschaft eine entscheidende Verschärfung des mikroskopischen oder Interferenzbildes.

Herrn Prof. Kossel danke ich für wertvolle Anregungen.

Anreicherung von ^{6}Li durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem LiCl

Von Alfred Klemm

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 512 [1951]; eingeg. am 26. Juli 1951)

In einem Apparat nach Abb. 1 aus Supremaxglas wurde durch geschmolzenes LiCl (Schmelzpunkt 614°) zwischen zwei Graphit-Elektroden (Durchmesser 3 mm) 4,2 Tage lang ein Gleichstrom von 0,5 A geschickt, wobei die kathodische Abscheidung von Lithium durch Zufuhr von Chlorgas laufend rückgängig gemacht wurde[1]. Nach einem früheren Versuch[2] war wegen des Unterschieds der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Lithium-Isotope eine Anreicherung von ^{6}Li im Kathodenraum zu erwarten. Das Diaphragma im Trennrohr bestand aus dicht gepacktem Quarzpulver von 0,13 mm Korndurchmesser (Trennrohr-Innendurchmesser 5,6 mm).

[1] Für die Idee, die Kathode nicht von unten her mit Chlor zu bespülen, sondern das Chlor einfach aufzuleiten, danke ich Herrn Civiling. Haeffner, Stockholm.

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

Nach der Theorie des Trennrohrs mit Endbehälter[3] muß der Endbehälter (hier der von Quarzpulver freie Kathodenraum) klein sein, wenn rasch eine große Anreicherung erreicht werden soll. Um die LiCl-Menge im Kathodenraum regulieren und konstant halten zu können, besaß die Apparatur einen Seitenarm, an dem die Regulierung durch Variation des Gasdrucks (N_2) vorgenommen werden konnte. Der LiCl-Meniskus wurde 8 mm über der oberen Diaphragmagrenze eingestellt.

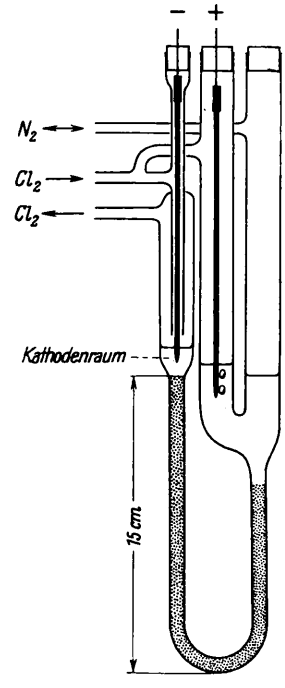


Abb. 1. Überführungsapparat schematisch.

Nach der Zerlegung der Apparatur wurde aus dem Kathodenraum 1,0 g LiCl gewonnen, dessen ^{6}Li-Konzentration massenspektrometrisch zu bestimmen Herr Dr. H. Hintenberger in Bern die Freundlichkeit hatte. Ergebnis: 16,1%, ± 0,3% ^{6}Li gegenüber 7,3% ^{6}Li im natürlichen Gemisch, demnach Trennfaktor 2,4.

[3] A. Klemm, Z. Naturforschg. **3a**, 211 [1948].

Eine einfache Indikation von Undichtigkeiten an Hochvakuumapparaturen

Von Ehrhard Völcker

Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 512—513 [1951]; eingeg. am 7. Juli 1951)

Für die Feststellung von Oberflächenrissen an Gußstücken, Schweißnähten sowie Formkörpern aus Metall oder Preßstoff sind fluoreszenzanalytische Methoden von Catlin[1] sowie von Schraivogel und Adler[2] angegeben worden. Nach diesen Verfahren wird auf die

[1] F. Catlin, Chem. metallurg. Engng., August 1943.

[2] K. Schraivogel u. G. Adler, Luftwissen **10**, 285—287, 328 [1943].

müssen positive Ionen in ausreichender Zahl erzeugt worden sein.

Um diese Vorstellung weiter zu prüfen, wurde der Heizkreis des Wolframdrahtes isoliert aufgestellt und von ihm eine Leitung durch ein Galvanometer zur Erde geführt. Solange der Draht nicht glüht, zeigt sich an diesem kein Auffangen von Elektronen. Mit wachsendem Heizstrom entwickelt sich der Verlauf der Abb. 3 — ein Strom, der der Abführung von Elektronen zur Erde oder der Lieferung von positiven Ionen aus dem Draht an den Schirm entspricht, tritt auf. In seinem Anlaufgebiet — von etwa 1 bis 1,3 A Heizstrom — verschwindet zugleich die Verzerrung des Schirmbildes. Sie tritt wieder auf, wenn bei weiterglühendem Faden die Ableitung durch das Galvanometer zur Erde unterbrochen wird. Weitere Kontrollversuche, bei denen u. a. ein isolierbares und aufladbares Drahtnetz zwischen Glühfaden und Schirm verwendet wurde, fielen sämtlich im Sinn der angegebenen Vorstellung aus.

Wir heben noch hervor, daß der Draht bei dieser Ionenlieferung auf Rotglut bleibt — die nach seinem Ohmschen Widerstand beurteilten Temperaturen sind auf einer 2. Skala unter der Abszissenachse angegeben —, seine Elektronenemission liegt bei diesen niederen Temperaturen noch unter der Nachweisgrenze des verwendeten Galvanometers.

Was wir hier für Leuchtschirme (und ebenso für Gelatineplatten) beobachtet haben, gilt natürlich im selben Maße und mit großem Vorteil für isolierende Körper, etwa für Kristalle, die vom Kathodenstrahl gestreift oder durchsetzt werden. Auch hier bewirkt ein schwach glühender Draht in der Nachbarschaft eine entscheidende Verschärfung des mikroskopischen oder Interferenzbildes.

Herrn Prof. Kossel danke ich für wertvolle Anregungen.

Anreicherung von ^{6}Li durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem LiCl

Von Alfred Klemm

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 512 [1951]; eingeg. am 26. Juli 1951)

In einem Apparat nach Abb. 1 aus Supremaxglas wurde durch geschmolzenes LiCl (Schmelzpunkt 614°) zwischen zwei Graphit-Elektroden (Durchmesser 3 mm) 4,2 Tage lang ein Gleichstrom von 0,5 A geschickt, wobei die kathodische Abscheidung von Lithium durch Zufuhr von Chlorgas laufend rückgängig gemacht wurde[1]. Nach einem früheren Versuch[2] war wegen des Unterschieds der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Lithium-Isotope eine Anreicherung von ^{6}Li im Kathodenraum zu erwarten. Das Diaphragma im Trennrohr bestand aus dicht gepacktem Quarzpulver von 0,13 mm Korndurchmesser (Trennrohr-Innendurchmesser 5,6 mm).

[1] Für die Idee, die Kathode nicht von unten her mit Chlor zu bespülen, sondern das Chlor einfach aufzuleiten, danke ich Herrn Civiling. Haeffner, Stockholm.

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

Nach der Theorie des Trennrohrs mit Endbehälter[3] muß der Endbehälter (hier der von Quarzpulver freie Kathodenraum) klein sein, wenn rasch eine große Anreicherung erreicht werden soll. Um die LiCl-Menge im Kathodenraum regulieren und konstant halten zu können, besaß die Apparatur einen Seitenarm, an dem die Regulierung durch Variation des Gasdrucks (N_2) vorgenommen werden konnte. Der LiCl-Meniskus wurde 8 mm über der oberen Diaphragmagrenze eingestellt.

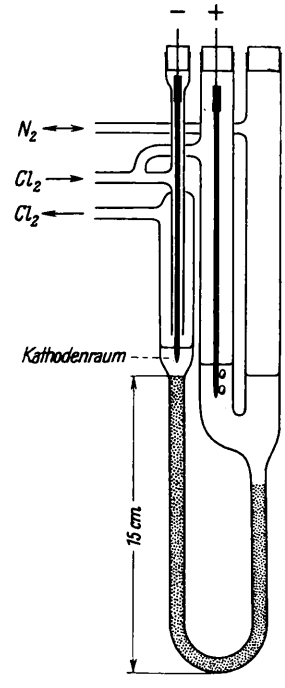


Abb. 1. Überführungsapparat schematisch.

Nach der Zerlegung der Apparatur wurde aus dem Kathodenraum 1,0 g LiCl gewonnen, dessen ^{6}Li-Konzentration massenspektrometrisch zu bestimmen Herr Dr. H. Hintenberger in Bern die Freundlichkeit hatte. Ergebnis: 16,1%, ± 0,3% ^{6}Li gegenüber 7,3% ^{6}Li im natürlichen Gemisch, demnach Trennfaktor 2,4.

[3] A. Klemm, Z. Naturforschg. **3a**, 211 [1948].

Eine einfache Indikation von Undichtigkeiten an Hochvakuumapparaturen

Von Ehrhard Völcker

Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 512—513 [1951]; eingeg. am 7. Juli 1951)

Für die Feststellung von Oberflächenrissen an Gußstücken, Schweißnähten sowie Formkörpern aus Metall oder Preßstoff sind fluoreszenzanalytische Methoden von Catlin[1] sowie von Schraivogel und Adler[2] angegeben worden. Nach diesen Verfahren wird auf die

[1] F. Catlin, Chem. metallurg. Engng., August 1943.

[2] K. Schraivogel u. G. Adler, Luftwissen **10**, 285—287, 328 [1943].

Abb. 1.

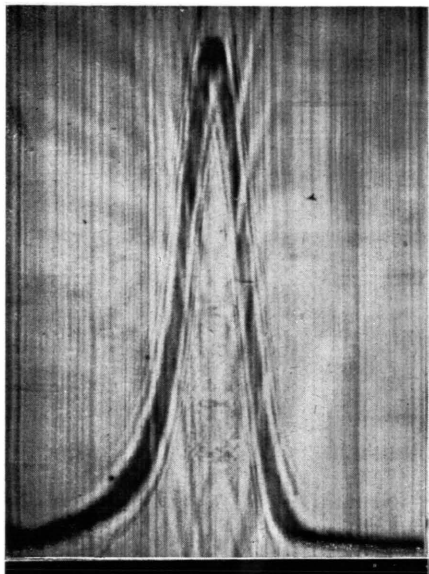


Abb. 2.

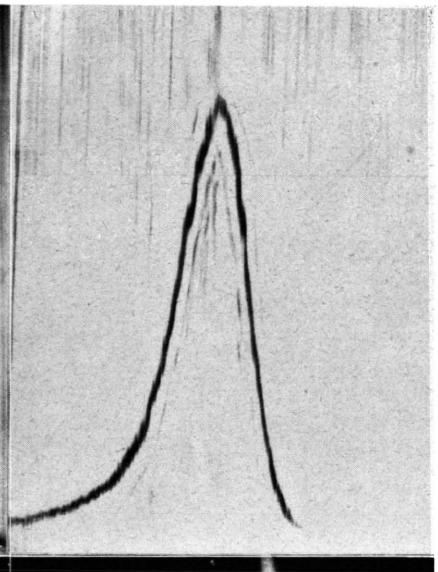


Abb. 3.

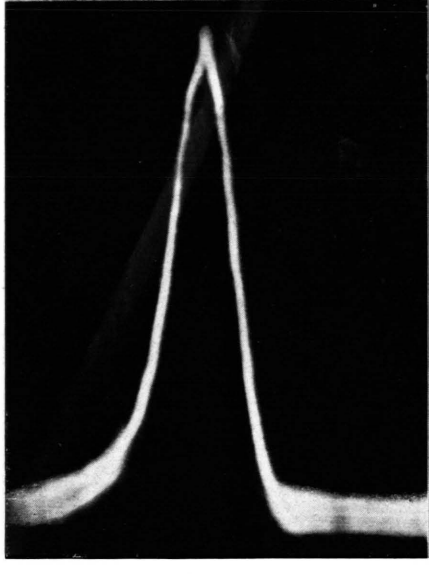


Abb. 4.

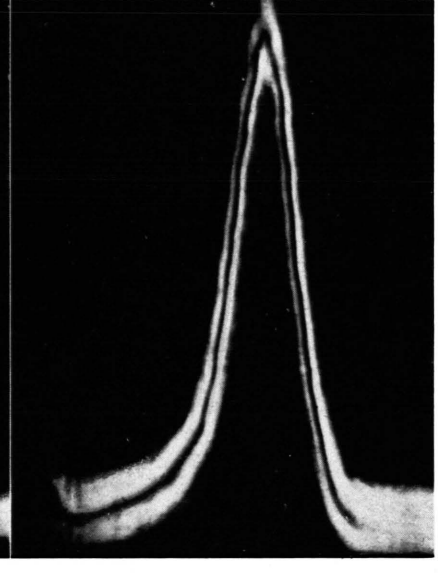


Abb. 1. Aufnahme eines Konzentrationsgradienten mit einem Draht. Drahtneigung 60°.
Abb. 2. Entsprechende Aufnahme mit einer Phasenkante.
Abb. 3. Aufnahme mit einem Spalt.
Abb. 4. Aufnahme mit einem Spalt, in dem eine Phasenkante angebracht ist.

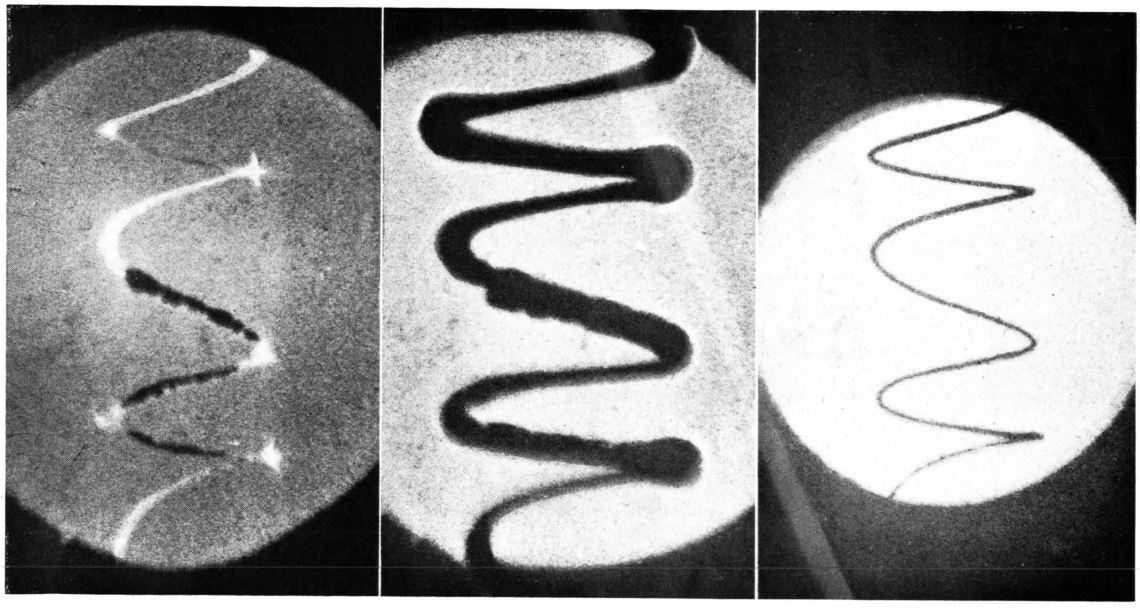


Abb. 1 a. Abb. 1 b. Abb. 2.

Abb. 1. Drahtspirale im Strahlengang. a) Spirale geerdet, Leuchtschirm aufgeladen, b) Spirale und Leuchtschirm aufgeladen.

Abb. 2. Spirale und Leuchtschirm durch schwach glühenden Wolframdraht entladen.

Oberfläche des Prüfstücks eine stark benetzende Lösung eines fluoreszierenden Farbstoffs gespritzt oder gestrichen, die infolge der Kapillarwirkung in etwa vorhandene Risse oder Poren eindringt. Nach einigen Minuten wird der Überschuß der fluoreszierenden Farbstofflösung von der Oberfläche entfernt, so daß die Flüssigkeit nur in den kapillaren Kanälen haften bleibt. Die Prüfung der Werkstücke unter der Analysenquarzlampe ermöglicht dann ohne weiteres die Lokalisierung der gesuchten Oberflächenfehler.

Die Anwendung eines ähnlichen Verfahrens ermöglicht es nun in einfacher Weise, eine Hochvakuumapparatur auf undichte Stellen zu prüfen. Als Indikatoren lassen sich am besten stark fluoreszierende Farbstofflösungen von Fluorescein oder Eosin verwenden, deren Emissionsmaximum bei UV-Anregung im grünen Spektralbereich liegt, was in bezug auf die Augenempfindlichkeit günstig ist. Man stellt sich eine schwach alkalische Lösung (NaOH) von Fluorescein oder Eosin her, die man im Überschuß mit Äthanol oder Methanol versetzt. Die alkoholische Lösung empfiehlt sich gegenüber der wäßrigen wegen der geringeren Oberflächenspannung und damit besseren Benetzung des Glases; außerdem ist das Fluoreszenzvermögen in alkoholischer Lösung gesteigert[3]. Die Farbstoffkonzentration ist nicht kritisch; zweckmäßig wählt man sie hoch genug (etwa 10^{-3}- bis 10^{-4}-molar), um bei den kleinen Schichtdicken, mit denen die Flüssigkeit die Kapillarrisse ausfüllt, in den Maximalbereich der Fluoreszenzintensität zu gelangen.

Die fertige Farbstofflösung wird mit einem Haarpinsel auf sämtliche verdächtige Stellen der Hochvakuumapparatur gestrichen, nachdem man das Glas zuvor entfettet hat. Man überstreiche die betreffenden Stellen mehrmals, damit man sicher eine zusammenhängende benetzende Flüssigkeitshaut erzeugt. Das Eindringen der Flüssigkeit in etwaige Risse oder Poren erfolgt schneller und gründlicher, wenn die Apparatur evakuiert ist, am besten erzeugt man mit der Vorpumpe ein Vakuum von mindestens einigen mm Hg. Schon nach 2—3 Min. haben sich auch die feinsten Kanäle mit der fluoreszierenden Lösung vollgesaugt, und man kann die überschüssige Flüssigkeit von der Glasoberfläche entfernen. Das ist notwendig, damit bei der nun folgenden Ultraviolettbestrahlung nicht auch glatte Oberflächenteile in einem gleichmäßigen Schimmer störende Fluoreszenz zeigen. Als UV-Strahler wird eine Analysenquarzlampe oder eine beliebige Quecksilberhochdrucklampe mit entsprechenden Schwarzfiltern (Schottfilter UG 1 bis UG 5) verwendet. Im verdunkelten Raum treten die gesuchten Risse und Löcher in dem für Fluorescein oder Eosin charakteristischen grünen Fluoreszenzlicht hervor. Man kann leicht feststellen, ob es sich um reine Oberflächenkratzer oder aber um durchgehende Risse handelt. Die optische Betrachtung läßt sich durch Prüfung mit dem Hochfrequenzapparat ergänzen: man berührt alle fluoreszierenden Stellen mit der HF-Elektrode und erhält neben verstärkter grüner Fluoreszenz den für das Eindringen von Alkoholdampf in die Vakuumleitung charakteristischen Farbumschlag der Gasentladung. Da die hochfrequenten Funkenentladungen selbst ultraviolettes Licht aussenden, ist es u. U. möglich, auf die Quarzlampe überhaupt zu verzichten und durch Abtasten der Leitungen mit dem Vakuumprüfer die grün fluoreszierenden Stellen zu ermitteln. Man hat also den Vorteil, mehrere gleichzeitig vorhandene Undichtigkeiten nebeneinander nachweisen zu können und kommt dabei mit geringem Arbeitsaufwand aus, da die Fluoreszenzlösung auch bei späteren Untersuchungen wieder verwendbar ist.

[3] P. W. Danckwortt, Die Lumineszenzanalyse im filtrierten UV-Licht. 4. Auflage, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1940.

Ein einfacher Monochromator

Von Marianne Heisler, Christoph Schmelzer und Karl Schuhmann

I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 513—514 [1951]; eingeg. am 18. Juli 1951)

Durch ein- oder mehrfache Zwischenabbildung einer polychromatischen Lichtquelle mittels chromatisch unkorrigierter Linsen gelingt es bekanntlich[1,2], relativ enge Spektralbereiche aus der ursprünglichen Strahlung zu isolieren. Verwendet man an Stelle der bisher gebräuchlichen Einzellinsen Linsensysteme mit besonders starkem Farbfehler, so besteht, insbesondere auch im sichtbaren Spektralbereich, die Möglichkeit, einfache Monochromatoren von relativ hoher Selektion herzustellen. Solche Linsensysteme lassen sich ähnlich wie beim Christiansen-Filter z. B. dadurch herstellen, daß man gewöhnliche Linsen in ein Medium einbettet, welches nahezu den gleichen Brechungsindex, aber eine andere Dispersion als das Linsenmaterial besitzt. Die relative Änderung der Brechkraft b der eingebetteten Linse für kleine Änderungen dn_1 und dn_2 der Brechungsindizes von Linsenmaterial bzw. umgebendem Medium,

$$d \ln b = (dn_1 - dn_2)/(n_1 - n_2),$$

kann dadurch bei passender Wahl von n_2 über ein beträchtliches Wellenlängengebiet sehr groß gemacht werden. Ein solches „chromatisches" Linsensystem haben wir folgendermaßen improvisiert: 6 Bikonvexlinsen ($n = 1{,}58$) von je 3 cm Durchmesser und 3,3 cm Brennweite wurden hintereinander in einem mit planen Fenstern abgeschlossenen Rohr montiert, das mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzol im Volumenverhältnis von 1 : 1,4 gefüllt war. Im nahen UV war $n_1 = n_2$ und wirkte das System als Planplatte, während seine Brennweite bei einer Wellenlänge von 450 mμ 35 cm, bei 600 mμ hingegen nurmehr rd. 8 cm betrug. Die Hintereinanderschaltung mehrerer Linsen hatte den Zweck, dem Gesamtsystem trotz geringer effektiver Brechkraft der eingebetteten Einzellinsen eine mittlere Brennweite von nur rd. 25 cm zu geben. Das gleiche Ziel kann selbstverständlich auch auf andere Weise erreicht werden.

Die beschriebene chromatische Linse diente als dispergierendes Element in dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Doppelmonochromator. Das durch die Eintritts-

[1] P. Lenard, Ann. Physik (4) **1**, 449 [1900].

[2] H. Rubens u. R. W. Wood, Berl. Ber. **1910**, 1122; Verh. dtsch. physik. Ges. **13**, 88 [1911].

Oberfläche des Prüfstücks eine stark benetzende Lösung eines fluoreszierenden Farbstoffs gespritzt oder gestrichen, die infolge der Kapillarwirkung in etwa vorhandene Risse oder Poren eindringt. Nach einigen Minuten wird der Überschuß der fluoreszierenden Farbstofflösung von der Oberfläche entfernt, so daß die Flüssigkeit nur in den kapillaren Kanälen haften bleibt. Die Prüfung der Werkstücke unter der Analysenquarzlampe ermöglicht dann ohne weiteres die Lokalisierung der gesuchten Oberflächenfehler.

Die Anwendung eines ähnlichen Verfahrens ermöglicht es nun in einfacher Weise, eine Hochvakuumapparatur auf undichte Stellen zu prüfen. Als Indikatoren lassen sich am besten stark fluoreszierende Farbstofflösungen von Fluorescein oder Eosin verwenden, deren Emissionsmaximum bei UV-Anregung im grünen Spektralbereich liegt, was in bezug auf die Augenempfindlichkeit günstig ist. Man stellt sich eine schwach alkalische Lösung (NaOH) von Fluorescein oder Eosin her, die man im Überschuß mit Äthanol oder Methanol versetzt. Die alkoholische Lösung empfiehlt sich gegenüber der wäßrigen wegen der geringeren Oberflächenspannung und damit besseren Benetzung des Glases; außerdem ist das Fluoreszenzvermögen in alkoholischer Lösung gesteigert[3]. Die Farbstoffkonzentration ist nicht kritisch; zweckmäßig wählt man sie hoch genug (etwa 10^{-3}- bis 10^{-4}-molar), um bei den kleinen Schichtdicken, mit denen die Flüssigkeit die Kapillarrisse ausfüllt, in den Maximalbereich der Fluoreszenzintensität zu gelangen.

Die fertige Farbstofflösung wird mit einem Haarpinsel auf sämtliche verdächtige Stellen der Hochvakuumapparatur gestrichen, nachdem man das Glas zuvor entfettet hat. Man überstreiche die betreffenden Stellen mehrmals, damit man sicher eine zusammenhängende benetzende Flüssigkeitshaut erzeugt. Das Eindringen der Flüssigkeit in etwaige Risse oder Poren erfolgt schneller und gründlicher, wenn die Apparatur evakuiert ist, am besten erzeugt man mit der Vorpumpe ein Vakuum von mindestens einigen mm Hg. Schon nach 2—3 Min. haben sich auch die feinsten Kanäle mit der fluoreszierenden Lösung vollgesaugt, und man kann die überschüssige Flüssigkeit von der Glasoberfläche entfernen. Das ist notwendig, damit bei der nun folgenden Ultraviolettbestrahlung nicht auch glatte Oberflächenteile in einem gleichmäßigen Schimmer störende Fluoreszenz zeigen. Als UV-Strahler wird eine Analysenquarzlampe oder eine beliebige Quecksilberhochdrucklampe mit entsprechenden Schwarzfiltern (Schottfilter UG 1 bis UG 5) verwendet. Im verdunkelten Raum treten die gesuchten Risse und Löcher in dem für Fluorescein oder Eosin charakteristischen grünen Fluoreszenzlicht hervor. Man kann leicht feststellen, ob es sich um reine Oberflächenkratzer oder aber um durchgehende Risse handelt. Die optische Betrachtung läßt sich durch Prüfung mit dem Hochfrequenzapparat ergänzen: man berührt alle fluoreszierenden Stellen mit der HF-Elektrode und erhält neben verstärkter grüner Fluoreszenz den für das Eindringen von Alkoholdampf in die Vakuumleitung charakteristischen Farbumschlag der Gasentladung. Da die hochfrequenten Funkenentladungen selbst ultraviolettes Licht aussenden, ist es u. U. möglich, auf die Quarzlampe überhaupt zu verzichten und durch Abtasten der Leitungen mit dem Vakuumprüfer die grün fluoreszierenden Stellen zu ermitteln. Man hat also den Vorteil, mehrere gleichzeitig vorhandene Undichtigkeiten nebeneinander nachweisen zu können und kommt dabei mit geringem Arbeitsaufwand aus, da die Fluoreszenzlösung auch bei späteren Untersuchungen wieder verwendbar ist.

[3] P. W. Danckwortt, Die Lumineszenzanalyse im filtrierten UV-Licht. 4. Auflage, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1940.

Ein einfacher Monochromator

Von Marianne Heisler, Christoph Schmelzer und Karl Schuhmann

I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 513—514 [1951]; eingeg. am 18. Juli 1951)

Durch ein- oder mehrfache Zwischenabbildung einer polychromatischen Lichtquelle mittels chromatisch unkorrigierter Linsen gelingt es bekanntlich[1,2], relativ enge Spektralbereiche aus der ursprünglichen Strahlung zu isolieren. Verwendet man an Stelle der bisher gebräuchlichen Einzellinsen Linsensysteme mit besonders starkem Farbfehler, so besteht, insbesondere auch im sichtbaren Spektralbereich, die Möglichkeit, einfache Monochromatoren von relativ hoher Selektion herzustellen. Solche Linsensysteme lassen sich ähnlich wie beim Christiansen-Filter z. B. dadurch herstellen, daß man gewöhnliche Linsen in ein Medium einbettet, welches nahezu den gleichen Brechungsindex, aber eine andere Dispersion als das Linsenmaterial besitzt. Die relative Änderung der Brechkraft b der eingebetteten Linse für kleine Änderungen dn_1 und dn_2 der Brechungsindizes von Linsenmaterial bzw. umgebendem Medium,

$$d \ln b = (dn_1 - dn_2)/(n_1 - n_2),$$

kann dadurch bei passender Wahl von n_2 über ein beträchtliches Wellenlängengebiet sehr groß gemacht werden. Ein solches „chromatisches" Linsensystem haben wir folgendermaßen improvisiert: 6 Bikonvexlinsen ($n = 1{,}58$) von je 3 cm Durchmesser und 3,3 cm Brennweite wurden hintereinander in einem mit planen Fenstern abgeschlossenen Rohr montiert, das mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzol im Volumenverhältnis von 1 : 1,4 gefüllt war. Im nahen UV war $n_1 = n_2$ und wirkte das System als Planplatte, während seine Brennweite bei einer Wellenlänge von 450 mμ 35 cm, bei 600 mμ hingegen nurmehr rd. 8 cm betrug. Die Hintereinanderschaltung mehrerer Linsen hatte den Zweck, dem Gesamtsystem trotz geringer effektiver Brechkraft der eingebetteten Einzellinsen eine mittlere Brennweite von nur rd. 25 cm zu geben. Das gleiche Ziel kann selbstverständlich auch auf andere Weise erreicht werden.

Die beschriebene chromatische Linse diente als dispergierendes Element in dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Doppelmonochromator. Das durch die Eintritts-

[1] P. Lenard, Ann. Physik (4) **1**, 449 [1900].
[2] H. Rubens u. R. W. Wood, Berl. Ber. **1910**, 1122; Verh. dtsch. physik. Ges. **13**, 88 [1911].

blende B_1 eintretende Licht verläßt die achromatische Kollimatorlinse L_1 als Parallelbündel, durchsetzt die obere Hälfte der chromatischen Linse L, wird am Spiegel S umgelenkt und trifft nach Durchgang durch die untere Hälfte von L und den Achromaten L_2 auf die Austrittsblende B_3. Der längs der optischen Achse verschiebbare Spiegel S wird jeweils an denjenigen Ort gebracht, an dem die chromatische Linse die Eintrittsblende B_1 im

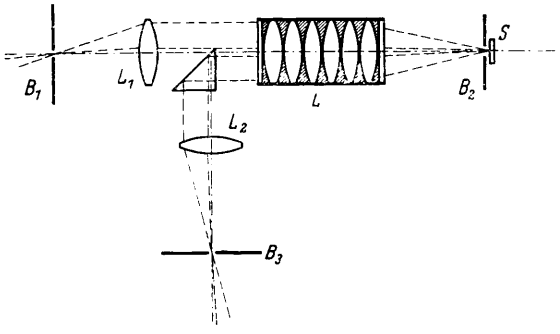


Abb. 1. Schematische Darstellung des Linsen-Doppelmonochromators. B_1 Eintritts-, B_3 Austrittsblende. L_1, L_2 achromatische Kollimatorobjektive. L chromatische Linse. Der verschiebbare Spiegel S dient zur Einstellung des durchgelassenen Wellenlängenbereiches.

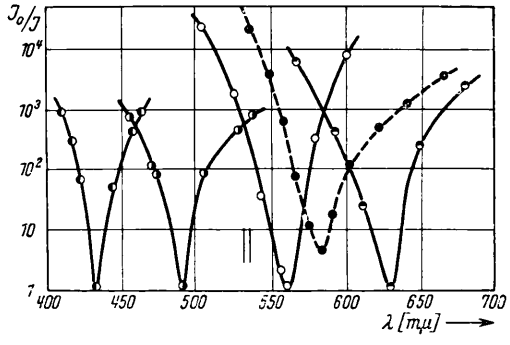


Abb. 2. Durchlaßkurve des Linsenmonochromators (ausgezogen) bei verschiedenen Stellungen des Spiegels S (vgl. Abb. 1) und Durchlaßkurve eines Interferenzfilters (gestrichelt) als Funktion der Wellenlänge. J durchgelassene Intensität, J_0 Primärintensität, mittlere Durchlaßbreite des Spektralphotometers 3 mμ.

Lichte der gewünschten Wellenlänge abbildet. Für diese Wellenlänge bildet dann das Gesamtsystem B_1 in B_3 ab. Die Blende B_2 gestattet, den wirksamen Spiegeldurchmesser der Größe des jeweiligen Bildes anzupassen, und erlaubt innerhalb gewisser Grenzen eine Regelung der Durchlaßbreite des Monochromators. Die beschriebene Anordnung ist doppelt so lichtstark wie eine Autokollimationsanordnung unter Verwendung eines halbdurchlässigen Spiegels.

Zur Messung der Durchlaßkurven wurde B_3 durch den Eintrittsspalt eines Spektralphotometers ersetzt. Einige typische, auf diese Weise gemessene Durchlaßkurven sind in Abb. 2 der Durchlaßkurve eines handelsüblichen Interferenzfilters mittlerer Qualität gegenübergestellt. Man sieht, daß der Linsenmonochromator diesem Interferenzfilter selektionsmäßig ebenbürtig ist. Der Lichtverlust der chromatischen Linse im Durchlaßmaximum ließ sich nicht genau bestimmen. Er liegt jedoch mit Sicherheit weit unter 10%, während man bei einfachen Interferenzfiltern mit mehr als 50% Lichtverlust rechnen muß. Die Temperaturempfindlichkeit des Monochromators ist erträglich: das Durchlaßmaximum verschiebt sich im Mittel um rund -5 mμ/° C. Der Monochromator wird temperaturunempfindlich, wenn die chromatische Linse aus passend gewählten festen Stoffen (Gläsern, Alkalihalogeniden usw.) aufgebaut wird. Abschließend sei bemerkt, daß eine Zentralblende vor der chromatischen Linse die Flankensteilheit der Durchlaßkurve erheblich verbessert.

Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen[1]

(Nachtrag)

Von E. Hückel und B. Krause

Physikalisches Institut, theoretische Abteilung, der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6a**, 514—515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Herr E. Clar macht uns darauf aufmerksam, daß die von ihm gegebene Deutung seiner experimentellen Befunde sowie die von ihm vorgenommene Berechnung der Resonanzenergien (R.E.) von uns nicht richtig wiedergegeben und in falscher Weise kritisiert wurde. (Betreffs des letzten Punktes vgl. Anm. 3, S. 113, unserer Arbeit[1].

Was zunächst die R.E. betrifft, so hat Clar diese für die Methylendihydroacene als Summe einer „aromatischen" und einer „aliphatischen" R.E. a dargestellt[2]. Beispiel II_1': R.E. $= 38{,}83 + a$ kcal/Mol (38,83 R.E. des Benzols), so daß er z. B. den von uns mit $P' - P$ bezeichneten Gewinn an R.E. beim Übergang von II_1' zu II_1 darstellt als $72{,}96 - (38{,}83 + a) = 34{,}13 - a$ kcal/Mol (72,96 R.E. des Naphthalins). Für die verschiedenen Dihydroacene sieht Clar weiter die Größe a als (zum mindesten angenähert) gleich an und kommt so mit einem Wert von $a \approx 15$ kcal für das Verbindungspaar V_m, V_m' zum umgekehrten (negativen) Vorzeichen für $P' - P$ wie bei den Verbindungspaaren mit geringerer Ringzahl.

Wir vermögen nicht zu sehen, wie sich diese Art der Berechnung der R.E. bei den Dihydroacenen als Summe eines aromatischen und — wenn auch nur angenähert — konstanten aliphatischen Anteils begründen ließe; denn man muß ja zur Berechnung der R.E. das aromatisch ungesättigte System als *Ganzes* behandeln, und zwar nach einem physikalisch und mathematisch einwandfrei fundierten Verfahren, wie das von uns durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigen dann u. a., daß für *alle* Verbindungspaare $P' - P > 0$ ist, wie auch von vornherein aus Symmetriegründen (stets verminderte Symmetrie bei den Methylen- gegenüber den entsprechenden Methylacenen!

[1] E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. **6a**, 112 [1951].

[2] Dieses a hatten wir in seiner Bedeutung fälschlich mit unserer Differenz $W_0 - W_0'$ identifiziert, woraus sich die falsche Kritik an der Clarschen Berechnungsweise der R.E. ergab.

blende B_1 eintretende Licht verläßt die achromatische Kollimatorlinse L_1 als Parallelbündel, durchsetzt die obere Hälfte der chromatischen Linse L, wird am Spiegel S umgelenkt und trifft nach Durchgang durch die untere Hälfte von L und den Achromaten L_2 auf die Austrittsblende B_3. Der längs der optischen Achse verschiebbare Spiegel S wird jeweils an denjenigen Ort gebracht, an dem die chromatische Linse die Eintrittsblende B_1 im

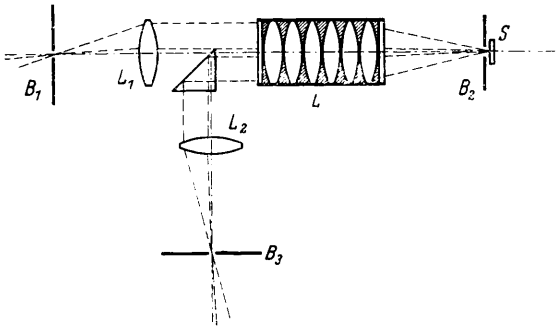


Abb. 1. Schematische Darstellung des Linsen-Doppelmonochromators. B_1 Eintritts-, B_3 Austrittsblende. L_1, L_2 achromatische Kollimatorobjektive. L chromatische Linse. Der verschiebbare Spiegel S dient zur Einstellung des durchgelassenen Wellenlängenbereiches.

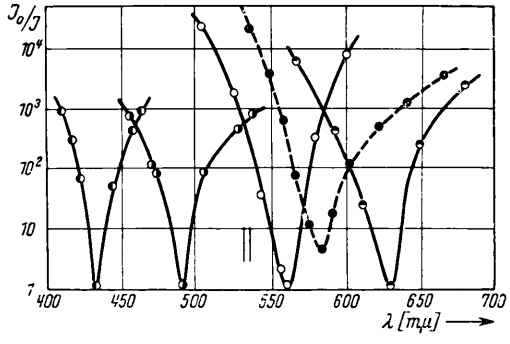


Abb. 2. Durchlaßkurve des Linsenmonochromators (ausgezogen) bei verschiedenen Stellungen des Spiegels S (vgl. Abb. 1) und Durchlaßkurve eines Interferenzfilters (gestrichelt) als Funktion der Wellenlänge. J durchgelassene Intensität, J_0 Primärintensität, mittlere Durchlaßbreite des Spektralphotometers 3 mμ.

Lichte der gewünschten Wellenlänge abbildet. Für diese Wellenlänge bildet dann das Gesamtsystem B_1 in B_3 ab. Die Blende B_2 gestattet, den wirksamen Spiegeldurchmesser der Größe des jeweiligen Bildes anzupassen, und erlaubt innerhalb gewisser Grenzen eine Regelung der Durchlaßbreite des Monochromators. Die beschriebene Anordnung ist doppelt so lichtstark wie eine Autokollimationsanordnung unter Verwendung eines halbdurchlässigen Spiegels.

Zur Messung der Durchlaßkurven wurde B_3 durch den Eintrittsspalt eines Spektralphotometers ersetzt. Einige typische, auf diese Weise gemessene Durchlaßkurven sind in Abb. 2 der Durchlaßkurve eines handelsüblichen Interferenzfilters mittlerer Qualität gegenübergestellt. Man sieht, daß der Linsenmonochromator diesem Interferenzfilter selektionsmäßig ebenbürtig ist. Der Lichtverlust der chromatischen Linse im Durchlaßmaximum ließ sich nicht genau bestimmen. Er liegt jedoch mit Sicherheit weit unter 10%, während man bei einfachen Interferenzfiltern mit mehr als 50% Lichtverlust rechnen muß. Die Temperaturempfindlichkeit des Monochromators ist erträglich: das Durchlaßmaximum verschiebt sich im Mittel um rund -5 mμ/° C. Der Monochromator wird temperaturunempfindlich, wenn die chromatische Linse aus passend gewählten festen Stoffen (Gläsern, Alkalihalogeniden usw.) aufgebaut wird. Abschließend sei bemerkt, daß eine Zentralblende vor der chromatischen Linse die Flankensteilheit der Durchlaßkurve erheblich verbessert.

Über die relative Stabilität von Methylacenen und Methylendihydroacenen[1]

(Nachtrag)

Von E. Hückel und B. Krause

Physikalisches Institut, theoretische Abteilung, der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6a**, 514—515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Herr E. Clar macht uns darauf aufmerksam, daß die von ihm gegebene Deutung seiner experimentellen Befunde sowie die von ihm vorgenommene Berechnung der Resonanzenergien (R.E.) von uns nicht richtig wiedergegeben und in falscher Weise kritisiert wurde. (Betreffs des letzten Punktes vgl. Anm. 3, S. 113, unserer Arbeit[1].

Was zunächst die R.E. betrifft, so hat Clar diese für die Methylendihydroacene als Summe einer „aromatischen" und einer „aliphatischen" R.E. a dargestellt[2]. Beispiel II_1': R.E. $= 38{,}83 + a$ kcal/Mol (38,83 R.E. des Benzols), so daß er z. B. den von uns mit $P' - P$ bezeichneten Gewinn an R.E. beim Übergang von II_1' zu II_1 darstellt als $72{,}96 - (38{,}83 + a) = 34{,}13 - a$ kcal/Mol (72,96 R.E. des Naphthalins). Für die verschiedenen Dihydroacene sieht Clar weiter die Größe a als (zum mindesten angenähert) gleich an und kommt so mit einem Wert von $a \approx 15$ kcal für das Verbindungspaar V_m, V_m' zum umgekehrten (negativen) Vorzeichen für $P' - P$ wie bei den Verbindungspaaren mit geringerer Ringzahl.

Wir vermögen nicht zu sehen, wie sich diese Art der Berechnung der R.E. bei den Dihydroacenen als Summe eines aromatischen und — wenn auch nur angenähert — konstanten aliphatischen Anteils begründen ließe; denn man muß ja zur Berechnung der R.E. das aromatisch ungesättigte System als *Ganzes* behandeln, und zwar nach einem physikalisch und mathematisch einwandfrei fundierten Verfahren, wie das von uns durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigen dann u. a., daß für *alle* Verbindungspaare $P' - P > 0$ ist, wie auch von vornherein aus Symmetriegründen (stets verminderte Symmetrie bei den Methylen- gegenüber den entsprechenden Methylacenen!

[1] E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. **6a**, 112 [1951].

[2] Dieses a hatten wir in seiner Bedeutung fälschlich mit unserer Differenz $W_0 - W_0'$ identifiziert, woraus sich die falsche Kritik an der Clarschen Berechnungsweise der R.E. ergab.

zu erwarten ist. Es bleibt daher keine andere Deutungsmöglichkeit der Clarschen experimentellen Befunde als die, daß außer dem Einfluß der Differenz $P' - P$ auf das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen noch ein anderer Einfluß vorhanden ist, der jenem entgegenwirkt und den wir als die Energiedifferenz $W_0 - W_0'$ zwischen den in beiden Formen verschiedenartig gebundenen H-Atomen interpretierten. Einen solchen Einfluß hat Clar nie in Betracht gezogen, und diese Deutung wurde von uns daher irrtümlich Clar zugeschrieben.

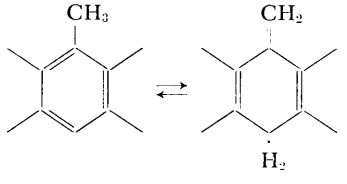
Bemerkung zu voranstehendem Nachtrag von E. Hückel und B. Krause

Von Eric Clar

Chemistry Department, University, Glasgow, Scotland

(Z. Naturforschg. **6a**, 515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Wir haben erstmalig das schon oft angenommene Gleichgewicht zwischen Methylacenen I und Methylendihydroacenen II experimentell bewiesen[1].



I II

Das Ergebnis steht beim Methylpentacen, das nur in der Methylen-Form beständig ist, im Widerspruch zu einer quantenmechanischen Voraussage von Sirkin und Diatkina[2], wonach sich das Gleichgewicht in der Acenreihe mit unendlicher Ringzahl einem Prozentsatz von 50% : 50% nähern soll. Wir haben daher die Betrachtungsweise nach Pauling[3], wie sie im vorangehenden in dankenswerter Weise von E. Hückel und B. Krause nach einer irrtümlichen Wiedergabe in ihrer Arbeit[4] richtig gestellt wird, vorgezogen. Hückel und Krause haben dagegen zur Erklärung des Ergebnisses eine Energiedifferenz in den Einfachbindungen $W_0 - W_0' = 0{,}11\ \gamma = 4{,}4$ kcal angenommen, die sich nicht voraussagen und berechnen ließ und die ebensogut ein umgekehrtes Vorzeichen haben könnte.

Es ist nicht die Angelegenheit des experimentierenden Chemikers, die relativen Vorzüge der Valence-Bond-Methode und der Molecular-Orbital-Methode zu diskutieren. Wir ziehen es daher vor, weitere Methylacene zu synthetisieren und die gefundenen Gleichgewichte mit den berechneten von Hückel und Krause zu vergleichen.

[1] E. Clar u. J. Wright, Nature [London] **163**, 921 [1949]; E. Clar, Chem. Ber. **82**, 508 [1949].

[2] I. K. Sirkin u. M. E. Diatkina, Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. Chim. **1946**, 153.

[3] L. Pauling, The Nature of Chemical Bond 1948, S. 137.

[4] E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. **6a**, 112 [1951].

Eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey

Von Joachim Katz

Aus dem Lichttechnischen Institut der T. H. Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **6b**, 515—516 [1951]; eingeg. am 20. Juni 1951)

Nach K. F. Zimmermann folgt die Wahrnehmbarkeit eines helleren Details in dunklerem Umfeld bei konstanter Adaptationsleuchtdichte der Gesetzmäßigkeit, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast proportional ist. Es wird gezeigt, daß dieser Zusammenhang eine Erweiterung des bekannten Gesetzes von Blondel und Rey darstellt.

Die Dissertation von K. F. Zimmermann[1] aus dem Jahr 1935 scheint in Kreisen der Vertreter der Physiologischen Optik sowie auch der Lichttechnik bisher zu wenig Beachtung gefunden zu haben.

Zimmermann ging aus von der Fragestellung nach der zweckmäßigen Bildwand-Beleuchtungsstärke bzw. -Leuchtdichte in Kinotheatern. Er ermittelte die zur Wahrnehmung eines foveal zu beobachtenden Testflecks erforderliche kritische Reizdauer als Funktion des variablen Kontrastes. Der Testfleck wurde dabei in positivem Kontrast zu seinem Umfeld gehalten, d. h er erschien heller als seine Umgebung. Eines der Hauptresultate dieser Untersuchungen war die Entdeckung, daß das Produkt aus Kontrast und kritischer Reizdauer bei gegebenen Adaptationsverhältnissen und festliegender Grundleuchtdichte konstant ist. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast direkt proportional ist. Der Kontrast ist dabei im üblichen Sinne definiert als das Verhältnis von Differenzleuchtdichte zu Umfeldleuchtdichte. Die Leuchtdichte werde mit B und die zur Wahrnehmung notwendige kritische Reizdauer mit t_w bezeichnet. Dann wird die von Zimmermann gefundene Gesetzmäßigkeit durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\Delta B}{B} t_w = \text{const.} \qquad (1)$$

Sie stimmt formal überein mit dem Gesetz von Blondel und Rey[2]:

$$\frac{E - E_0}{E} t_w = A_0, \quad \text{mit} \quad A_0 = 0{,}21 \text{ sec.} \qquad (2)$$

E ist die Beleuchtungsstärke in der Pupille des Beobachters, erzeugt durch eine in völlig dunkler Umgebung befindliche punktförmige Testlichtquelle. t_w ist, wie oben, die kritische Reizdauer. E_0 bezeichnet den Absolutschwellenwert. Ihm entspricht die kritische Reizdauer $t_w \to \infty$.

Bei Zimmermann war die kreisrunde Testfläche von 18 mm Durchmesser in 5,5 m Abstand vom Beobachter angeordnet. Sie erschien ihm daher unter dem Gesichts-

[1] K. F. Zimmermann, Lichttechnische Untersuchungen über Lichtbildprojektion, I. Dissert. T.-H. Karlsruhe 1935; II. Verlag Konrad Triltsch, Würzburg; III. Das Licht **6**, 78—80, 98—99, 115—118 u. 138—140 [1936].

[2] A. Blondel et J. Rey, Sur la perception des lumières brèves à la limite de leur postée, J. Physique théorique et appliquée **1**, 530—550 [1911].

zu erwarten ist. Es bleibt daher keine andere Deutungsmöglichkeit der Clarschen experimentellen Befunde als die, daß außer dem Einfluß der Differenz $P' - P$ auf das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen noch ein anderer Einfluß vorhanden ist, der jenem entgegenwirkt und den wir als die Energiedifferenz $W_0 - W_0'$ zwischen den in beiden Formen verschiedenartig gebundenen H-Atomen interpretierten. Einen solchen Einfluß hat Clar nie in Betracht gezogen, und diese Deutung wurde von uns daher irrtümlich Clar zugeschrieben.

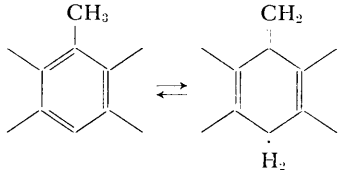
Bemerkung zu voranstehendem Nachtrag von E. Hückel und B. Krause

Von Eric Clar

Chemistry Department, University, Glasgow, Scotland

(Z. Naturforschg. **6a**, 515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Wir haben erstmalig das schon oft angenommene Gleichgewicht zwischen Methylacenen I und Methylendihydroacenen II experimentell bewiesen[1].



I II

Das Ergebnis steht beim Methylpentacen, das nur in der Methylen-Form beständig ist, im Widerspruch zu einer quantenmechanischen Voraussage von Sirkin und Diatkina[2], wonach sich das Gleichgewicht in der Acenreihe mit unendlicher Ringzahl einem Prozentsatz von 50% : 50% nähern soll. Wir haben daher die Betrachtungsweise nach Pauling[3], wie sie im vorangehenden in dankenswerter Weise von E. Hückel und B. Krause nach einer irrtümlichen Wiedergabe in ihrer Arbeit[4] richtig gestellt wird, vorgezogen. Hückel und Krause haben dagegen zur Erklärung des Ergebnisses eine Energiedifferenz in den Einfachbindungen $W_0 - W_0' = 0{,}11\ \gamma = 4{,}4$ kcal angenommen, die sich nicht voraussagen und berechnen ließ und die ebensogut ein umgekehrtes Vorzeichen haben könnte.

Es ist nicht die Angelegenheit des experimentierenden Chemikers, die relativen Vorzüge der Valence-Bond-Methode und der Molecular-Orbital-Methode zu diskutieren. Wir ziehen es daher vor, weitere Methylacene zu synthetisieren und die gefundenen Gleichgewichte mit den berechneten von Hückel und Krause zu vergleichen.

[1] E. Clar u. J. Wright, Nature [London] **163**, 921 [1949]; E. Clar, Chem. Ber. **82**, 508 [1949].

[2] I. K. Sirkin u. M. E. Diatkina, Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. Chim. **1946**, 153.

[3] L. Pauling, The Nature of Chemical Bond 1948, S. 137.

[4] E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. **6a**, 112 [1951].

Eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey

Von Joachim Katz

Aus dem Lichttechnischen Institut der T. H. Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **6b**, 515—516 [1951]; eingeg. am 20. Juni 1951)

Nach K. F. Zimmermann folgt die Wahrnehmbarkeit eines helleren Details in dunklerem Umfeld bei konstanter Adaptationsleuchtdichte der Gesetzmäßigkeit, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast proportional ist. Es wird gezeigt, daß dieser Zusammenhang eine Erweiterung des bekannten Gesetzes von Blondel und Rey darstellt.

Die Dissertation von K. F. Zimmermann[1] aus dem Jahr 1935 scheint in Kreisen der Vertreter der Physiologischen Optik sowie auch der Lichttechnik bisher zu wenig Beachtung gefunden zu haben.

Zimmermann ging aus von der Fragestellung nach der zweckmäßigen Bildwand-Beleuchtungsstärke bzw. -Leuchtdichte in Kinotheatern. Er ermittelte die zur Wahrnehmung eines foveal zu beobachtenden Testflecks erforderliche kritische Reizdauer als Funktion des variablen Kontrastes. Der Testfleck wurde dabei in positivem Kontrast zu seinem Umfeld gehalten, d. h er erschien heller als seine Umgebung. Eines der Hauptresultate dieser Untersuchungen war die Entdeckung, daß das Produkt aus Kontrast und kritischer Reizdauer bei gegebenen Adaptationsverhältnissen und festliegender Grundleuchtdichte konstant ist. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast direkt proportional ist. Der Kontrast ist dabei im üblichen Sinne definiert als das Verhältnis von Differenzleuchtdichte zu Umfeldleuchtdichte. Die Leuchtdichte werde mit B und die zur Wahrnehmung notwendige kritische Reizdauer mit t_w bezeichnet. Dann wird die von Zimmermann gefundene Gesetzmäßigkeit durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\Delta B}{B} t_w = \text{const.} \qquad (1)$$

Sie stimmt formal überein mit dem Gesetz von Blondel und Rey[2]:

$$\frac{E - E_0}{E} t_w = A_0, \quad \text{mit} \quad A_0 = 0{,}21 \text{ sec.} \qquad (2)$$

E ist die Beleuchtungsstärke in der Pupille des Beobachters, erzeugt durch eine in völlig dunkler Umgebung befindliche punktförmige Testlichtquelle. t_w ist, wie oben, die kritische Reizdauer. E_0 bezeichnet den Absolutschwellenwert. Ihm entspricht die kritische Reizdauer $t_w \to \infty$.

Bei Zimmermann war die kreisrunde Testfläche von 18 mm Durchmesser in 5,5 m Abstand vom Beobachter angeordnet. Sie erschien ihm daher unter dem Gesichts-

[1] K. F. Zimmermann, Lichttechnische Untersuchungen über Lichtbildprojektion, I. Dissert. T.-H. Karlsruhe 1935; II. Verlag Konrad Triltsch, Würzburg; III. Das Licht **6**, 78—80, 98—99, 115—118 u. 138—140 [1936].

[2] A. Blondel et J. Rey, Sur la perception des lumières brèves à la limite de leur postée, J. Physique théorique et appliquée **1**, 530—550 [1911].

zu erwarten ist. Es bleibt daher keine andere Deutungsmöglichkeit der Clarschen experimentellen Befunde als die, daß außer dem Einfluß der Differenz $P' - P$ auf das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen noch ein anderer Einfluß vorhanden ist, der jenem entgegenwirkt und den wir als die Energiedifferenz $W_0 - W_0'$ zwischen den in beiden Formen verschiedenartig gebundenen H-Atomen interpretierten. Einen solchen Einfluß hat Clar nie in Betracht gezogen, und diese Deutung wurde von uns daher irrtümlich Clar zugeschrieben.

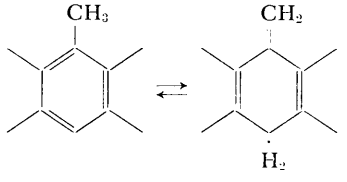
Bemerkung zu voranstehendem Nachtrag von E. Hückel und B. Krause

Von Eric Clar

Chemistry Department, University, Glasgow, Scotland

(Z. Naturforschg. **6a**, 515 [1951]; eingeg. am 14. Juli 1951)

Wir haben erstmalig das schon oft angenommene Gleichgewicht zwischen Methylacenen I und Methylendihydroacenen II experimentell bewiesen[1].



I II

Das Ergebnis steht beim Methylpentacen, das nur in der Methylen-Form beständig ist, im Widerspruch zu einer quantenmechanischen Voraussage von Sirkin und Diatkina[2], wonach sich das Gleichgewicht in der Acenreihe mit unendlicher Ringzahl einem Prozentsatz von 50% : 50% nähern soll. Wir haben daher die Betrachtungsweise nach Pauling[3], wie sie im vorangehenden in dankenswerter Weise von E. Hückel und B. Krause nach einer irrtümlichen Wiedergabe in ihrer Arbeit[4] richtig gestellt wird, vorgezogen. Hückel und Krause haben dagegen zur Erklärung des Ergebnisses eine Energiedifferenz in den Einfachbindungen $W_0 - W_0' = 0{,}11\ \gamma = 4{,}4$ kcal angenommen, die sich nicht voraussagen und berechnen ließ und die ebensogut ein umgekehrtes Vorzeichen haben könnte.

Es ist nicht die Angelegenheit des experimentierenden Chemikers, die relativen Vorzüge der Valence-Bond-Methode und der Molecular-Orbital-Methode zu diskutieren. Wir ziehen es daher vor, weitere Methylacene zu synthetisieren und die gefundenen Gleichgewichte mit den berechneten von Hückel und Krause zu vergleichen.

[1] E. Clar u. J. Wright, Nature [London] **163**, 921 [1949]; E. Clar, Chem. Ber. **82**, 508 [1949].

[2] I. K. Sirkin u. M. E. Diatkina, Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. Chim. **1946**, 153.

[3] L. Pauling, The Nature of Chemical Bond 1948, S. 137.

[4] E. Hückel u. B. Krause, Z. Naturforschg. **6a**, 112 [1951].

Eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey

Von Joachim Katz

Aus dem Lichttechnischen Institut der T. H. Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **6b**, 515—516 [1951]; eingeg. am 20. Juni 1951)

Nach K. F. Zimmermann folgt die Wahrnehmbarkeit eines helleren Details in dunklerem Umfeld bei konstanter Adaptationsleuchtdichte der Gesetzmäßigkeit, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast proportional ist. Es wird gezeigt, daß dieser Zusammenhang eine Erweiterung des bekannten Gesetzes von Blondel und Rey darstellt.

Die Dissertation von K. F. Zimmermann[1] aus dem Jahr 1935 scheint in Kreisen der Vertreter der Physiologischen Optik sowie auch der Lichttechnik bisher zu wenig Beachtung gefunden zu haben.

Zimmermann ging aus von der Fragestellung nach der zweckmäßigen Bildwand-Beleuchtungsstärke bzw. -Leuchtdichte in Kinotheatern. Er ermittelte die zur Wahrnehmung eines foveal zu beobachtenden Testflecks erforderliche kritische Reizdauer als Funktion des variablen Kontrastes. Der Testfleck wurde dabei in positivem Kontrast zu seinem Umfeld gehalten, d. h er erschien heller als seine Umgebung. Eines der Hauptresultate dieser Untersuchungen war die Entdeckung, daß das Produkt aus Kontrast und kritischer Reizdauer bei gegebenen Adaptationsverhältnissen und festliegender Grundleuchtdichte konstant ist. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die kritische Reizgeschwindigkeit dem Kontrast direkt proportional ist. Der Kontrast ist dabei im üblichen Sinne definiert als das Verhältnis von Differenzleuchtdichte zu Umfeldleuchtdichte. Die Leuchtdichte werde mit B und die zur Wahrnehmung notwendige kritische Reizdauer mit t_w bezeichnet. Dann wird die von Zimmermann gefundene Gesetzmäßigkeit durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\Delta B}{B} t_w = \text{const.} \qquad (1)$$

Sie stimmt formal überein mit dem Gesetz von Blondel und Rey[2]:

$$\frac{E - E_0}{E} t_w = A_0, \quad \text{mit} \quad A_0 = 0{,}21 \text{ sec.} \qquad (2)$$

E ist die Beleuchtungsstärke in der Pupille des Beobachters, erzeugt durch eine in völlig dunkler Umgebung befindliche punktförmige Testlichtquelle. t_w ist, wie oben, die kritische Reizdauer. E_0 bezeichnet den Absolutschwellenwert. Ihm entspricht die kritische Reizdauer $t_w \to \infty$.

Bei Zimmermann war die kreisrunde Testfläche von 18 mm Durchmesser in 5,5 m Abstand vom Beobachter angeordnet. Sie erschien ihm daher unter dem Gesichts-

[1] K. F. Zimmermann, Lichttechnische Untersuchungen über Lichtbildprojektion, I. Dissert. T.-H. Karlsruhe 1935; II. Verlag Konrad Triltsch, Würzburg; III. Das Licht **6**, 78—80, 98—99, 115—118 u. 138—140 [1936].

[2] A. Blondel et J. Rey, Sur la perception des lumières brèves à la limite de leur postée, J. Physique théorique et appliquée **1**, 530—550 [1911].

winkel von 11′ 15″, der durch alle Versuchsreihen hindurch konstant war. Man kann also versuchsweise den Quotienten $\Delta B/B$ in Gl. (1) durch den der Gl. (2) entsprechenden Quotienten $\Delta E/E$ ersetzen. Die Zimmermannschen Messungen erstreckten sich über den Bereich 0,05 asb $\leqq B \leqq$ 154 asb Umfeldleuchtdichte, während die Versuche von Blondel und Rey bei vollkommener Dunkelheit ausgeführt wurden. Zimmermann erhält für den durch Gl. (1) dargestellten reziproken Wert der Sehleistung bei 5 asb Umfeldleuchtdichte (unabhängig von der Umfeldgröße) 0,0052 sec. Aus seinen Meßergebnissen berechnet sich der 0,05 asb zuzuordnende Wert zu 0,1044 sec. Die mit zunehmender Dunkeladaptation fortschreitende Annäherung an den von Blondel und Rey bei völliger Dunkeladaptation gefundenen Wert von 0,21 sec ist ersichtlich. Damit ist gezeigt, daß das Zimmermannsche Resultat, das durch Gl. (1) formuliert wird, eine Erweiterung des Gesetzes von Blondel und Rey darstellt. Es erscheint lohnend, die Zimmermannschen Messungen weiter in das Gebiet abnehmender Leuchtdichten auszudehnen, um die Anschlußwerte an das Ergebnis von Blondel und Rey zu bekommen und dadurch den hier aufgezeigten Zusammenhang auch experimentell in vollem Umfang zu bestätigen. Hierbei ist es wünschenswert, die Untersuchungen bei verschiedenen Gesichtswinkeln des Testobjekts innerhalb des Bereichs von 11′ 15″ bis zur Punktförmigkeit durchzuführen, um die oben vermutete Ersetzbarkeit von $\Delta B/B$ durch $\Delta E/E$ zu demonstrieren.

BESPRECHUNGEN

Space-Time Structure. Von Erwin Schrödinger. University Press, Cambridge 1950. 119 S.; Preis 12 s, 6 d.

Obgleich über den Gegenstand eine ausgedehnte Literatur besteht, kann man dieses Buch als ein neues Buch bezeichnen. Es bringt eine systematische Analyse der der allgemeinen Relativitätstheorie unterliegenden Geometrie des Raum-Zeit-Kontinuums. Dem Inhalt entsprechend, ist der Stoff nach mathematischen Gesichtspunkten gegliedert. Die drei Hauptabschnitte sind: Unzusammenhängende Mannigfaltigkeiten; Affin zusammenhängende Mannigfaltigkeiten; Metrisch zusammenhängende Mannigfaltigkeiten. Trotz des geringen Umfanges sind die mathematischen Teile das Musterbeispiel einer sorgfältigen Analyse. Eine Menge von Punkten und Details werden angeführt, die sonst in der Literatur unklar bleiben. Dies gilt besonders für das Kapitel über den Unterschied zwischen den Erhaltungssätzen in der allgemeinen Relativitätstheorie und in der elementaren Theorie. Während der größte Teil des Buches nur die Grundlage für die Einsteinsche Theorie von 1915 bereitet, bringt das letzte Kapitel die neue Einsteinsche Theorie. Dieses Kapitel steht in sonderbarem Kontrast zu der abgerundeten und logisch geschlossenen Form des vorhergehenden. Die im Zusammenhang mit dieser Theorie aufgeworfenen Fragen bleiben alle unbeantwortet. Es wird wohl noch einige Zeit vergehen müssen, bevor es möglich sein wird, die wirklich letzten Kapitel für dieses fundamentale Buch zu schreiben.

Walther E. Thirring, Göttingen.

Corrosion Guide. Von Erich Rabald. Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brüssel 1951. 629 S. mit 15 Abb.; Preis geb. s. 90.—.

E. Rabald, zuerst bekannt geworden durch sein Buch „Werkstoffe und Korrosion“ (1931), hat seine großen Erfahrungen auf diesem Gebiet in einem neuen umfassenden Werk zusammengestellt. Die Richtung, die er in seinem ersten Buch einschlug, hat er dabei bis zur letzten Konsequenz fortgeführt: Standen schon in diesem die allgemeinen Zusammenhänge zugunsten einer möglichst lückenlosen Aufführung der einzelnen Korrosionsbeständigkeiten im Hintergrund, so ist sein „Corrosion Guide“ praktisch eine einzige große Tabelle.

Ein einleitender Teil des Buches befaßt sich kurz mit den Grundlagen und der Messung der Korrosion. Der diesem folgende Hauptteil bringt zunächst die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der behandelten Werkstoffe und schildert dann in tabellarischer Form mit Stichworten und Kurzzeichen die Einwirkung von etwa 250 Chemikalien und sonstigen Mitteln auf 23 metallische und 17 nichtmetallische Werkstoffe. Die Angaben sind zwar sehr knapp, aber doch so gehalten, daß man für einen bestimmten Fall erkennen kann, welche Werkstoffe geeignet sind, welche möglicherweise brauchbar sind und welche überhaupt nicht in Frage kommen. Ein bibliographischer Schlußteil bringt die Titel von etwa 50 Büchern und 200 Zeitschriften, die wichtige Angaben über die Korrosion enthalten. Unmittelbare Schrifttumsbelege für die einzelnen Angaben des Hauptteils fehlen hingegen. Schätzungsweise sind mehr als 10000 Einzelveröffentlichungen berücksichtigt.

Bei dem außerordentlich großen Umfang der Korrosionsliteratur ist es erstaunlich, daß sich kaum Fehler in das Buch eingeschlichen haben. Mir fiel nur die oft zu findende, aber doch falsche Angabe auf, daß reines Eisen an der Atmosphäre rostbeständiger sein soll als normaler Stahl und daß die oberen Grenzen der Zugfestigkeit des Stahls und des Messings zu niedrig angegeben sind. Man vermißt auch eine eingehendere Behandlung der wichtigen Werkmetalle Chrom und Zink einerseits und der Korrosion durch Baustoffe andererseits. Diese kleinen Mängel sind aber belanglos neben den Vorzügen des Buches, das zweifellos vielen Interessenten, im besondern Chemie-Ingenieuren, in der ganzen Welt ein wichtiger Ratgeber sein wird.

G. Schikorr, Stuttgart.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Fermi-Statistik für Systeme mit Wechselwirkung

Von H. Koppe

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 6a, 517—519 [1951]; eingegangen am 30. Juli 1951)

Berechnung der spezifischen Wärme von Fermi-Gesamtheiten mit Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen. Unter bestimmten Voraussetzungen über die Wechselwirkung erhält man das gleiche Resultat wie für freie Teilchen, nur mit einer abgeänderten Dichte der Energie-Eigenwerte.

1.

Es sollen Systeme betrachtet werden, bei denen die Gesamtenergie gegeben ist durch

$$E = \sum_k f(k)\, \varepsilon(k) + \sum_{k,k'} r(k,k')\, f(k)\, f(k')\,, \qquad (1)$$

wobei k, k' Wellenzahlen sind, und $f(k) = 0$ oder 1 je nachdem der Zustand k besetzt ist. Da die Gesamtzahl der Teilchen konstant sein muß, gilt die Normierungsbedingung

$$N = \sum_k f(k)\,. \qquad (2)$$

Beziehungen dieser Art erhält man, wenn man die Austauschwechselwirkung der Elektronen, oder nach Fröhlich die Wechselwirkung über das Schallquantenfeld des Gitters berücksichtigt. Es interessiert, wie dadurch die Verteilungsfunktion und besonders die spezifische Wärme beeinflußt wird.

Wir nehmen an, daß $\varepsilon(k) = \varepsilon(|k|)$ und betrachten kugelsymmetrische Verteilungsfunktionen. Man kann dann in (1) und (2) über die Winkel integrieren, und erhält

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon + \int_0^\infty \int_0^\infty R(\varepsilon,\varepsilon')\, f(\varepsilon')\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon')\, D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon'\, \mathrm{d}\varepsilon\,, \qquad (1')$$

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon\,. \qquad (2')$$

Man kann jetzt $f(\varepsilon)$ als mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ ansehen, und es gilt

$$0 \leq f(\varepsilon) \leq 1\,. \qquad (3)$$

Es kann vorausgesetzt werden, daß R in den beiden Variablen symmetrisch ist. Für endliche Temperatur wird f außer von ε noch von T abhängen. Die richtige Verteilung findet man, indem man

$$F = E - TS = E + T\int_0^\infty \{f \log f + (1-f)\log(1-f)\}\, D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon$$

als Funktional von $f(\varepsilon, T)$ zu einem Minimum macht. (Wir benutzen solche Einheiten für T, daß die Boltzmannsche Konstante k gleich 1 wird.) Das gibt unter Einführung eines Multiplikators ζ für die Bedingung (2′):

$$\eta = \varepsilon + 2\int_0^\infty R(\varepsilon,\varepsilon')\, f(\varepsilon')\, D(\varepsilon')\, \mathrm{d}\varepsilon' = \zeta + T\log\frac{f}{1-f}\,. \qquad (4)$$

Das ist eine Integralgleichung für f, die im allgemeinen zu kompliziert ist, um einer unmittelbaren Lösung zugänglich zu sein. Man wird deshalb zur Berechnung für f das Ritzsche Verfahren heranziehen müssen. Wir wollen hier einige Beziehungen ableiten, die man ohne spezielle Näherungsannahmen erhalten kann.

2.

Wir lösen zunächst einmal (4) nach f auf, und erhalten

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\eta-\zeta}{T}} + 1}\,. \qquad (5)$$

Für $R = 0$ ist das die bekannte Formel für die Fermi-Verteilung. Für $R \neq 0$ nützt (5) an sich wenig, da ja η ein kompliziertes Funktional von $f(\varepsilon, T)$ ist. Wir nehmen nun für das Folgende an, $f(\varepsilon,T)$ sei tatsächlich berechnet worden. Dann kann $\eta(\varepsilon, T)$ als gegebene Funktion von ε und T betrachtet werden. Aus (5) ergibt sich dann, daß η die Bedeutung einer scheinbaren Energie hat, während jetzt ε nur noch ein Parameter zur Numerierung der Quantenzustände ist. Man muß damit aber etwas vorsichtig sein, da beim Übergang von (1) zu (4) ein Faktor 2 hereingekommen ist. Die Gesamtenergie ist also nicht die Summe aller η.

Man kann dann zunächst einmal $f(\varepsilon, 0)$ erhalten, also die Funktion, die (1′) unter den Nebenbedingungen (2′) und (3) zum Minimum macht. Aus den bekannten Eigenschaften der Fermi-Verteilung (5) folgen dann die Bedingungen

$$\begin{aligned} f(\varepsilon, 0) &= 1 \quad \text{und} \quad \eta(\varepsilon) - \zeta < 0\,, \\ f(\varepsilon, 0) &= 0 \quad \text{und} \quad \eta(\varepsilon) - \zeta > 0\,. \end{aligned} \tag{6}$$

$f(\varepsilon, 0)$ ist also eine unstetige Funktion, die aus einem oder mehreren Rechtecken zusammengesetzt ist, deren Begrenzung man aus (6) und (2′) durch Probieren finden muß. (Es kann möglich sein, daß es stetige Übergänge gibt, für diese Strecken auf der ε-Achse muß die Funktionalgleichung $\eta[f] - \zeta = 0$ gelten.)

3.

Wir wollen jetzt eine Aussage über die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen gewinnen. Dazu sind einige weitere Bedingungen bezüglich η erforderlich: Erstens nehmen wir an, daß $\eta(\varepsilon, T)$ als Funktion von T in eine Potenzreihe entwickelt werden kann:

$$\eta(\varepsilon, T) = \eta_0(\varepsilon) + \eta_1(\varepsilon)\, T + \eta_2(\varepsilon)\, T^2 + \ldots . \tag{7}$$

[Dabei ist $\eta_0(\varepsilon)$ nach Abschnitt 2 tatsächlich bekannt.] Zweitens soll η für alle ε eine differenzierbare Funktion sein. Die erste der beiden Voraussetzungen trifft wohl allgemein zu. Die zweite braucht zum mindesten für $T = 0$ nicht zuzutreffen, wie das Beispiel der Austauschwechselwirkung zeigt.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme wählen wir einen etwas unkonventionellen Weg, indem wir von der Beziehung

$$\frac{C_v}{T} = \frac{\partial S}{\partial T}$$

ausgehen. Das macht die Rechnungen viel einfacher. Der Grund scheint darin zu liegen, daß für $T \to 0$ die Entropie ebenfalls nach Null geht, während man bei dem üblichen Weg über die Energie die spezifische Wärme als sehr kleine Änderung einer Größe erhält, die selbst endlich bleibt und die daher ziemlich genau berechnet werden muß. Da S nur über $f(\varepsilon, T)$ von T abhängt, erhält man

$$\begin{aligned} \frac{C_v}{T} &= -\int_0^\infty \log \frac{f}{1-f}\, \frac{\partial f}{\partial T}\, D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon \\ &= -\int_0^\infty \frac{\eta - \zeta}{T} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\eta - \zeta}{T} \right\} n\left(\frac{\eta - \zeta}{T} \right) D(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Dabei ist

$$n(x) = \frac{1}{(1 + e^x)(1 + e^{-x})}\,.$$

Führen wir die Differentationen nach T unter dem Integral aus, so erhalten wir zwei Integrale, die wir getrennt berechnen wollen:

$$A = \int_0^\infty \left(\frac{\zeta - \eta}{T} \right)^2 n\left(\frac{\eta - \zeta}{T} \right) D(\varepsilon)\, \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{T}\,,$$

$$B = -\int_0^\infty \frac{\eta - \zeta}{T}\, n\left(\frac{\eta - \zeta}{T} \right) \frac{\partial(\eta - \zeta)}{\partial T}\, D(\varepsilon)\, \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{T}\,.$$

In A führen wir $(\eta - \zeta)/T = y$ als neue Integrationsveränderliche ein, und nehmen, wie das bei sehr tiefen Temperaturen immer erlaubt ist, $-\infty$ als untere Grenze des Integrals. Wir haben dann

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2\, n(y) \left[\frac{D(\varepsilon)}{\partial\eta/\partial\varepsilon} \right] \mathrm{d}y\,. \tag{9}$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer kann als Funktion von y und T aufgefaßt werden.

Das Integral kann nach den bekannten Verfahren behandelt werden, und man erhält:

$$A = \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{D(\varepsilon)}{\partial\eta/\partial\varepsilon} \right]_{\eta = \zeta} + o(T)\,. \tag{10}$$

Hier wäre zunächst noch darauf zu achten, daß der Wert von η, für den die Klammer zu nehmen ist, von T abhängt. Aber gemäß der oben über η gemachten Voraussetzungen unterscheidet sich der so erhaltene Wert nur um Glieder $o(T)$ von dem für $T = 0$ berechneten, so daß die Gl. (10) richtig bleibt, wenn man den Ausdruck in der Klammer für die Sprungstelle der Verteilung bei $T = 0$ auswertet. Nach demselben Verfahren kann man auch das Integral B umformen, und man erkennt dann leicht, daß es $o(T)$ ist.

Im ganzen ergibt sich dann für die spezifische Wärme (wenn wir die Boltzmann-Konstante wieder mitschreiben)

$$C_v = \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{D(\varepsilon)}{\partial\eta\, \partial\varepsilon} \right]_{\zeta_0} k^2\, T + o(T^2)\,. \tag{11}$$

Wir hatten η als scheinbare Energie eines Teilchens betrachtet; in dem gleichen Sinne ist dann der Ausdruck in der Klammer die scheinbare Dichte der

Eigenwerte pro Energieintervall. Wie oben in (5) bleiben also die Beziehungen der Fermi-Statistik ohne Wechselwirkung formal erhalten. Wenn die Verteilung für $T = 0$ aus mehreren getrennten Stücken besteht, dann setzt sich die spezifische Wärme in der Näherung der Gl. (11) additiv aus den Beiträgen der einzelnen „Oberflächen" [die ja alle Lösungen derselben Gleichung $\eta(\varepsilon, 0) = \zeta$ sind] zusammen. Für die Ableitung $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\varepsilon$ ist dann immer der absolute Betrag einzusetzen.

Zum Formalismus linearer Feldtheorien II

Von Helmut Steinwedel

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6a**, 519—522 [1951]; eingegangen am 4. Juni 1951)

Für die in einer vorangehenden Arbeit untersuchten verallgemeinerten Feldgleichungen werden die zugehörigen Lagrange-Funktionen sowie die Vertauschungsrelationen angegeben. Während die Quantisierung von Bose-Feldern keine Schwierigkeiten bietet, ist die Quantisierung von Fermi-Feldern im Rahmen des vorliegenden Formalismus nicht möglich.

In einer vorangehenden Arbeit[1] wurden die von Bopp und Feynman entwickelten linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik näher untersucht. Es wurde unter anderem gezeigt, daß die Methoden von Bopp[2] und Feynman[3] prinzipiell auf beliebige Feldtypen anwendbar sind; ferner ergab sich ein enger Zusammenhang mit der von Pauli und Villars[4] beschriebenen Methode der Regularisation. Üblicherweise werden nun die Feldgleichungen durch Variation aus einer Lagrange-Funktion hergeleitet; dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man aus der Lagrange-Funktion in einfacher Weise die kanonisch konjugierten Feldgrößen erhält, die man zur Aufstellung der Vertauschungsrelationen bei der Quantisierung benötigt[5]. In der vorliegenden Arbeit soll daher gezeigt werden, daß die Aufstellung der Lagrange-Funktion und damit die Quantisierung für die in I untersuchten Feldtheorien sich zwanglos in den dort entwickelten Formalismus einfügt, soweit es sich um Bose-Felder handelt.

A) Die Lagrange-Funktion[6]

Zur Demonstration der Methode beschränken wir uns zunächst auf den einfachen Fall eines skalaren geladenen (komplexen) Feldes mit den Feldfunktionen φ, φ^*, dessen Quanten die Ruhmasse $m = \hbar \sqrt{\eta}/c$ haben mögen. Die übliche Lagrange-Funktion lautet, wenn j (bzw. j^*) die (räumlich verteilten) Quellen des Feldes sind[7]

$$L(\eta) = -c^2 \left\{ \frac{\partial \varphi^*}{\partial x_\nu} \frac{\partial \varphi}{\partial x^\nu} + \eta \varphi^* \varphi \right\} - 4\pi c^2 \left\{ \varphi^* j + \varphi j^* \right\}. \tag{1}$$

Daraus ergeben sich aus $\delta \int L \, \mathrm{d}\tau = 0$ in üblicher Weise die Feldgleichungen

$$\begin{aligned} \Box \varphi - \eta \varphi &= -4\pi j, \\ \Box \varphi^* - \eta \varphi^* &= -4\pi j^*. \end{aligned} \tag{2}$$

Dabei ist zu beachten, daß $j(x)$ eine vorgegebene Raum-Zeit-Funktion ist und die Lösungen φ und φ^* von (2) außer von $j(x)$ natürlich auch von η abhängen.

Die *Feldgleichungen der verallgemeinerten Theorie lauten* nach I (10), (11) und (14) anstatt (2)

$$D(\Box)\, \psi(x) = -4\pi j(x) \quad (= (\Box - \eta)\, \varphi(x, \eta)), \tag{3}$$

wobei nach I (13), (22), (Z. 6)

$$\psi(x) = \int_0^\infty \varphi(x, \eta)\, \varrho(\eta)\, \mathrm{d}\eta \tag{4}$$

ist. Die Auflösung von (2) lautet

[1] H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 123 [1951], im folgenden mit I zitiert.

[2] F. Bopp, Ann. Physik **42**, 573 [1943].

[3] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

[4] W. Pauli u. F. Villars, Rev. mod. Physics **21**, 434 [1949].

[5] Vgl. dazu z. B. G. Wentzel, Quantentheorie der Wellenfelder, Verlag F. Deuticke, Wien 1943.

[6] Die Notation der vorliegenden Arbeit schließt sich ebenfalls an I an: Die vierdimensionalen Koordinaten sind $x_1 = x^1$, $x_2 = x^2$, $x_3 = x^3$, $x_4 = -x^4$ (= Zeit mal Lichtgeschwindigkeit); über doppelte Indizes ist in üblicher Weise zu summieren, ferner ist $\mathrm{d}\tau$ das (vierdimensionale) Volumenelement und $\mathrm{d}\sigma_\nu$ das (dreidimensionale) Oberflächenelement.

[7] Vgl. Wentzel[5].

Eigenwerte pro Energieintervall. Wie oben in (5) bleiben also die Beziehungen der Fermi-Statistik ohne Wechselwirkung formal erhalten. Wenn die Verteilung für $T = 0$ aus mehreren getrennten Stücken besteht, dann setzt sich die spezifische Wärme in der Näherung der Gl. (11) additiv aus den Beiträgen der einzelnen „Oberflächen" [die ja alle Lösungen derselben Gleichung $\eta(\varepsilon, 0) = \zeta$ sind] zusammen. Für die Ableitung $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\varepsilon$ ist dann immer der absolute Betrag einzusetzen.

Zum Formalismus linearer Feldtheorien II

Von Helmut Steinwedel

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 519—522 [1951]; eingegangen am 4. Juni 1951)

Für die in einer vorangehenden Arbeit untersuchten verallgemeinerten Feldgleichungen werden die zugehörigen Lagrange-Funktionen sowie die Vertauschungsrelationen angegeben. Während die Quantisierung von Bose-Feldern keine Schwierigkeiten bietet, ist die Quantisierung von Fermi-Feldern im Rahmen des vorliegenden Formalismus nicht möglich.

In einer vorangehenden Arbeit[1] wurden die von Bopp und Feynman entwickelten linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik näher untersucht. Es wurde unter anderem gezeigt, daß die Methoden von Bopp[2] und Feynman[3] prinzipiell auf beliebige Feldtypen anwendbar sind; ferner ergab sich ein enger Zusammenhang mit der von Pauli und Villars[4] beschriebenen Methode der Regularisation. Üblicherweise werden nun die Feldgleichungen durch Variation aus einer Lagrange-Funktion hergeleitet; dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man aus der Lagrange-Funktion in einfacher Weise die kanonisch konjugierten Feldgrößen erhält, die man zur Aufstellung der Vertauschungsrelationen bei der Quantisierung benötigt[5]. In der vorliegenden Arbeit soll daher gezeigt werden, daß die Aufstellung der Lagrange-Funktion und damit die Quantisierung für die in I untersuchten Feldtheorien sich zwanglos in den dort entwickelten Formalismus einfügt, soweit es sich um Bose-Felder handelt.

A) Die Lagrange-Funktion[6]

Zur Demonstration der Methode beschränken wir uns zunächst auf den einfachen Fall eines skalaren geladenen (komplexen) Feldes mit den Feldfunktionen φ, φ^*, dessen Quanten die Ruhmasse $m = \hbar \sqrt{\eta}/c$ haben mögen. Die übliche Lagrange-Funktion lautet, wenn j (bzw. j^*) die (räumlich verteilten) Quellen des Feldes sind[7]

$$L(\eta) = -c^2 \left\{ \frac{\partial \varphi^*}{\partial x_\nu} \frac{\partial \varphi}{\partial x^\nu} + \eta \varphi^* \varphi \right\} - 4\pi c^2 \{\varphi^* j + \varphi j^*\} . \tag{1}$$

Daraus ergeben sich aus $\delta \int L \,\mathrm{d}\tau = 0$ in üblicher Weise die Feldgleichungen

$$\begin{aligned} \Box \varphi - \eta \varphi &= -4\pi j , \\ \Box \varphi^* - \eta \varphi^* &= -4\pi j^* . \end{aligned} \tag{2}$$

Dabei ist zu beachten, daß $j(x)$ eine vorgegebene Raum-Zeit-Funktion ist und die Lösungen φ und φ^* von (2) außer von $j(x)$ natürlich auch von η abhängen.

Die *Feldgleichungen der verallgemeinerten Theorie lauten* nach I (10), (11) und (14) anstatt (2)

$$D(\Box)\, \psi(x) = -4\pi j(x) \quad (= (\Box - \eta)\, \varphi(x, \eta)), \tag{3}$$

wobei nach I (13), (22), (Z. 6)

$$\psi(x) = \int_0^\infty \varphi(x, \eta)\, \varrho(\eta)\, \mathrm{d}\eta \tag{4}$$

ist. Die Auflösung von (2) lautet

[1] H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6 a**, 123 [1951], im folgenden mit I zitiert.

[2] F. Bopp, Ann. Physik **42**, 573 [1943].

[3] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

[4] W. Pauli u. F. Villars, Rev. mod. Physics **21**, 434 [1949].

[5] Vgl. dazu z. B. G. Wentzel, Quantentheorie der Wellenfelder, Verlag F. Deuticke, Wien 1943.

[6] Die Notation der vorliegenden Arbeit schließt sich ebenfalls an I an: Die vierdimensionalen Koordinaten sind $x_1 = x^1$, $x_2 = x^2$, $x_3 = x^3$, $x_4 = -x^4$ (= Zeit mal Lichtgeschwindigkeit); über doppelte Indizes ist in üblicher Weise zu summieren, ferner ist $\mathrm{d}\tau$ das (vierdimensionale) Volumenelement und $\mathrm{d}\sigma_\nu$ das (dreidimensionale) Oberflächenelement.

[7] Vgl. Wentzel[5].

$$\varphi(x,\eta) = -4\pi\{\Box - \eta\}^{-1} j(x), \tag{5}$$

wo $\{\Box - \eta\}^{-1}$ der inverse Operator zu $(\Box - \eta)$ ist[8]. Daraus ergibt sich nach (4)

$$\psi(x) = -4\pi\int_0^\infty d\eta\, \varrho(\eta)\{\Box - \eta\}^{-1} j(x) \tag{6}$$

und somit aus (3) und (6)

$$\{D(\Box)\}^{-1} = \int_0^\infty d\eta\, \varrho(\eta)\{\Box - \eta\}^{-1} \tag{7}$$

in Übereinstimmung mit I (20).

Im Anschluß an (4) und (7) liegt es nahe, für die *Lagrange-Funktion* $\mathfrak{L}$ *der verallgemeinerten Theorie* folgenden Ansatz zu machen:

$$\mathfrak{L} = \int_0^\infty L(\eta)\,\varrho(\eta)\,d\eta; \tag{8}$$

denn wegen

$$-\frac{\partial\varphi^*}{\partial x_\nu}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu} = \varphi^*\Box\varphi - \frac{\partial}{\partial x_\nu}\left(\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu}\right) \tag{9}$$

ergibt sich aus (1) und (8)

$$\int \mathfrak{L}\, d\tau = c^2\int_0^\infty d\eta\,\varrho(\eta) \cdot\left\{\int \varphi^*(\Box\varphi - \eta\varphi + 4\pi j)\, d\tau - \oint \varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu}\, d\sigma^\nu\right\} \tag{10}$$

Bei der Variation verschwindet das Oberflächenintegral, und es wird nach (2), (3) und (4)

$$\delta\int \mathfrak{L}\, d\tau = c^2\int \delta\psi^*\{D(\Box)\psi + 4\pi j\}\, d\tau = 0. \tag{11}$$

Umgekehrt folgt also aus der verallgemeinerten Lagrange-Funktion (8) zusammen mit (1) und (4) die Feldgleichung (3) mit (7).

Aus (3) und (9) gewinnt man in einfacher Weise den Ausdruck für den Viererstrom der verallgemeinerten Theorie. Es ist nämlich nach (9):

$$\varphi^*(\Box - \eta)\varphi - \varphi(\Box - \eta)\varphi^* = \frac{\partial}{\partial x_\nu}\left\{\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\varphi^*}{\partial x^\nu}\varphi\right\} \tag{12}$$

und nach (3)

$$\varphi^* D(\Box)\psi - \varphi D(\Box)\psi^* = \frac{\partial}{\partial x_\nu}\left\{\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\varphi^*}{\partial x^\nu}\varphi\right\}. \tag{13}$$

[8] Der inverse Operator ist natürlich nicht eindeutig definiert, da auch die homogene Gleichung $(\Box - \eta)\varphi = 0$ Lösungen besitzt. Dies ist jedoch für das Weitere belanglos, da dann auch die homogene Gleichung $D(\Box)\psi = 0$ nach (4) eine φ entsprechende Lösung hat.

Daraus ergibt sich wegen (3)[9]

$$\psi^* D(\Box)\psi - \psi D(\Box)\psi^* = \frac{\partial}{\partial x_\nu} S_\nu \tag{14}$$

mit

$$S_\nu = \int_0^\infty d\eta\,\varrho(\eta)\left\{\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\varphi^*}{\partial x^\nu}\varphi\right\}. \tag{15}$$

Genügen ψ (bzw. ψ^*) der homogenen Feldgleichung $D(\Box)\psi = 0$, so verschwindet die linke Seite von (14) und — $i e S_\nu = s_\nu$ ist der Viererstrom, der der üblichen Kontinuitätsgleichung $(\partial/\partial x_\nu)\, s_\nu = 0$ genügt. Die Vorschrift (15) garantiert somit die Eichinvarianz der Theorie, während z. B. der Ausdruck

$$\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\psi^*}{\partial x^\nu}\psi$$

sicherlich keiner Kontinuitätsgleichung genügt[10].

Die Analoga $\bar{f}$, f und $f^{(1)}$ zu den von Schwinger[11] eingeführten invarianten Funktionen $\bar{\Delta}$, Δ und $\Delta^{(1)}$ lassen sich nach (3) und (4) sofort angeben. Nach (3) ist[12]

$$\begin{aligned} D(\Box)\bar{f}(x) &= (\Box - \eta)\,\bar{\Delta}(x,\eta) = -\delta(x) \\ &\quad (= \delta(x_1)\,\delta(x_2)\,\delta(x_3)\,\delta(x_4)), \\ D(\Box) f(x) &= (\Box - \eta)\,\Delta(x,\eta) = 0, \\ D(\Box) f^{(1)}(x) &= (\Box - \eta)\,\Delta^{(1)}(x,\eta) = 0 \end{aligned} \tag{16}$$

und nach (4)

$$\begin{aligned} \bar{f}(x) &= \int_0^\infty d\eta\,\varrho(\eta)\,\bar{\Delta}(x,\eta), \\ f(x) &= \int_0^\infty d\eta\,\varrho(\eta)\,\Delta(x,\eta), \\ f^{(1)}(x) &= \int_0^\infty d\eta\,\varrho(\eta)\,\Delta^{(1)}(x,\eta). \end{aligned} \tag{17}$$

[9] Vgl. dazu auch I (Z. 1), (Z. 10).

[10] Mit einem derartigen Stromausdruck (bzw. einem äquivalenten für Spinorfelder) berechnete Resultate können daher auch nicht eichinvariant sein, vgl. z. B. R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949], oder W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **5a**, 251 [1950]. Auf die fehlende Eichinvarianz der Heisenbergschen Theorie hat R. Jost, (vgl. M. Fierz, Helv. physica Acta **23**, 731 [1950]) hingewiesen.

[11] J. Schwinger, Physic. Rev. **75**, 651 [1949] Appendix.

[12] Die Funktion $\bar{f}(x)$ wurde in I mit $f(\Gamma)$ bezeichnet.

B) Quantisierung[13]

Der Kürze halber beschränken wir uns in diesem Abschnitt auf ein reelles Feld. Zunächst führen wir das kanonisch konjugierte Feld ein gemäß[14]

$$\pi(x,\eta) = \frac{\partial L(\eta)\,\varrho(\eta)}{\partial \dot{q}(x,\eta)} = \dot{q}(x,\eta)\,\varrho(\eta)\,. \tag{18}$$

Dann lauten die Vertauschungsrelationen bei trivialer Verallgemeinerung des gewohnten

$$[\pi(\mathfrak{r},\eta),\quad q(\mathfrak{r}',\eta')] = \frac{\hbar}{i}\,\delta(\eta-\eta')\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') \tag{19}$$

oder nach (18)

$$[\dot{q}(\mathfrak{r},\eta),\quad q(\mathfrak{r}',\eta')] = \frac{\hbar}{i}\,\frac{\delta(\eta-\eta')}{\varrho(\eta)}\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\,. \tag{20}$$

Daraus erhalten wir durch Multiplikation mit $\varrho(\eta)\,\varrho(\eta')$ und Integration über η und η' unter Berücksichtigung von (4)

$$[\dot{\varphi}(\mathfrak{r}),\quad \varphi(\mathfrak{r}')] = \frac{\hbar}{i}\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\int_0^\infty \varrho(\eta')\,\mathrm{d}\eta'\,. \tag{21}$$

Hier verschwindet die rechte Seite, wenn $\varrho(\eta)$ den Regularisierungsbedingungen I (32) genügt. Die kovarianten Vertauschungsrelationen ergeben sich sofort aus (20) und (4) nach dem Verfahren von Schwinger[15] zu

$$[\varphi(x),\varphi(x')] = \frac{i\hbar}{c}\,f(x-x')\,, \tag{22}$$

woraus wiederum (21) als Spezialfall folgt.

C) Die Funktion $\varrho(\eta)$

Die Funktion $\varrho(\eta)$ muß, wenn die Theorie divergenzenfrei sein soll, den Bedingungen

$$\int_0^\infty \eta^m\,\varrho(\eta)\,\mathrm{d}\eta = 0\,;\quad m = 0,1,2,\ldots,n \tag{23}$$

genügen, vgl. I (32). Dabei ist n mindestens so groß zu wählen, daß sämtliche Integrale der Störungsrechnung konvergieren; n hängt daher bis zu einem gewissen Grade noch von der im Einzelfall zu betrachtenden speziellen Theorie ab[16]. Da $\varrho(\eta)$ wegen (23) nicht positiv definit sein kann, wird auch die zur Lagrange-Funktion (8) gehörende Hamilton-Funktion[17]

$$H = \int_0^\infty \mathrm{d}\eta\,\varrho(\eta) \cdot \{\dot{q}^*\dot{q} + c^2\,(\mathrm{grad}\,q^*\,\mathrm{grad}\,q) + c^2\,\eta\,q^*\,q\} \tag{24}$$

nicht positiv definit. Dieser Nachteil wird aber dadurch irrelevant, daß man durch geeignete Wahl von $\varrho(\eta)$ dafür sorgen kann, daß in Emissionsprozessen keine Quanten negativer Energie emittiert werden[18]. Sollen nur freie Quanten mit der Ruhmasse $m = \mu\hbar/c$ auftreten, so muß

$$\varrho(\eta) = \delta(\eta-\mu^2) - \chi(\eta) \tag{25}$$

sein, wobei $\chi(\eta)$ eine stetige Funktion ist und wegen (23) den Bedingungen

$$\int_0^\infty \eta^l\,\chi(\eta)\,\mathrm{d}\eta = \mu^{2l}\quad (l = 1,2,\ldots,n)\,,$$
$$\int_0^\infty \chi(\eta)\,\mathrm{d}\eta = 1 \tag{26}$$

genügt. Der Anteil $\delta(\eta-\mu^2)$ von $\varrho(\eta)$ würde für sich allein die gewöhnliche Theorie liefern. Andererseits ist es für stetiges $\chi(\eta)$ evident[19], daß das sich aus $\chi(\eta)$ nach (4) ergebende Strahlungsfeld im Unendlichen stärker verschwindet als das Strahlungsfeld der bisherigen Theorie, so daß nur das letztere in größeren Entfernungen von den Quellen vorhanden ist. Soll dies auch für das statische Feld gelten, so muß

[13] Vgl. dazu auch A. Pais u. G. E. Uhlenbeck, Physic. Rev. **79**, 145 [1950], wo die Quantisierung für eine spezielle Klasse verallgemeinerter Feldgleichungen analog durchgeführt wurde.

[14] Ein Punkt bedeutet partielle Ableitung nach der Zeit.

[15] J. Schwinger, Physic. Rev. **74**, 1439 [1948].

[16] Für die Quantenelektrodynamik ist $n = 1$ ausreichend, vgl. Pauli und Villars[4].

[17] Vgl. dazu Wentzel[5]. Hier ist $j \equiv 0$ gesetzt.

[18] Vgl. dazu z.B. Feynman[3] oder H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950].

[19] Dies läßt sich wie folgt zeigen: Zur Berechnung der Feldfunktionen im quellenfreien Raum ergeben sich Integrale der Form

$$\int_0^{\omega^2} \frac{e^{-ir\sqrt{\omega^2-\eta}}}{\nu}\,\chi(\eta)\,\mathrm{d}\eta\,.$$

Setzen wir $\sqrt{\omega^2-\eta} = z$, so ist aber

$$\int_{z-\Delta z}^{z+\Delta z} z\,\frac{e^{-irz}}{r}\,\mathrm{d}z = \frac{i}{r}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\int_{z-\Delta z}^{z+\Delta z} e^{-irz}\,\mathrm{d}z$$
$$= -\frac{2}{r}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\,\frac{e^{ir\bar{z}}\sin(r\Delta z)}{r}$$

d.h. die Feldfunktionen verschwinden im Unendlichen sicher stärker als $1/r$, m.a.W. die in (24) auftretenden negativen Energien werden nicht ausgestrahlt. Ähnlich liegen die Dinge im statischen Fall, wenn man (27) berücksichtigt, da im statischen Fall die entsprechenden Felder wie $\exp(-r\sqrt{\eta})/r^2$ abfallen.

$$\chi(\eta) = 0 \quad \text{für} \quad \eta < \mu^2 \tag{27}$$

sein. Der Zusammenhang des hier beschriebenen Formalismus mit der von Pauli und Villars beschriebenen Regularisation mit kontinuierlichem Massenspektrum ist evident. Im Gegensatz zu den genannten Autoren soll jedoch in dem hier beschriebenen Formalismus die Regularisierung „real" aufgefaßt werden, d. h. der von Pauli und Villars nach Abseparation der Renormalisationsterme durchgeführte Grenzübergang $\chi(\eta) \to 0$ für $\eta < \infty$ ist *nicht* durchzuführen.

Wie jedoch Pauli[20] zeigte, begegnet die reale Regularisierung bei Fermi-Feldern ernsthaften Schwierigkeiten[21]. Da die Paulische Argumentation nicht allgemein bekannt zu sein scheint, soll sie im folgenden kurz skizziert werden.

D) Spinor-Felder

Für ein Spinor-Feld ist statt (1)[22]

$$L(\eta) = -\hbar c \varphi^+(\eta, x)\left\{\nabla + \frac{1}{\eta}\right\}\varphi(\eta, x) \tag{28}$$

zu setzen; die verallgemeinerte Lagrange-Funktion ist unter Berücksichtigung von (28) wie bisher durch (8) gegeben. Das kanonisch konjugierte Feld ergibt sich zu

$$\pi_\alpha = \frac{\partial L(\eta)\,\varrho(\eta)}{\partial \dot{\varphi}_\alpha(x, \eta)} = -\frac{\hbar}{i}\varphi^*_\alpha(x, \eta)\,\varrho(\eta)\,. \tag{29}$$

In den Vertauschungsrelationen sind die Kommutatoren durch Antikommutatoren zu ersetzen, so daß wir statt (19)

$$\{\pi_\alpha(\mathfrak{r}, \eta),\ \varphi_\beta(\mathfrak{r}', \eta')\} = -\frac{\hbar}{i}\delta_{\alpha\beta}\,\delta(\eta - \eta')\,\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') \tag{30}$$

erhalten. Daraus ergibt sich wegen (29)

$$\{\varphi^*_\alpha(\mathfrak{r}, \eta),\ \varphi_\beta(\mathfrak{r}', \eta')\} = \delta_{\alpha\beta}\frac{\delta(\eta - \eta')}{\varrho(\eta)}\,\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\,. \tag{31}$$

Wie oben erhalten wir für die analog zu (4) definierten verallgemeinerten Spinoren ψ

$$\{\psi^*_\alpha(\mathfrak{r}),\ \psi_\beta(\mathfrak{r}')\} = \delta_{\alpha\beta}\,\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\int_0^\infty \varrho(\eta')\,\mathrm{d}\eta'\,. \tag{32}$$

Wegen der Regularisierungsbedingungen (23) verschwindet jedoch die rechte Seite, so daß auch

$$\psi^*_\alpha(\mathfrak{r})\,\psi_\alpha(\mathfrak{r}) + \psi_\alpha(\mathfrak{r})\,\psi^*_\alpha(\mathfrak{r}) \equiv 0 \tag{33}$$

sein muß. Da jedoch $\psi_\alpha{}^*\psi_\alpha$ sowie $\psi_\alpha\psi_\alpha{}^*$ positiv definite Operatoren sind, folgt daraus das unsinnige Resultat, daß ψ und ψ^* identisch verschwinden müssen.

[20] W. Pauli, unveröffentlicht. Vgl. dazu auch Pais und Uhlenbeck[13].

[21] Für einen diesbezüglichen Hinweis bin ich Herrn Wildermuth, Göttingen, zu Dank verpflichtet.

[22] Vgl. Wentzel[5]. Es ist

$$\nabla = \gamma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma_\mu) = \delta^\nu_\mu;\ \varphi^+ = \varphi^*\gamma_4$$

ist der zu φ adjungierte, φ^* der zu φ hermitesch konjugierte Spinor.

Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse II*

Von Rolf Haase

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 522—540 [1951]; eingegangen am 15. Mai 1951)

Für den Gültigkeitsbereich der linearen phänomenologischen Ansätze lassen sich aus dem (erweiterten) Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen folgende Sätze ableiten, die Verallgemeinerungen der Überlegungen von Prigogine darstellen:

1. Es gibt bei offenen homogenen Systemen, in denen sich chemische Reaktionen abspielen, stationäre Nichtgleichgewichtszustände, die sich durch ein Minimum der Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände auszeichnen.

2. Nichtgleichgewichtszustände in geschlossenen polythermen Systemen, die durch ein Minimum der Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände ausgezeichnet sind, entsprechen stationären Zuständen.

3. Nichtgleichgewichtszustände in geschlossenen kontinuierlichen Systemen, die durch ein Minimum der lokalen Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände ausgezeichnet sind, entsprechen stationären Zuständen ohne Ablauf chemischer Reaktionen.

Präzisiert man diese Sätze durch Angabe der (physikalisch realisierbaren) Nebenbedingungen und schließt (zur Verallgemeinerung der Formulierung) chemische Reaktionen aus, so erhält

* Ergänzte Fassung eines Teils der Habilitationsschrift, Marburg 1950.

$$\chi(\eta) = 0 \quad \text{für} \quad \eta < \mu^2 \tag{27}$$

sein. Der Zusammenhang des hier beschriebenen Formalismus mit der von Pauli und Villars beschriebenen Regularisation mit kontinuierlichem Massenspektrum ist evident. Im Gegensatz zu den genannten Autoren soll jedoch in dem hier beschriebenen Formalismus die Regularisierung „real" aufgefaßt werden, d. h. der von Pauli und Villars nach Abseparation der Renormalisationsterme durchgeführte Grenzübergang $\chi(\eta) \to 0$ für $\eta < \infty$ ist *nicht* durchzuführen.

Wie jedoch Pauli[20] zeigte, begegnet die reale Regularisierung bei Fermi-Feldern ernsthaften Schwierigkeiten[21]. Da die Paulische Argumentation nicht allgemein bekannt zu sein scheint, soll sie im folgenden kurz skizziert werden.

D) Spinor-Felder

Für ein Spinor-Feld ist statt (1)[22]

$$L(\eta) = -\hbar c \varphi^+(\eta, x) \left\{\nabla + \frac{m}{\eta}\right\} \varphi(\eta, x) \tag{28}$$

zu setzen; die verallgemeinerte Lagrange-Funktion ist unter Berücksichtigung von (28) wie bisher durch (8) gegeben. Das kanonisch konjugierte Feld ergibt sich zu

$$\pi_\alpha = \frac{\partial L(\eta)\, \varrho(\eta)}{\partial \dot{\varphi}_\alpha(x, \eta)} = -\frac{\hbar}{i} \varphi^*_\alpha(x, \eta)\, \varrho(\eta)\,. \tag{29}$$

In den Vertauschungsrelationen sind die Kommutatoren durch Antikommutatoren zu ersetzen, so daß wir statt (19)

$$\{\pi_\alpha(\mathfrak{r}, \eta),\ \varphi_\beta(\mathfrak{r}', \eta')\} = -\frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}\, \delta(\eta - \eta')\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') \tag{30}$$

erhalten. Daraus ergibt sich wegen (29)

$$\{\varphi^*_\alpha(\mathfrak{r}, \eta),\ \varphi_\beta(\mathfrak{r}', \eta')\} = \delta_{\alpha\beta} \frac{\delta(\eta - \eta')}{\varrho(\eta)}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\,. \tag{31}$$

Wie oben erhalten wir für die analog zu (4) definierten verallgemeinerten Spinoren ψ

$$\{\psi^*_\alpha(\mathfrak{r}),\ \psi_\beta(\mathfrak{r}')\} = \delta_{\alpha\beta}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') \int_0^\infty \varrho(\eta')\, \mathrm{d}\eta'\,. \tag{32}$$

Wegen der Regularisierungsbedingungen (23) verschwindet jedoch die rechte Seite, so daß auch

$$\psi^*_\alpha(\mathfrak{r})\, \psi_\alpha(\mathfrak{r}) + \psi_\alpha(\mathfrak{r})\, \psi^*_\alpha(\mathfrak{r}) \equiv 0 \tag{33}$$

sein muß. Da jedoch $\psi_\alpha{}^* \psi_\alpha$ sowie $\psi_\alpha \psi_\alpha{}^*$ positiv definite Operatoren sind, folgt daraus das unsinnige Resultat, daß ψ und ψ^* identisch verschwinden müssen.

[20] W. Pauli, unveröffentlicht. Vgl. dazu auch Pais und Uhlenbeck[13].

[21] Für einen diesbezüglichen Hinweis bin ich Herrn Wildermuth, Göttingen, zu Dank verpflichtet.

[22] Vgl. Wentzel[5]. Es ist

$$\nabla = \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{2}(\gamma_\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma_\mu) = \delta^\nu_\mu\,; \quad \varphi^+ = \varphi^* \gamma_4$$

ist der zu φ adjungierte, φ^* der zu φ hermitesch konjugierte Spinor.

Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse II*

Von Rolf Haase

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 522—540 [1951]; eingegangen am 15. Mai 1951)

Für den Gültigkeitsbereich der linearen phänomenologischen Ansätze lassen sich aus dem (erweiterten) Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen folgende Sätze ableiten, die Verallgemeinerungen der Überlegungen von Prigogine darstellen:

1. Es gibt bei offenen homogenen Systemen, in denen sich chemische Reaktionen abspielen, stationäre Nichtgleichgewichtszustände, die sich durch ein Minimum der Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände auszeichnen.

2. Nichtgleichgewichtszustände in geschlossenen polythermen Systemen, die durch ein Minimum der Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände ausgezeichnet sind, entsprechen stationären Zuständen.

3. Nichtgleichgewichtszustände in geschlossenen kontinuierlichen Systemen, die durch ein Minimum der lokalen Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände ausgezeichnet sind, entsprechen stationären Zuständen ohne Ablauf chemischer Reaktionen.

Präzisiert man diese Sätze durch Angabe der (physikalisch realisierbaren) Nebenbedingungen und schließt (zur Verallgemeinerung der Formulierung) chemische Reaktionen aus, so erhält

* Ergänzte Fassung eines Teils der Habilitationsschrift, Marburg 1950.

man folgendes Theorem: *Während des Ablaufs beliebiger Transportphänomene in geschlossenen Systemen nimmt bei gegebener Temperaturverteilung die (lokale) Entropieerzeugung genau dann einen (positiven) Minimalwert an, wenn ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand erreicht ist.*

Fällt der betrachtete stationäre Zustand mit dem thermodynamischen Gleichgewicht zusammen, so gehen die obigen Sätze in die klassische Form des Zweiten Hauptsatzes über. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Sätze sowie ein von Prigogine und Defay an einem speziellen Beispiel verifiziertes Theorem über den Zusammenhang zwischen der Stabilität stationärer irreversibler Prozesse und den Extrema der Entropieerzeugung von noch allgemeinerer Bedeutung sind, als es ihre Ableitung erkennen läßt. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß sich die Chapman-Jouguetsche Bedingung für die Geschwindigkeit der stabilen Detonationswelle aus dem Satz ableiten läßt, daß der stabile stationäre Endzustand durch das *Minimum der Entropieerzeugung* längs der Hugoniot-Kurve charakterisiert ist.

Die Extremalprinzipien von Onsager sind Variationsprinzipien, d. h. Extremalaussagen für virtuelle Verrückungen unter bestimmten Nebenbedingungen, die im allgemeinen nicht physikalisch realisierbar sind.

Das Ziel dieser Abhandlung ist das Auffinden eines allgemeinen Zusammenhangs zwischen (lokaler) Entropieerzeugung und stationären Zuständen bei irreversiblen Vorgängen. In der vorangehenden Mitteilung[1] wurden die Grundzüge der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse auf eine möglichst einfache und generelle Form gebracht. Stationäre Zustände wurden dort nur ohne Berücksichtigung chemischer Reaktionen und lediglich im Hinblick auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Hier werden wir die stationären Zustände auf breiterer Grundlage behandeln.

Die vorliegende Arbeit wurde angeregt durch die interessanten Abhandlungen von Prigogine[2,3], Prigogine und Defay[4] und Prigogine und Wiame[5], die für spezielle Fälle Zusammenhänge zwischen Extrema der (lokalen) Entropieerzeugung und stationären Nichtgleichgewichtszuständen nachweisen, sowie eine Arbeit von Tolman und Fine[6], die bemerkenswerte Betrachtungen über die thermodynamische Behandlung von stationären Zuständen enthält.

Wir werden zeigen, daß systematische Zusammenhänge zwischen Extrema der (lokalen) Entropieerzeugung und stationären Zuständen für den Gültigkeitsbereich der linearen phänomenologischen Ansätze bei physikalisch realisierbaren Nebenbedingungen auf generelle Weise zu begründen sind und daß Anzeichen dafür bestehen, daß diese Gesetzmäßigkeiten in bestimmten Fällen auch außerhalb des Bereichs der linearen Ansätze gelten. Die speziellen Untersuchungen der obengenannten Autoren werden wir an entsprechender Stelle im Rahmen unserer allgemeineren Betrachtungen diskutieren.

Im Anhang wird die Frage behandelt, welche Bedeutung den von Onsager[7,8,9] aufgestellten Extremalprinzipien zukommt.

1. Die Dissipationsfunktion

Wir knüpfen an die Ausführungen der vorigen Abhandlung[1] an und formulieren die Erkenntnisse der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie in allgemeingültiger Weise [vgl. Onsager[7], Meixner[10], Prigogine[3]].

Unter gewissen Voraussetzungen kann man für ein System, in dem sich irreversible Prozesse abspielen, eine „Entropiebilanzgleichung" aufstellen. Diese hat die Gestalt:

$$\dot{S} + \dot{S}' - \frac{\Phi}{T} = 0 . \qquad (1)$$

Hierin ist $\dot{S}$ die Änderungsgeschwindigkeit der gesamten Entropie des Systems im Falle eines „diskontinuierlichen Systems" bzw. die Änderungsge-

[1] R. Haase, Z. Naturforschg. **6a**, 420 [1951], im folgenden als I bezeichnet.
[2] I. Prigogine, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) **31**, 600 [1945].
[3] I. Prigogine, Étude thermodynamique des Phénomènes irréversibles, Paris und Lüttich 1947.
[4] I. Prigogine u. R. Defay, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) **32**, 694 [1946]; **33**, 48 [1947].
[5] I. Prigogine u. J. M. Wiame, Experientia (Basel) **2**, 451 [1946].
[6] R. C. Tolman u. P. C. Fine, Rev. mod. Physics **20**, 51 [1948].
[7] L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].
[8] L. Onsager u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. **36**, 2689 [1932].
[9] L. Onsager, Ann. New York Acad. Sci. **46**, 241 [1945].
[10] J. Meixner, Ann. Physik (5) **43**, 244 [1943]; Z. physik. Chem. Abt. B **53**, 235 [1943].

schwindigkeit der Entropiedichte (einschließlich des konvektiven Anteils) in einem Volumenelement im Falle eines „kontinuierlichen Systems", $\dot{S}'$ die Entropieabgabe an die Umgebung je Zeiteinheit bzw. die je Zeit- und Volumeneinheit durch die Begrenzungsflächen des betrachteten Volumenelementes ausströmende Entropie (Divergenz des Entropiestromes) und Φ/T die „Entropieerzeugung" Θ (Zunahmegeschwindigkeit der Entropie des Systems durch die im Inneren ablaufenden irreversiblen Prozesse) bzw. die „lokale Entropieerzeugung" ϑ (Zunahmegeschwindigkeit der Entropiedichte durch die innerhalb des betrachteten Volumenelementes sich abspielenden irreversiblen Vorgänge[11]).

Die Größe Φ, also das Produkt $T\Theta$ bzw. $T\vartheta$ (T = absolute Temperatur), nennen wir „Dissipationsfunktion"[12].

Wie die Theorie zeigt, ist die Dissipationsfunktion Φ stets darstellbar als eine Bilinearform:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} X_i L_i , \tag{2}$$

worin die X_i generalisierte „Ströme" und die L_i generalisierte „Kräfte" sind, die alle im thermodynamischen Gleichgewicht einzeln verschwinden:

$X_i = 0$, $L_i = 0$, $(i = 1, 2, \ldots n)$, $\Phi = 0$ (Gleichgewicht).

Für irreversible Vorgänge gilt die verallgemeinerte Form des Zweiten Hauptsatzes:

$$\Phi > 0 \quad \text{(irreversible Prozesse)}. \tag{3}$$

Die „phänomenologischen Ansätze" sind homogene lineare Beziehungen zwischen „Strömen" und „Kräften", die beliebige irreversible Prozesse in „Gleichgewichtsnähe" beschreiben:

$$X_i = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} L_k \quad (i = 1, 2, \ldots n) . \tag{4}$$

Hierin sind die a_{ik} „phänomenologische Koeffizienten", für die der „Reziprozitätssatz" von Onsager[7] gilt:

$$a_{ik} = a_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots n) . \tag{5}$$

[11] Vgl. hierzu I, Gl. (16), (49), (90).

[12] Onsager[7] bezeichnet die Größe $\frac{1}{2}\int \vartheta \, d\tau$ ($d\tau$ = Volumenelement) als „dissipation function", in Anlehnung an Lord Rayleigh. Bei Meixner[10] heißt $T\vartheta$ „Energiedissipation", während $T\Theta$ von de Donder[13] „puissance d'irréversibilité" genannt wird.

[13] Th. de Donder, L'Affinité, Paris 1927—1936.

Dabei können für $i \neq k$ einzelne a_{ik} $(= a_{ki})$ verschwinden (vgl. Kap. 2).

Aus (2) bis (5) folgt für irreversible Vorgänge[14]:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} a_{ik} L_i L_k > 0 \quad (a_{ik} = a_{ki}) . \tag{6}$$

Die quadratische Form Φ ist also positiv definit. Somit ergibt sich aus (6):

$$a_{ii} > 0 , \quad a_{ii} a_{kk} - a_{ik}^2 > 0 , \quad \ldots \det (a_{ik}) > 0 . \tag{7}$$

Wir betrachten nun Φ in Abhängigkeit von den „Kräften" $L_1, L_2, \ldots L_n$ oder von anderen Variablen $L_1', L_2', \ldots L_n'$, die homogene lineare Funktionen der L_i sind. Dabei dürfen zwischen den L_i bzw. den L_i' beliebige lineare, auch inhomogene Relationen bestehen[15]. Dann läßt sich aus (6) und (7) folgender Satz ableiten: *Jedes Extremum von Φ als Funktion der L_i bzw. der L_i' ist ein Minimum.* Diesen Satz werden wir bei unseren weiteren Überlegungen benutzen.

Um die Änderung der Dissipationsfunktion mit der Zeit zu charakterisieren, genügt es, Φ als Funktion der L_i bzw. der L_i' zu betrachten, da bei der Differentiation des Ausdrucks (6) nach der Zeit t diejenigen Terme, in denen die Ableitungen der a_{ik} nach t enthalten sind, Funktionen zweiten Grades in den L_i sind und daher gemäß der Voraussetzung der Gleichgewichtsnähe gegenüber den übrigen Gliedern vernachlässigt werden dürfen.

Vom physikalischen Standpunkt sind nun diejenigen Aussagen über die Dissipationsfunktion von größtem Interesse, bei denen die Wahl der konstant zu haltenden Parameter physikalisch realisierbaren Nebenbedingungen entspricht. Die Onsagerschen Extremalprinzipien (siehe Anhang) gehören nicht zu dieser Klasse von Aussagen. Wir werden daher einen anderen Weg zur Aufstellung von Extremalprinzipien

[14] Wenn die X_i bzw. die L_i nicht unabhängig sind, kann $\Phi = 0$ sein, ohne daß alle L_i bzw. alle X_i verschwinden. Ferner kann in Systemen mit innerer Reibung bei verschwindender Volumenviskosität die Bedingung $\Phi = 0$ mit $X_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots n)$ erfüllt sein, ohne daß alle L_i Null sind. In diesen Fällen gibt es „reversible Bewegungen", die nicht mit dem gewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewicht zusammenfallen. Die Berücksichtigung dieser Möglichkeiten führt daher zu der Aussage, daß allgemein Φ positiv semidefinit ist. Wir sehen im folgenden von diesen Fällen ab. Vgl. J. Meixner, Ann. Physik (5) **41**, 409 [1942].

[15] Damit ist sowohl der Fall der Konstanz einiger L_i bzw. L_i' als auch die Möglichkeit einer linearen Abhängigkeit der „Kräfte" (vgl. S. 531) berücksichtigt.

einschlagen, indem wir an die obigen Ausführungen anknüpfen.

Zunächst seien die „Kräfte" L_i unabhängig. Für den betrachteten Prozeß seien L_{m+1}, $L_{m+2}, \ldots L_n$ konstant. Dann ergeben sich aus (4) und (6) als Bedingungen für ein Minimum von $\Phi(L_1, L_2, \ldots L_m)$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L_i} = 2 X_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots m). \tag{8}$$

Hier haben wir die Extremalbedingungen in einer für physikalische Diskussionen geeigneten Form vor uns, da die „Ströme" X_i darin auftreten.

Entspricht die Konstanz der Parameter L_{m+1}, $L_{m+2}, \ldots L_n$ nicht physikalisch realisierbaren Nebenbedingungen, so können wir uns oft dadurch helfen, daß wir von den L_i zu den L_i' übergehen (s. oben):

$$L_i = \sum_k b_k L_k' \quad (i = 1, 2, \ldots n). \tag{9}$$

Die Bedingungen für ein Minimum von Φ (L_1', $L_2', \ldots L_m'$) z. B. sind:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L_i'} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots m), \tag{10}$$

und diese sind mit Hilfe von Gl. (9) und der Beziehung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L_i} = 2 X_i \quad (i = 1, 2, \ldots n) \tag{11}$$

leicht auf eine Form zu bringen, in der wieder die „Ströme" X_i explizit auftreten.

Sind die L_i bzw. die L_i' linear abhängig, so ist bei Kenntnis dieser linearen Relationen das Minimum von Φ in entsprechender Weise aufzufinden.

Wir werden in den folgenden Kapiteln zeigen, wie durch die skizzierte Methode eine Verknüpfung zwischen den Minima der Dissipationsfunktion und den stationären Nichtgleichgewichtszuständen nachgewiesen werden kann.

Schließlich sei noch der Fall betrachtet, bei dem alle „Kräfte" L_i variabel sind. Dies bedeutet physikalisch, daß durch äußere Bedingungen die Annäherung an den Gleichgewichtszustand

$$X_i = 0, \quad L_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots n), \quad \Phi = 0 \tag{12}$$

nicht mehr verhindert wird. Die Bedingungen für ein Minimum von Φ sind gemäß Gl. (11):

$$X_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots n).$$

Wegen Gl. (2) und (4) sind dies die Gleichgewichtsbedingungen (12).

Der Gleichgewichtszustand ist demnach ein Sonderfall ($\Phi = 0$) der Zustände minimaler (lokaler) Entropieerzeugung, für die allgemein gilt: $\Phi \geq 0$.

Wir können also die Gleichgewichtsbedingungen auch in der Form schreiben:

$$\Phi(L_1, L_2, \ldots L_n) = \Phi_{\min} = 0 \text{ (Gleichgewicht)}. \tag{13}$$

Es ist leicht zu zeigen, daß aus (13) die klassische Gleichgewichtsbedingung für die Entropie S eines abgeschlossenen Systems

$$S = S_{\max} \quad \begin{matrix}\text{(Gleichgewicht bei} \\ \text{abgeschlossenem System)},\end{matrix} \tag{14}$$

ableitbar ist. Aus Gl. (1) folgt nämlich für ein abgeschlossenes System ($\dot{S}' = 0$) mit Gl. (13):

$\dot{S} = 0$ (Gleichgewicht bei abgeschlossenem System),

$\dot{S} > 0$ (irreversible Prozesse in abgeschlossenem System), woraus sich Gl. (14) ergibt.

2. Systematische Behandlung der stationären Zustände

Der stationäre Zustand ist bei thermodynamischen Systemen allgemein dadurch definiert, daß die intensiven Zustandsvariablen (z. B. Temperatur, Druck, Konzentrationen, Dichte, spezifische Energie usw.) des betrachteten Systems *zeitlich* konstant sind und daß mit der Umgebung nur Wärme bzw. — bei „offenen Systemen"[16] — auch Materie ausgetauscht wird, wobei die Massenzufuhr bzw. -abgabe sich ebenfalls mit der Zeit nicht mehr ändert.

Wir betrachten der Reihe nach Fälle zunehmender Kompliziertheit, sehen aber von Vorgängen in anisotropen Medien ab. Auch beschränken wir uns zunächst auf Prozesse in Gleichgewichtsnähe, die durch die linearen phänomenologischen Ansätze (4) beschrieben werden. Bezüglich der stationären Zustände bei der Wärmeleitung in anisotropen Körpern sei auf den Anhang verwiesen.

a) Chemische Reaktionen in offenen homogenen Systemen

In einer offenen Phase mögen auf beliebige Weise gekoppelte chemische Reaktionen beliebiger Ordnung ablaufen. Dann sind die „Ströme" (X_i) die „Reaktionsgeschwindigkeiten" w_r und die „Kräfte" (L_i) die „Affinitäten" A_r. Es gilt [I, Gl. (7) und (8)]:

[16] Auch die einzelnen homogenen Teile („Phasen") eines diskontinuierlichen Systems sind im obigen Zusammenhang als „offene Systeme" zu betrachten.

$$w_r = \frac{d\xi_r}{dt}, \quad A_r = -\sum_i \nu_{ir} M_i \mu_i \quad (r = 1, 2, \ldots R).$$

Hierin ist ξ_r die Reaktionslaufzahl der Reaktion r, ν_{ir} der stöchiometrische Koeffizient des Stoffes i in der Reaktion r, M_i die Molmasse, μ_i das chemische Potential (je Masseneinheit) des Bestandteils i, R die Zahl der Reaktionen. Die Summation ist so auszuführen, daß die stöchiometrischen Koeffizienten der entstehenden Stoffe positiv und die der reagierenden Bestandteile negativ gezählt werden.

Es sei m_i die Masse, x_i ($\equiv m_i/m$) der Massenbruch des Stoffes i in der betrachteten Phase zu irgendeinem Zeitpunkt, $d_a m_i$ die infinitesimale Änderung der Masse dieses Stoffes durch Zufuhr von außen, m die Gesamtmasse und N die Zahl der Bestandteile.

Dann gilt [I, Gl. (22)]:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{m_i}{m}\right) = \frac{1}{m}\left[\sum_{r=1}^{R} M_i \nu_{ir} w_r + \frac{d_a m_i}{dt} - x_i \frac{dm}{dt}\right] \quad (i = 1, 2 \ldots N). \tag{15}$$

Die Energiebilanz kann auf die Form gebracht werden [I, Gl. (23), (24), (25)]:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{j=1}^{N} (H_j - \bar{H}) \frac{d_a m_j}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V\right)\frac{dp}{dt} + \frac{\partial H}{\partial T}\frac{dT}{dt} - \sum_{r=1}^{R} W_{p\,r} w_r . \tag{16}$$

Hierin ist dQ das Differential der dem System zugeführten Wärme, V das Volumen, p der Druck, H die Enthalpie, $\bar{H}$ die spezifische Enthalpie, H_i die partielle Enthalpie (je Masseneinheit) des Stoffes i und W_{p_r} die Reaktionswärme bei konstantem Druck für die Reaktion r.

Für die Änderungsgeschwindigkeit der Entropie S des Systems ergibt sich schließlich [I, Gl. (16)—(18)]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_a S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \tag{17}$$

worin die „Entropieströmung“:

$$\frac{d_a S}{dt} = \frac{1}{T}\frac{dQ}{dt} + \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{N} (\bar{H} - \mu_j)\frac{d_a m_j}{dt} \tag{17a}$$

und die „Entropieerzeugung“:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T}\sum_{r=1}^{R} A_r w_r \equiv \Theta = \frac{\Phi}{T}. \tag{17b}$$

Gl. (17) hat die Gestalt der Gl. (1) und Gl. (17b) diejenige der Gl. (2).

Zunächst erkennen wir an den Gln. (17), daß die Gesamtentropie S des betrachteten Systems im Laufe der Zeit abnehmen kann; denn es gilt gemäß (3) für irreversible Prozesse: $\Theta > 0$, während wegen des Wärme- und Stoffaustauschs mit der Umgebung $d_a S/dt < 0$ und auch $dS/dt < 0$ sein kann. Nur wenn das System „abgeschlossen“ [17] ist ($d_a S/dt = 0$), ergibt sich stets: $dS/dt > 0$.

Betrachten wir nun einen *stationären Zustand*. Für diesen gilt definitionsgemäß:

$$\frac{dT}{dt} = 0, \quad \frac{dp}{dt} = 0, \quad \frac{dx_i}{dt} = 0, \quad \frac{d_a m_i}{dt} = C_i \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{18}$$

worin die C_i Konstanten sind, die auch Null sein können.

Da $dm = \sum_{j=1}^{N} d_a m_j$ ist, und bei Konstanz von T, p und der x_i auch alle spezifischen und partiellen Größen konstant sein müssen, folgt aus den Gln. (15)—(17) mit Gl. (18) für den stationären Zustand:

$$w_r = w_{r0} \quad (r = 1, 2, \ldots R)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{j=1}^{N} (H_j - \bar{H})\, C_i - \sum_{r=1}^{R} W_{p_r} w_{r0} = \text{const},$$

$$\frac{d_a S}{dt} = \text{const}, \quad \frac{d_i S}{dt} = \text{const}, \quad \frac{dS}{dt} = \text{const}.$$

Hierin ist w_{r0} eine Konstante, die auch Null sein kann. Wenn speziell die Gesamtmasse des Systems (durch geeignete Regelung des Stoffaustauschs mit der Außenwelt) unverändert bleibt, sind nicht nur die spezifischen, sondern auch die totalen extensiven Größen des Systems im stationären Zustand konstant. In diesem Falle kann z. B. gelten:

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad \frac{d_a S}{dt} \neq 0, \quad \frac{d_i S}{dt} \neq 0.$$

Es werde nun der zeitliche Verlauf der irreversiblen Prozesse in Gleichgewichtsnähe für ein System diskutiert, das sich einem stationären Zustand nähert.

Dazu betrachten wir Φ als Funktion der Affinitäten $A_1, A_2 \ldots A_R$. Da wir die Reaktionen stets so an-

[17] Es genügt bereits „adiabatische Isolation“:

$$\frac{dQ}{dt} = 0, \quad \frac{d_a m_i}{dt} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N).$$

schreiben können, daß alle A_r unabhängig sind, ergibt sich aus Gl. (11):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial A_r} = 2\, w_r \quad (r = 1, 2, \ldots R)\,. \tag{19}$$

Gemäß Gln. (15) und (18) gilt für geschlossene Systeme ($C_i = 0$) bei Stationarität:

$$w_r = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots R)\,. \tag{20}$$

Hier fällt also der stationäre Zustand mit dem Gleichgewichtszustand zusammen, der gemäß Gl. (19) einem Minimum der Dissipationsfunktion ($\Phi = 0$) entspricht, wie es auch die allgemeine Gl. (13) fordert.

Bei offenen Systemen sind stationäre irreversible Prozesse möglich. Damit die Problematik überhaupt sinnvoll wird, müssen wir für die chemischen Reaktionen, die in einem offenen System ablaufen, Nebenbedingungen festlegen.

Wir denken uns — zunächst rein formal — den Stoffaustausch mit der Umgebung so geregelt, daß die Affinitäten der Reaktionen mit den Indizes $q + 1$, $q + 2, \ldots R$ während des irreversiblen Ablaufs der chemischen Reaktionen konstant bleiben:

$$A_s \neq 0\,, \quad \frac{dA_s}{dt} = 0 \quad (s = q + 1,\ q + 2, \ldots R)\,. \tag{21}$$

Die phänomenologischen Ansätze für Gleichgewichtsnähe lauten [s. Gl. (4)]:

$$w_r = \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_s \quad (r = 1, 2, \ldots R)\,. \tag{22}$$

Der zeitliche Verlauf der irreversiblen Vorgänge unter den Nebenbedingungen (21) kann durch die Funktion $\Phi\ (A_1, A_2, \ldots A_q)$ beschrieben werden, da die Größen $A_1, A_2, \ldots A_q$ sich mit der Zeit ändern. Gemäß Gln. (3) und (19) gilt für jeden Zeitpunkt:

$$\Phi > 0\,, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial A_r} = 2\, w_r \quad (r = 1, 2, \ldots q)\,. \tag{23}$$

Gemäß Gl. (23) und unseren Ausführungen in Kap. 1 erreicht Φ als Funktion der Variablen A_1, $A_2, \ldots A_q$ und damit im Laufe der Zeit dann und nur dann ein *Minimum*, wenn

$$w_r = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots q) \tag{24}$$

ist, wobei nach wie vor im allgemeinen gilt:

$$\Phi > 0\,, \quad A_r \neq 0 \quad (r = 1, 2, \ldots q)\,,$$
$$w_s \neq 0 \quad (s = q + 1,\ q + 2, \ldots R)\,.$$

Bereits Prigogine[2,3] hat obigen Satz für zwei gekoppelte Reaktionen ($R = 2$) bewiesen und auch gezeigt, daß auf die Zustände minimaler Entropieerzeugung das Le Chatelier-Braunsche Prinzip bzw. ein entsprechend verallgemeinertes Prinzip anwendbar ist. Es blieb jedoch die Frage offen, ob und wie die Nebenbedingungen (21) realisierbar sind und in welchem Zusammenhang die Bedingung (24) mit stationären Zuständen steht.

Wir fragen daher nach den physikalischen Nebenbedingungen, denen der Stoffaustausch mit der Umgebung und der Ablauf der chemischen Reaktionen unterworfen sein müssen, damit Gl. (21) für einen beliebigen Zeitpunkt und Gl. (24) für den stationären Zustand erfüllt ist.

Die chemischen Reaktionen $q + 1,\ q + 2, \ldots R$ mögen sich zwischen den Stoffen $j + 1,\ j + 2, \ldots N$ abspielen. Damit der Gl. (21) genügt wird, müssen die chemischen Potentiale der genannten Stoffe konstant bleiben. Dies ist physikalisch folgendermaßen realisierbar. Das System und gewisse „Stoffbehälter", die in Verbindung mit dem System stehen, befinden sich auf konstantem Druck und konstanter Temperatur; die Behälter sind entweder große Reservoire, welche die Stoffe $j + 1,\ j + 2, \ldots N$ enthalten und an das System mittels semipermeabler Wände angeschlossen sind, oder Bodenkörper aus den reinen Stoffen $j + 1$, $j + 2, \ldots N$. Besteht zwischen den Reservoiren bzw. den Bodenkörpern und dem System in jedem Augenblick thermodynamisches Gleichgewicht, so bleiben tatsächlich die chemischen Potentiale der Stoffe $j + 1$, $j + 2, \ldots N$ während des Ablaufs der chemischen Reaktionen konstant.

Im Experiment oder in der Natur wird indessen häufiger der Fall verwirklicht sein, daß durch kontinuierliche Zu- und Abfuhr die Konzentrationen der Stoffe $j + 1, j + 2, \ldots N$ (annähernd) konstant gehalten werden. Jetzt ist die Bedingung (21) nur dann erfüllt, wenn Temperatur und Druck konstant bleiben und die genannten Stoffe in hoher („idealer") Verdünnung bzw. in großem Überschuß („Lösungsmittel") vorliegen; denn in diesem Falle hängen die Affinitäten $A_{q+1}, A_{q+2}, \ldots A_R$ außer von T und p nur von den Konzentrationen der Stoffe $j + 1, j + 2, \ldots N$ ab.

Die zweite Bedingung, Erfüllung von Gl. (24) bei Stationarität, fordert weitere Einschränkungen. Diese sind am einfachsten formulierbar, wenn wir folgendes voraussetzen. Für die Stoffe $1, 2, \ldots j$, die entweder an keiner chemischen Umsetzung oder an den Reaktionen $1, 2, \ldots q$ beteiligt sind, sei das System „geschlossen", und die Zu- und Abfuhr der Stoffe

$j+1, j+2, \ldots N$ sei so geregelt, daß die Gesamtmasse m konstant bleibt. Dann folgt mit Gl. (15):

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{k=j+1}^{N} \frac{d_a m_k}{dt} = 0\,, \qquad \frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{m} \sum_{r=1}^{q} M_i \nu_{ir} w_r \quad (i = 1, 2, \ldots j)\,. \tag{25}$$

Für den stationären Zustand gilt gemäß Gl. (18):

$$\frac{dx_i}{dt} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,. \tag{26}$$

Wir untersuchen zwei Fälle:

1. Jeder der Stoffe $1, 2, \ldots j$ komme höchstens in einer der Reaktionen $1, 2, \ldots q$ vor, und an jeder dieser Reaktionen sei mindestens einer der Stoffe $1, 2, \ldots j$ beteiligt. Dann ergibt sich für den stationären Zustand aus Gl. (25) und (26):

$$w_r = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots q)\,.$$

Damit ist Gl. (24) erfüllt. In diesem Falle können alle Reaktionen beliebig gekoppelt sein.

2. Die Reaktionen $1, 2, \ldots q$ mögen sich nur zwischen den Stoffen $1, 2, \ldots j$ abspielen. Dann ist wiederum Gl. (24) für den stationären Zustand erfüllt. In diesem Falle kann keine Reaktion aus der Gruppe der Reaktionen $1, 2, \ldots q$ mit einer der übrigen Reaktionen gekoppelt sein, während innerhalb jeder Gruppe beliebige Kopplungen möglich sind. Wir erhalten daher aus Gl. (22):

$$w_r = \sum_{s=1}^{q} a_{rs} A_s \quad (r = 1, 2, \ldots q)\,.$$

Für den stationären Zustand folgt:

$$w_r = 0\,, \quad A_r = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots q)\,,$$

d. h. das System befindet sich bezüglich der Reaktionen $1, 2, \ldots q$ im Gleichgewicht.

In beiden Fällen gilt für den stationären Zustand gemäß Gln. (15), (18) und (21):

$$w_s = \text{const} \neq 0\,,$$

$$A_s = \text{const} \neq 0 \quad (s = q+1, \quad q+2, \ldots R)\,.$$

Aus diesen Ausführungen können wir folgern:

Es gibt bei offenen homogenen Systemen, in denen sich chemische Reaktionen abspielen, stationäre Nichtgleichgewichtszustände, die sich durch ein Minimum der (positiven) Entropieerzeugung in bezug auf benachbarte (nichtstationäre) Zustände auszeichnen.

Wie ersichtlich, ist dieser Satz nur für den Gültigkeitsbereich der linearen phänomenologischen Ansätze, Gl. (4), bewiesen; er folgt aus dem (verallgemeinerten) Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, Gl. (3), und — bei Vorhandensein von gekoppelten Reaktionen — aus den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen, Gl. (5). Es geht aus unseren Ableitungen hervor, daß obiger Satz auch gilt, wenn Kopplungen zwischen den Reaktionen nicht existieren ($a_{rs} = 0$, $r \neq s$).

b) Transportvorgänge und chemische Reaktionen in polythermen Systemen

I. Allgemeines

Wir betrachten ein geschlossenes System, das aus zwei homogenen Teilen (Phasen) besteht, die durch Wärmeaustausch mit der Umgebung auf den Temperaturen T' und T'' gehalten werden. Die beiden Phasen sind durch ein „Ventil" (Kapillare, Membran usw.) voneinander getrennt, das ganz oder teilweise stoffdurchlässig ist. Zwischen den beiden verschieden temperierten Teilen des Systems ist Stoff- und Wärmetransport möglich. Außerdem soll eine chemische Reaktion in jeder Phase ablaufen. Dann sind im allgemeinen die Drucke (p' bzw. p'') und die Konzentrationen (x_i' bzw. x_i'') in beiden Phasen verschieden. Die Diskussion dieses Spezialfalles von „irreversiblen Prozessen in polythermen Systemen" lehrt uns bereits alles Wesentliche. Auch sind hierin alle bisher (theoretisch oder experimentell) untersuchten „thermomechanischen Phänomene" (Knudsen-Effekt, Thermoosmose, „fountain effect" beim flüssigen Helium II usw.) enthalten (siehe I, Kap. 3).

Wenn wir die Größen, die sich auf die Phase der Temperatur T' bzw. T'' beziehen, durch einfach bzw. doppelt gestrichene Symbole bezeichnen, ergibt die Massenbilanz, in Analogie zu Gl. (15):

$$\frac{dx_i'}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{m_i}{m}\right)' = \frac{1}{m'}\left(M_i \nu_i' w' + \frac{d_t m_i'}{dt} - x_i' \frac{dm'}{dt}\right) \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,, \tag{27a}$$

$$\frac{dx_i''}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{m_i}{m}\right)'' = \frac{1}{m''}\left(M_i \nu_i'' w'' + \frac{d_t m_i''}{dt} - x_i'' \frac{dm''}{dt}\right), \tag{27b}$$

$$\frac{d_t m_i'}{dt} = -\frac{d_t m_i''}{dt} \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,, \tag{27c}$$

$$\frac{dm'}{dt} = -\frac{dm''}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{d_t m_i'}{dt}\,, \tag{27d}$$

$$\sum_{j=1}^{N} M_j \nu_j' w' = \sum_{j=1}^{N} M_j \nu_j'' w'' = 0 . \qquad (27e)$$

Hierin ist m' bzw. m'' die Gesamtmasse der Phase′ bzw.″ und $\mathrm{d}_t m_i$ die infinitesimale Zunahme der Masse des Stoffes i in der betreffenden Phase durch Materieaustausch („Transport") mit der anderen Phase[18].

Im *stationären Zustand* müssen folgende Bedingungen [vgl. Gl. (18)] erfüllt sein:

$$\frac{\mathrm{d}p'}{\mathrm{d}t} = 0 , \quad \frac{\mathrm{d}p''}{\mathrm{d}t} = 0 , \quad \frac{\mathrm{d}x_i'}{\mathrm{d}t} = 0 , \quad \frac{\mathrm{d}x_i''}{\mathrm{d}t} = 0 ,$$
$$\frac{\mathrm{d}_t m_i'}{\mathrm{d}t} = - \frac{\mathrm{d}_t m_i''}{\mathrm{d}t} = X_{i0} \quad (i = 1, 2, \ldots N) . \qquad (28)$$

Die X_{i0} sind Konstanten, die auch Null sein können.

Wir setzen von nun an voraus, daß es sich in beiden Phasen um die gleiche chemische Umsetzung handelt, d. h. wir fordern:

$$\nu_i' = \nu_i'' \equiv \nu_i \quad (i = 1, 2, \ldots N) . \qquad (29)$$

Aus Gl. (27) bis (29) folgt die Stationaritätsbedingung:

$$M_i \nu_i w_0' = - M_i \nu_i w_0'' = x_i' \sum_{j=1}^{N} X_{j0} - X_{i0} \quad (i = 1, 2, \ldots N) , \qquad (30)$$

worin w_0' und w_0'' die konstanten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten sind.

Aus (27 d) und (28) ergibt sich, wenn wir mit dem Index „st" den stationären Zustand kennzeichnen:

$$\left(\frac{\mathrm{d}m'}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{st}} = - \left(\frac{\mathrm{d}m''}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{st}} = \sum_{j=1}^{N} X_{j0} . \qquad (31)$$

Ein stationärer Zustand mit $(\mathrm{d}m'/\mathrm{d}t)_{\mathrm{st}} \neq 0$ ist nur möglich, wenn die Druckdifferenz $\Delta p = p'' - p'$ auf einem konstanten Wert (der auch Null sein kann) gehalten wird: dann kann eine Phase auf Kosten der anderen mit konstanter Geschwindigkeit aufgezehrt werden. Dies ist realisierbar durch bewegliche Begrenzungen der Phasen, im einfachsten Falle durch freie Verbindung mit der Atmosphäre. Sind die beiden Phasen durch feste Wände begrenzt, so ist Δp variabel, und bei Stationarität stellt sich gemäß Gl. (28) eine bestimmte Druckdifferenz ein, wobei ein Bruttomassentransport ausgeschlossen ist:

$$\sum_{j=1}^{N} X_{j0} = 0 .$$

[18] $\mathrm{d}_t m_i$ entspricht der Größe $\mathrm{d}_a m_i$ in Gl. (15).

Somit folgen aus Gl. (30) mehrere Spezialfälle von stationären Zuständen. Es gilt für feste Begrenzungen ohne chemische Reaktionen:

$$X_{i0} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N) , \qquad (32\,a)$$

für bewegliche Begrenzungen ohne chemische Reaktionen:

$$x_i' \sum_{j=1}^{N} X_{j0} = X_{i0} \quad (i = 1, 2, \ldots N) ,$$

oder

$$\frac{x_i'}{x_k'} = \frac{X_{i0}}{X_{k0}} \quad (i, k = 1, 2, \ldots N) , \qquad (32\,b)$$

für feste Begrenzungen mit chemischen Reaktionen:

$$M_i \nu_i w_0' = - M_i \nu_i w_0'' = - X_{i0} \quad (i = 1, 2, \ldots N) \qquad (32\,c)$$

und für bewegliche Begrenzungen mit chemischen Reaktionen Gl. (30) ohne Vereinfachungen.

Gl. (32 b) ist mit den Bedingungen $\mathrm{d}x_i'/\mathrm{d}t = \mathrm{d}x_i''/\mathrm{d}t = 0$ nur vereinbar, wenn im stationären Zustand gilt:

$$x_i' = x_i'' \quad (i = 1, 2, \ldots N) , \qquad (33)$$

d. h. wenn beide Phasen gleiche Zusammensetzung haben. Wir nennen daher den durch Gl. (32 b) beschriebenen stationären irreversiblen Prozeß — in Verallgemeinerung einer von Prigogine und Defay[4] benutzten Bezeichnung — einen „irreversiblen azeotropen Prozeß".

Sind die beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf, die frei aneinander grenzen und sich im Gleichgewicht befinden ($T' = T''$, $p' = p''$, $\mu_i' = \mu_i''$), so ist ein Vorgang, der durch Gl. (32 b) bzw. Gl. (33) beschrieben wird, nichts weiter als eine reversible Verdampfung oder Kondensation eines azeotropen Gemischs.

In einzelnen Fällen kann sich Gl. (32 b) auf Gl. (32 a) reduzieren. Besteht z. B. die Phase″ aus der reinen Komponente 1, die Phase′ aus einer binären Mischung der Komponenten 1 und 2, und ist das „Ventil" eine nur für 1 durchlässige Membran, so gilt wegen $X_{20} = 0$ auch bei beweglichen Begrenzungen gemäß Gl. (32 b): $X_{10} = 0$.

Aus Gl. (30) und (32 c) ist ersichtlich, daß bei Vorhandensein von chemischen Reaktionen die „Materieströme" und die Reaktionsgeschwindigkeiten im stationären Zustand nicht einzeln verschwinden. Für spezielle Fälle wurde dies schon von Meixner[10] und de Groot und Mitarbb.[19] erörtert.

Die Energie- und Entropiebilanzgleichungen [I, Gl. (41) bis (46), (49) bis (58)] können auch bei polythermen Syste-

[19] S. R. de Groot, L. Jansen u. P. Mazur, Physica **16**, 691 [1950].

men hinsichtlich der Konsequenzen für den stationären Zustand diskutiert werden. Es ergeben sich Aussagen, die denen des vorigen Abschnitts analog sind.

II. Die phänomenologischen Ansätze[20]

Für die weiteren Betrachtungen setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} &T \equiv T', \quad \Delta T \equiv T'' - T, \quad \Delta p \equiv p'' - p', \\ &\Delta \mu_i \equiv \mu_i'' - \mu_i', \quad \Delta x_i \equiv x_i'' - x_i' \quad (i = 1, 2, \ldots N). \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Wir führen nun folgende Größen ein [I, Kap. 3]:

Materiestrom des Stoffes i:

$$X_i \equiv \frac{\mathrm{d}_t m_i'}{\mathrm{d}t} \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{35}$$

(Reduzierter) Wärmestrom:

$$X_Q \equiv \frac{\mathrm{d}_i' Q}{\mathrm{d}t} + \sum_{i=1}^{N} (\bar{H}' - H_i') X_i, \tag{36}$$

„Kraft" für den Materiestrom:

$$L_i \equiv (\Delta \mu_i)_T \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{37}$$

„Kraft" für den Wärmestrom:

$$L_Q \equiv \frac{\Delta T}{T}. \tag{38}$$

Hierin ist $\mathrm{d}_i' Q$ das Differential der Wärme, die der Phase $'$ aus der Phase $''$ zugeführt wird (die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme ist abgezogen).

Dann ergibt sich für Gleichgewichtsnähe mit $|\Delta T| \ll T$ aus I, Gl. (51) und (70):

$$\Phi = T\Theta = X_Q L_Q + \sum_{i=1}^{N} X_i L_i + w' L_A' + w'' L_A'', \tag{39}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} L_A' = A' &= -\sum_i \nu_i M_i \mu_i', \\ L_A'' = A'' \frac{T}{T + \Delta T}, \quad A'' &= -\sum_i \nu_i M_i \mu_i''. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Gl. (39) hat die Gestalt von Gl. (2) mit $n = N + 3$. Wir schreiben nun die für Gleichgewichtsnähe geltenden linearen phänomenologischen Ansätze, Gl. (4), in folgender Form:

$$X_i = \sum_{k=1}^{N} \alpha_{ik} L_k + \beta_i L_Q \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{41a}$$

$$X_Q = \sum_{i=1}^{N} \beta_i' L_i + \gamma L_Q, \tag{41b}$$

$$w' = a' L_A', \tag{41c}$$

$$w'' = a'' L_A''. \tag{41d}$$

Die α_{ik}, β_i, β_i', γ, a' und a'' sind die phänomenologischen Koeffizienten.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die chemischen Reaktionen hier weder untereinander noch mit dem Materie- und Wärmetransport gekoppelt sind. Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen, Gl. (5), fordern:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots N), \tag{42a}$$

$$\beta_i = \beta_i' \quad (i = 1, \ldots N). \tag{42b}$$

Ferner gilt für Gleichgewichtsnähe:

$$L_i = (\Delta \mu_i)_T = V_i' \Delta p + \sum_{k=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k}\right)_{T,p}' \Delta x_k \quad (i = 1, 2, \ldots N). \tag{43}$$

Hierin ist V_i' das partielle Volumen (je Masseneinheit) des Stoffes i in der Phase $'$.

Es sei darauf hingewiesen, daß Gl. (43) bzw. die allgemeinere Beziehung[21] (vgl. I, Abschn. 3c)

$$T\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{H_i'}{T} \Delta T + V_i' \Delta p + \sum_{k=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k}\right)_{T,p}' \Delta x_k \tag{43a}$$

ihre Gültigkeit verliert, wenn die beiden Teilsysteme verschiedene „Phasen" im Sinne der gewöhnlichen Thermodynamik (z. B. Flüssigkeit und Dampf oder zwei nicht mischbare Flüssigkeiten) sind, wobei als Kriterium hierfür die Trennung in zwei homogene Teile nach Einstellung des Gleichgewichts (bei Entfernung des „Ventils") dienen kann. In diesem Falle lauten nämlich die Gleichgewichtsbedingungen: $\Delta T = 0$, $\Delta p = 0$, $\Delta \mu_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots N)$, während im allgemeinen gilt: $\Delta x_i \neq 0$. Diese Bedingungen sind mit Gl. (43a) nicht vereinbar. Der Grund hierfür ist der, daß Gl. (43a) unter der Voraussetzung abgeleitet

[20] Von dieser Stelle an gelten unsere Ausführungen nur für den Fall, daß die beiden homogenen Teile des Systems verschiedene Zustände derselben „Phase" im Sinne der gewöhnlichen Thermodynamik sind. Es ist auch nur in diesem Falle angebracht, den Wärme- und Stoffübergang zwischen den beiden Teilsystemen zu den eigentlichen „Transportvorgängen" zu zählen; denn bei infinitesimalen Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen handelt es sich dann um Wärmeleitung und Diffusion (durch Membranen oder Kapillaren) im gewöhnlichen Sinne.

[21] $\Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \equiv \frac{\mu_i''}{T''} - \frac{\mu_i'}{T'}$.

wurde, daß die chemischen Potentiale in beiden „Phasen" *dieselben* Funktionen der Variablen T, p, x_k sind und daß für $\Delta\mu_i = \Delta T = \Delta p = 0$ gilt: $\Delta x_i = 0$.

Aus Gln. (40) und (43a) folgt:

$$L_A' - L_A'' = \sum_i \nu_i M_i T \Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \sum_i \nu_i M_i \cdot \left[(\Delta\mu_i)_T - \frac{H_i'}{T}\Delta T\right] = \sum_i \nu_i M_i (L_i - H_i' L_Q) . \tag{44}$$

Von den „Kräften" für die chemischen Reaktionen, L_A' und L_A'', ist demnach nur eine unabhängig; die zweite läßt sich homogen und linear durch die übrigen „Kräfte" ausdrücken. Gemäß Gln. (40) und (43) können wir an Stelle dieser $N+2$ unabhängigen „Kräfte" auch folgende $N+2$ Variable setzen, die ebenfalls ein Maß für die Abweichungen vom Gleichgewicht sind, aber in direktem Zusammenhang mit meßbaren Größen stehen:

$$A' \text{ (bzw. } A''), \quad \Delta x_1, \quad \Delta x_2, \ldots \quad \Delta x_{N-1}, \quad \Delta p, \quad \Delta T .$$

III. Die Extrema der Dissipationsfunktion

Wir fragen nun wieder nach dem zeitlichen Verlauf der irreversiblen Vorgänge in Gleichgewichtsnähe in einem System, das sich einem stationären Zustand nähert. Werden gewisse Parameter (z. B. ΔT, Δp usw.) durch äußere Bedingungen konstant gehalten, so ändert sich die Dissipationsfunktion $\Phi = T\Theta$ im Laufe der Zeit noch mit den übrigen Parametern (z. B. Δx_1, Δx_2 usw.), bis diese im stationären Zustand konstante Werte erreicht haben. Wir untersuchen im folgenden nur Fälle, bei denen mindestens ΔT konstant, also $L_Q = \Delta T/T$, entsprechend den eingangs genannten Voraussetzungen, vorgegeben ist[22].

Wir schließen zunächst chemische Reaktionen aus, d. h. wir betrachten lediglich „Transportvorgänge".

Gemäß Gln. (11) und (39) gilt hier, da alle „Kräfte" unabhängig sind, bei gegebenem L_Q:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial L_i} = 2 X_i \quad (i = 1, 2, \ldots N) . \tag{45}$$

Sind die Größen Δp, Δx_1, $\Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1}$ und somit alle L_i variabel, so hat die Dissipationsfunktion Φ (und damit auch die Entropieerzeugung) als Funktion der L_i dann und nur dann ein Extremum, wenn gilt:

$$X_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N) . \tag{46}$$

[22] Ist auch ΔT variabel, so fällt der stationäre Zustand mit dem thermodynamischen Gleichgewicht zusammen [s. Kap. 1].

Dieses Extremum ist nach dem im Kap. 1 angeführten Satze stets ein Minimum. Gl. (46) ist gemäß Gl. (32a) die Stationaritätsbedingung unter den vorausgesetzten Nebenbedingungen (keine chemischen Reaktionen, feste Begrenzungen). Die Funktion Φ erreicht demnach im stationären Zustand einen Minimalwert.

Es ist hier aus der Anschauung klar, daß der stationäre Zustand *stabil* ist; denn eine kleine zufällige Störung, die für eine oder mehrere der Komponenten die Bedingung $X_i = 0$ zeitweilig aufheben würde, ruft Materieströme hervor, die so lange fließen, bis wieder Gl. (46) erfüllt ist.

Werden außer L_Q noch weitere „Kräfte", z. B. $L_{j+1}, L_{j+2}, \ldots L_N$, fest vorgegeben, so bleibt Gl. (45) mit $i = 1, 2, \ldots j$ gültig [vgl. Gl. (8)], und für

$$\frac{\partial\Phi}{\partial L_i} = 2 X_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots j) \tag{47}$$

wird wieder ein Minimum der Funktion Φ gefunden. Aber die Konstanz der „Kräfte" $L_{j+1}, L_{j+2}, \ldots L_N$ entspricht nicht ohne weiteres physikalisch realisierbaren Nebenbedingungen, und durch Gl. (47) wird nicht unbedingt ein stationärer Zustand beschrieben. Wir gehen daher von den N Variablen $L_1, L_2, \ldots L_N$ zu den N Variablen $\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1}, \Delta p$ über, die gemäß Gl. (43) durch homogene lineare Beziehungen mit den ersten verknüpft sind [vgl. Gl. (9)]. Für den letztgenannten Variablensatz schreiben wir kurz:

$$L_1', \quad L_2', \quad \ldots L_N' .$$

Das Extremum der Funktion $\Phi(L_1', L_2', \ldots L_j')$ finden wir, wenn wir mit den Bedingungen [vgl. Gl. (10) und (11)]

$$\frac{\partial\Phi}{\partial L_i} = 2 X_i \quad (i = 1, 2, \ldots N), \qquad \frac{\partial\Phi}{\partial L_i'} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots j) \tag{48}$$

in Gl. (43) eingehen. Dieses Extremum ist gemäß dem in Kap. 1 angeführten Satze wieder ein Minimum.

Von praktischer Bedeutung ist indessen nur der Fall, bei dem Δp konstant gehalten wird. Setzen wir $L_N' \equiv \Delta p$, so gilt: $j = N-1$, $L_i' = \Delta x_i$ $(i = 1, 2, \ldots j)$.

Damit erhalten wir aus (43) und (48) die Bedingungen für ein Minimum der Funktion $\Phi(\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1})$ bei vorgegebenem Δp und ΔT:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial(\Delta x_i)} = 2\sum_{k=1}^{N} X_k \frac{\partial L_k}{\partial(\Delta x_i)} = 2\sum_{k=1}^{N} X_k \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial x_i}\right)_{T,p}' = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots N-1) . \tag{49}$$

Nun gilt die Gibbs-Duhemsche Beziehung:

$$\sum_{k=1}^{N} x_k' \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}\right)'_{T,p} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N-1). \quad (50)$$

Aus (49) und (50) ergibt sich:

$$\sum_{k=1}^{N-1} \left(X_k - \frac{x_k'}{x_N'} X_N\right) \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}\right)'_{T,p} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N-1),$$

woraus folgt:

$$x_N' X_i = x_i' X_N \quad (i = 1, 2, \ldots N-1). \quad (51)$$

Gl. (51) ist gerade die Stationaritätsbedingung (32b), die gemäß unseren früheren Überlegungen bei konstanter Druckdifferenz maßgebend ist. Wiederum entspricht also das Minimum der Dissipationsfunktion einem stationären Zustand, und zwar genau demjenigen, der unter den geforderten Nebenbedingungen (Δp und ΔT gegeben) physikalisch realisierbar ist.

Gl. (51) beschreibt nun, wie wir sahen, einen „irreversiblen azeotropen Prozeß", d. h. einen irreversiblen Vorgang, bei dem beide Phasen gleiche Zusammensetzung haben und eine Phase auf Kosten der anderen aufgezehrt wird. Hier ist es nicht ohne weiteres klar, ob dieser stationäre Vorgang stabil oder instabil ist; denn es ist durchaus möglich, daß durch zufällige Schwankungen die Bedingungen des „azeotropen Prozesses" aufgehoben werden und ein nichtstationärer Vorgang einsetzt, der schließlich zu völligem Verschwinden einer Phase führt, ohne daß überhaupt wieder ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Frage der Stabilität bedarf in jedem Einzelfalle einer besonderen Untersuchung.

Wir betrachten nun die Möglichkeit des gleichzeitigen Ablaufs von chemischen Reaktionen. Hierbei ist zu beachten, daß in der Dissipationsfunktion Φ gemäß Gl. (39) und (44) nicht mehr alle „Kräfte" unabhängig sind.

Sind die unabhängigen Größen Δp, Δx_1, $\Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1}, A'$ und somit $L_1, L_2, \ldots L_N$ und L_A' $(= A')$ variabel, so erhalten wir für gegebenes L_Q $(= \Delta T/T)$ aus Gl. (39), (41), (42) und (44):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L_i} = 2 X_i + 2 a'' L''_A \frac{\partial L''_A}{\partial L_i} = 2 (X_i - M_i \nu_i w'') \quad (i = 1, 2, \ldots N), \quad (52)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial L'_A} = 2 a' L'_A + 2 a'' L''_A \frac{\partial L''_A}{\partial L'_A} = 2 (w' + w'').$$

Bei Beachtung des Satzes in Kap. 1 ergibt sich somit: Die Dissipationsfunktion Φ hat bei gegebenem ΔT als Funktion der Variablen $L_1, L_2, \ldots L_N, L_A'$ dann und nur dann ein Minimum, wenn gilt:

$$X_i = M_i \nu_i w'' = - M_i \nu_i w' \quad (i = 1, 2, \ldots N). \quad (53)$$

Gl. (53) ist die Stationaritätsbedingung (32c), die für den hier betrachteten Fall (Transportvorgänge und chemische Reaktionen bei festen Begrenzungen) maßgebend ist. Wiederum nimmt die Dissipationsfunktion im Laufe der Zeit im stationären Zustand einen Minimalwert an.

Ist außer ΔT auch Δp vorgegeben (bewegliche Begrenzungen), so sind nur die unabhängigen Größen $\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1}$ und A' variabel. Somit folgt aus Gl. (39), (41), (42), (43), (44) und (52):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (\Delta x_i)} = 2 \sum_{k=1}^{N} (X_k - M_k \nu_k w'') \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}\right)'_{T,p} \quad (i = 1, 2, \ldots N-1), \quad \frac{\partial \Phi}{\partial A'} = 2 (w' + w''). \quad (54)$$

Die Bedingungen für ein Extremum und somit für ein Minimum der Funktion $\Phi(\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots \Delta x_{N-1}, A')$ bei gegebenem Δp und ΔT lauten gemäß Gl. (50) und (54):

$$w' = - w'',$$

$$x_N' X_i - x_i' X_N = x_N' M_i \nu_i w'' - x_i' M_N \nu_N w'' \quad (i = 1, 2, \ldots N-1). \quad (55)$$

Gl. (55) ist identisch mit der für die geforderten Bedingungen geltenden Stationaritätsbeziehung (30), wie man erkennt, wenn man Gl. (30) auf den Stoff N anwendet, mit x_i'/x_N' multipliziert und von der für $i = 1, 2, \ldots N-1$ angeschriebenen Gl. (30) subtrahiert. Auch hier weist also die Dissipationsfunktion im stationären Zustand ein Minimum auf. Das Problem der Stabilität des betrachteten stationären irreversiblen Prozesses erfordert wieder in jedem Einzelfalle eine besondere Untersuchung.

Die vorangehenden Betrachtungen können wir folgendermaßen zusammenfassen:

In geschlossenen polythermen Systemen (mit einer chemischen Reaktion in beiden „Phasen") entspricht bei vorgegebener Temperaturverteilung (bei festen oder variablen Drucken) ein Minimum der Entropieerzeugung in bezug auf wirklich durchlaufene (nichtstationäre) Nachbarzustände stets einem stationären Zustand.

Prigogine[3] bewies diesen Satz für die Spezialfälle des Knudsen-Effektes in einfachen Gasen und der „osmotischen Temperatur" bei binären Gemischen und vermutete bereits eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit [vgl. Prigogine und Wiame[5]]. De Groot und Mitarbeiter[19] leiteten umgekehrt die Stationaritätsbeziehungen (53) und (55) für den speziellen Fall $N = 2$, $|\nu_1| = |\nu_2| = 1$ aus den Extremalbedingungen für die Entropieerzeugung ab, indem sie durch diese die stationären Zustände *definierten*.

c) Transportvorgänge und chemische Reaktionen in kontinuierlichen Systemen

In einem (geschlossenen) kontinuierlichen System mögen beliebige Transportvorgänge (Stofftransport mit innerer Reibung, Diffusion, Elektrizitätsleitung, Wärmeleitung und die entsprechenden Überlagerungsprozesse) und eine beliebige Anzahl von chemischen Reaktionen ablaufen.

Wir benutzen folgende Symbole:

$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\,\mathrm{grad}$ (Operator der substantiellen Differentiation),

$\vec{J}_i = \varrho_i (\vec{u}_i - \vec{v})$ (Diffusionsstrom des Stoffes i; $i = 1, 2, \ldots N$),

$\vec{K}_i$ = äußere Kraft je Masseneinheit, die auf die Moleküle des Stoffes i wirkt ($i = 1, 2, \ldots N$),

P = Drucktensor,

p = statischer Druck,

p_{ik} = Komponente des Drucktensors (Reibungsdruck ohne statischen Druck; $i, k = 1, 2, 3$),

$\bar{S}$ = spezifische Entropie,

$S^+ = \varrho \bar{S}$ (Entropiedichte),

S_i = partielle Entropie (je Masseneinheit) des Stoffes i ($i = 1, 2, \ldots N$),

$\bar{U}$ = spezifische innere Energie,

$U^+ = \varrho \bar{U}$ (Dichte der inneren Energie),

$\vec{u}_i$ = mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des Stoffes i ($i = 1, 2, \ldots N$),

$\vec{v}$ = Schwerpunktsgeschwindigkeit eines Volumenelementes,

v_i = Komponente von $\vec{v}$ ($i = 1, 2, 3$),

$\vec{W}^*$ = Wärmestrom,

w_r^+ = Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion r in einem Volumenelement, bezogen auf die Volumeneinheit,

z_i = Raumkoordinate ($i = 1, 2, 3$),

ϱ = Dichte,

ϱ_i = Dichte des Stoffes i ($i = 1, 2, \ldots N$).

Die übrigen Symbole haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Dann gelten folgende Bilanzgleichungen[23]:

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho_i \vec{v}) = -\operatorname{div}\vec{J}_i + \sum_{r=1}^{R} \nu_{ir} M_i w_r^+ \quad (i = 1, 2, \ldots N) \tag{56}$$

(Erhaltung der Masse),

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{N} \varrho_j \vec{K}_j - \operatorname{Div} P \tag{57}$$

(Erhaltung des Impulses),

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\bar{U}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial U^+}{\partial t} + \operatorname{div}(U^+ \vec{v}) = -\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial z_k} - p \operatorname{div}\vec{v} + \sum_{j=1}^{N} \vec{K}_j \vec{J}_j - \operatorname{div}\vec{W}^* \tag{58}$$

(Erhaltung der Energie),

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\bar{S}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial S^+}{\partial t} + \operatorname{div}(S^+ \vec{v}) = -\operatorname{div}\vec{S}' + \vartheta \tag{59}$$

(Entropiebilanzgleichung),

worin der „Entropiestrom"

$$\vec{S}' = \frac{1}{T}\left(\vec{W} - \sum_{j=1}^{N} S_j \vec{J}_j\right) \tag{60}$$

und die „lokale Entropieerzeugung"

$$\vartheta = \frac{1}{T} \vec{W} \vec{L}_w + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{N} \vec{J}_j \vec{K}_j^* + \frac{1}{T} \sum_{r=1}^{R} w_r^+ A_r - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} p_{ik} L_{ik}. \tag{61}$$

Hierin ist

$$\vec{W} = \vec{W}^* - \sum_{j=1}^{N} H_j \vec{J}_j \tag{62}$$

der „reduzierte Wärmestrom",

[23] Für die Erhaltungssätze siehe Meixner[10], für die Entropiebilanzgleichung, die von der Meixnerschen abweicht, siehe I, Gln. (90), (95) und (98). Div P ist die „Tensordivergenz von P", d. h. ein Vektor, dessen Komponenten in Cartesischen Koordinaten sind:

$$\frac{\partial p}{\partial z_i} + \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial p_{ik}}{\partial z_k} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Es sei darauf hingewiesen, daß unsere Schreibweise der Grundgleichungen in drei Punkten von derjenigen Meixners abweicht: 1. Die p_{ik} enthalten nicht den statischen Druck. 2. Die μ_i sind die chemischen Potentiale im Gibbsschen Sinne (vgl. hierzu I, Abschn. 3 d). 3. Wir führen den „reduzierten Wärmestrom" $\vec{W}$ ein (vgl. I).

$$\vec{L}_w = -\frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\,T \tag{63}$$

die „Kraft" für den Wärmestrom $(\vec{W})$,

$$\vec{K}_i^* = \vec{K}_i - (\mathrm{grad}\,\mu_i)_T \quad (i = 1, 2, \ldots N) \tag{64}$$

die „Kraft" für den Diffusionsstrom des Stoffes i $(\vec{J}_i)$ und

$$L_{ik} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial z_k} + \frac{\partial v_k}{\partial z_i}\right) \quad (i, k = 1, 2, 3) \tag{65}$$

die „Kraft" für den „Impulsstrom" (p_{ik}). Die Affinitäten A_r sind wiederum die „Kräfte" für die chemischen Reaktionen. Gl. (59) hat die Form von Gl. (1) und der Ausdruck $\Phi = T\,\vartheta$ gemäß Gl. (61) diejenige von Gl. (2).

Im *stationären Zustand* hängen definitionsgemäß die Zustandsvariablen des Systems nicht mehr von der Zeit ab, und mit der Umgebung wird nur Wärme ausgetauscht [vgl. Meixner[10]]:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = 0\,, \quad \vec{v} = 0\,, \quad \vec{W}^* \neq 0\,. \tag{66}$$

Es gilt also gemäß Gl. (56)—(59) bei Stationarität:

$$\mathrm{div}\,\vec{J}_i = \sum_{r=1}^{R} \nu_{ir} M_i w_r^+ \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,, \tag{67}$$

$$\mathrm{Div}\,P = \sum_{j=1}^{N} \varrho_j \vec{K}_j\,, \tag{68}$$

$$\mathrm{div}\,\vec{W}^* = \sum_{j=1}^{N} \vec{K}_j \vec{J}_j\,, \tag{69}$$

$$\mathrm{div}\,\vec{S}' = \vartheta\,. \tag{70}$$

Bei Fehlen der äußeren Kräfte ist gemäß Gl. (68) der Druck ortsunabhängig. Verschwinden die Diffusionsströme oder die äußeren Kräfte, so gilt infolge Gl. (69):

$$\mathrm{div}\,\vec{W}^* = 0\,.$$

Die *phänomenologischen Ansätze*, Gl. (4), für irreversible Prozesse (in Gleichgewichtsnähe) bei kontinuierlichen Systemen lauten [I, Gln. (100)], wenn wir das identische Verschwinden der Summe der Diffusionsströme [I, Gln. (104)] und die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen [I, Gln. (105)] sogleich berücksichtigen [24]:

[24] Wegen der Einzelheiten s. Meixner[10].

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{ik} (\vec{K}_k^* - \vec{K}_N^*) + \beta_i \vec{L}_w\,,$$

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots N-1)\,, \tag{71a}$$

$$\vec{W} = \sum_{i=1}^{N-1} \beta_i (\vec{K}_i^* - \vec{K}_N^*) + \gamma \vec{L}_w\,, \tag{71b}$$

$$w_r^+ = \sum_{s=1}^{R} a_{rs} A_s\,, \quad a_{rs} = a_{sr} \quad (r, s = 1, 2, \ldots R)\,, \tag{71c}$$

$$p_{ik} = 2\eta L_{ik} + \eta' \delta_{ik} (L_{11} + L_{22} + L_{33}) \quad (i, k = 1, 2, 3)\,. \tag{71d}$$

Hierin ist

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq k \\ 1 \text{ für } i = k\,. \end{cases} \tag{72}$$

Die α_{ik}, β_i, γ, a_{rs} sind phänomenologische Koeffizienten, η und η' die beiden Koeffizienten der inneren Reibung. Verschwindet die „Volumenviskosität", so gilt:

$$\eta' = -\frac{2}{3}\eta\,, \tag{73}$$

wobei η die (laminare) Viskosität bedeutet.

Aus Gl. (65), (66) und (71 d) folgt für den stationären Zustand:

$$L_{ik} = 0\,, \quad p_{ik} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3)\,. \tag{74}$$

Wir erhalten ferner aus Gl. (66), (71 a) und (71 b):

$$\vec{L}_w \neq 0\,, \quad \vec{W}^* \neq 0\,, \quad \vec{K}_i^* \neq 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N) \tag{75}$$

und aus (67), (71 a), (71 c) und (75):

$$\vec{J}_i \neq 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N)\,, \quad w_r^+ \neq 0\,, \quad A_r \neq 0 \quad (r = 1, 2, \ldots R)\,, \tag{76}$$

wobei alle diese Größen konstante Werte annehmen.

Aus Gl. (75) ergibt sich insbesondere, daß im stationären Falle die Konzentrationsgradienten nicht verschwinden.

Wir vergleichen nun den durch die Gln. (67), (68), (69), (70), (74), (75) und (76) gekennzeichneten stationären Zustand mit einem Nichtgleichgewichtszustand minimaler lokaler Entropieerzeugung.

Wir betrachten eine vorgegebene Temperaturverteilung, d. h. es gilt für jedes Volumenelement bezüglich zeitlicher Änderungen:

$$T = \mathrm{const}\,, \quad \vec{L}_w = -\frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\,T = \mathrm{const} \neq 0\,. \tag{77}$$

Der zeitliche Verlauf der Dissipationsfunktion $\Phi = T\vartheta$ wird unter diesen Voraussetzungen charakterisiert durch die Funktion $\Phi(\vec{K}_1^*, \vec{K}_2^*, \ldots \vec{K}_N^*, A_1, A_2, \ldots A_R, L_{11}, L_{12}, \ldots L_{33})$. Die Bedingungen für ein Minimum dieser Funktion sind gemäß Gl. (8) und Gl. (61), da alle „Kräfte" unabhängig sind:

$$\vec{J}_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots N), \tag{78a}$$

$$w_r^+ = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots R), \tag{78b}$$

$$p_{ik} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{79}$$

In bestimmten Fällen sind (77), (78a) und (78b) miteinander nur verträglich, wenn überhaupt keine chemischen Reaktionen ablaufen[25].

Aus Gl. (71d) und (79) folgt:

$$L_{ik} = 0 \quad (i \neq k), \quad (2\eta + 3\eta') L_{ii} = 0, \qquad L_{11} = L_{22} = L_{33} \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{80}$$

Verschwindet die „Volumenviskosität", so ergibt sich mit Gl. (73) aus Gl. (80):

$$L_{ik} = 0 \quad (i \neq k), \quad L_{11} = L_{22} = L_{33} \neq 0.$$

Diesen Fall schließen wir jedoch von der weiteren Betrachtung aus (vgl. [14]). Im allgemeinen Falle gilt: $2\eta + 3\eta' \neq 0$, woraus wir mit Gl. (80) erhalten:

$$L_{ik} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{81}$$

[25] Wenn nämlich für jedes Volumenelement die w_r^+ und damit bei ungehemmten Reaktionen auch [s. Gl. (84)] die A_r verschwinden sollen, müssen die Gradienten der chemischen Potentiale derjenigen Stoffe, die jeweils zusammen in einer Reaktion vorkommen, einander gleich sein. Dies kann u. U. gemäß Gl. (71) auf die Aussage $\vec{L}_w = 0$ führen. Betrachten wir z. B. im Anschluß an Meixner[10] ein binäres Gemisch, bei dem eine Umlagerungs- oder Anregungsreaktion des Typs $A \rightarrow B$ möglich ist. Dann ergibt sich aus (64), (71a), (71b) und (71c):

$$\vec{J}_1 = -\vec{J}_2 = \alpha \operatorname{grad}_T(\mu_2 - \mu_1) + \beta \vec{L}_w,$$

$$\vec{W} = \beta \operatorname{grad}_T(\mu_2 - \mu_1) + \gamma \vec{L}_w, \quad w^+ = a(\mu_2 - \mu_1),$$

worin grad_T die Gradientenbildung bei konstanter Temperatur anzeigt. Für $w^+ = 0$, $\vec{J}_1 = \vec{J}_2 = 0$ folgt wegen $a \neq 0$: $\mu_2 - \mu_1 = 0$, $\vec{L}_w = 0$, $\vec{W} = 0$. Dies bedeutet, daß ein Minimum der Entropieerzeugung hier nur für das thermodynamische Gleichgewicht gefunden wird. Ist jedoch die chemische Reaktion gehemmt ($a = 0$), so ist ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand mit $w^+ = 0$, $\vec{J}_1 = 0$, $\vec{L}_w \neq 0$, $\vec{W} \neq 0$ möglich. Bei komplizierteren ungehemmten Reaktionen kommen indessen Nichtgleichgewichtszustände vor, die den Gln. (77), (78a) und (78b) genügen.

Da in dem betrachteten Zustand minimaler (lokaler) Entropieerzeugung die Funktion $\Phi (> 0)$ zeitlich konstant ist, sind nicht nur die Gradienten des Drukkes und der Konzentrationen (sowie eventuelle zeitabhängige äußere Kräfte), sondern auch der Druck und die Konzentrationen selbst unabhängig von der Zeit. Wir finden also, wenn wir die Gln. (62), (71a) und (71b) sowie die Nebenbedingung (77) berücksichtigen:

$$\frac{\partial U^+}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial S^+}{\partial t} = 0, \tag{82}$$

$$\vec{L}_w \neq 0, \quad \vec{W} = \vec{W}^* \neq 0, \quad \vec{K}_i^* \neq 0, \tag{83}$$

wobei die Vektoren in Gl. (83) zeitlich konstant sind.

Aus Gl. (78) folgt mit (71c):

$$A_r = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots R). \tag{84}$$

Wenn wir schließlich noch zusätzlich fordern [vgl. Gl. (66)]:

$$\vec{v} = 0, \tag{85}$$

so ergibt sich aus Gl. (57), (58), (59), (62), (78) und (82):

$$\operatorname{Div} P = \sum_{i=1}^{N} \varrho_i \vec{K}_i, \tag{86}$$

$$\operatorname{div} \vec{W}^* = \operatorname{div} \vec{W} = 0, \tag{87}$$

$$\operatorname{div} \vec{S}' = \operatorname{div} \frac{\vec{W}^*}{T} = \operatorname{div} \frac{\vec{W}}{T} = \vartheta.^{26} \tag{88}$$

Bei Vergleich von Gl. (67), (68), (69), (70), (74), (75) und (76) mit Gl. (78), (86), (87), (88), (79), (81), (83) und (84) erkennen wir folgendes:

Ein Nichtgleichgewichtszustand in einem kontinuierlichen System, der durch ein Minimum der lokalen Entropieerzeugung in bezug auf (wirklich durchlaufene) Nachbarzustände bei vorgegebener Temperaturverteilung ausgezeichnet ist, entspricht einem stationären Zustand, in dem entweder chemische Reaktionen nicht stattfinden oder bezüglich sämtlicher chemischer Reaktionen Gleichgewicht herrscht.

Der allgemeinere Fall stationärer Zustände mit Ablauf chemischer Reaktionen, der z. B. durch Gl. (67) und (76) beschrieben wird, fällt bei kontinuierlichen Systemen nicht mit dem Zustand minimaler lokaler Entropieerzeugung zusammen. Der Grund hierfür ist der, daß die „Affinitäten" A_r alle un-

[26] Gl. (88) folgt bereits aus (78) und (79) mit (59)—(62) und (87).

abhängig von den übrigen „Kräften" sind, im Gegensatz zu der Situation bei polythermen Systemen (vgl. S. 531).

Der obige Satz wurde für den Spezialfall der Thermodiffusion in binären idealen Gasgemischen von Prigogine[3] abgeleitet und vom Verfasser[27] auf die Thermodiffusion in beliebigen binären Mischungen ausgedehnt; dabei wurde ein spezieller Ansatz für den zeitlichen Aufbau des Konzentrationsgradienten durch den vorgegebenen Temperaturgradienten benutzt.

3. Weiteres über stationäre Zustände

a) Allgemeine Diskussion der bisherigen Ergebnisse

Aus den am Schluß der Abschnitte 2a, 2b und 2c ausgesprochenen Sätzen sehen wir, daß der Zusammenhang zwischen stationären Zuständen und Nichtgleichgewichtszuständen minimaler (lokaler) Entropieerzeugung in sehr allgemeiner Weise formulierbar ist. Diese Sätze folgen aus dem (erweiterten) Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen und gelten im Bereich der linearen phänomenologischen Ansätze.

Die Ausführungen in den Abschnitten 2a und 2c zeigen jedoch, daß es bei offenen homogenen und bei kontinuierlichen Systemen stationäre Zustände gibt, die keine Beziehung zu einem Minimum der (lokalen) Entropieerzeugung aufweisen. Bei diesen Ausnahmen handelt es sich stets um stationäre irreversible Prozesse, die ganz oder teilweise in chemischen Reaktionen bestehen. Andererseits lehren die Untersuchungen von Prigogine und Defay[4], daß bei gewissen irreversiblen Prozessen in „uniformen" Mehrphasensystemen (bei denen die Temperatur räumlich konstant ist) Zusammenhänge zwischen Extrema der Entropieerzeugung und stationären Zuständen nachweisbar sind, die mit unserer allgemeinen Methode nicht abzuleiten sind, da die physikalischen Nebenbedingungen, unter denen die Vorgänge ablaufen, nicht der Konstanz irgendwelcher „Kräfte" in der Dissipationsfunktion (oder homogener linearer Funktionen der „Kräfte") entsprechen.

Eine solche Situation ist immer dann zu erwarten, wenn die einzelnen homogenen Teile eines heterogenen Systems verschiedene „Phasen" im Sinne der gewöhnlichen Thermodynamik sind, da dann Gl. (43a) nicht mehr gilt (vgl. S. 530).

[27] R. Haase, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 450 [1950].

Wollen wir daher die im vorigen Kapitel abgeleiteten Sätze zu einem einzigen Theorem zusammenfassen, so erreichen wir dies nur durch eine Beschränkung: wir müssen chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen (Stoffübergänge zwischen „echten Phasen") sowie offene Systeme ausschließen, d. h. nur „Transportvorgänge" in geschlossenen Systemen betrachten[28]. Dann ergeben die Sätze in den Abschnitten 2b III und 2c folgendes Theorem:

Während des Ablaufs beliebiger Transportphänomene in geschlossenen Systemen nimmt bei gegebener Temperaturverteilung die (lokale) Entropieerzeugung genau dann einen (positiven) Minimalwert an, wenn ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand erreicht ist.

Die Untersuchungen von Prigogine und Defay[4] verdienen deshalb besondere Erwähnung, weil hier an einem einfachen Beispiel ein Zusammenhang zwischen den Extrema der Entropieerzeugung (in bezug auf alle Nachbarzustände, die unter den betrachteten Nebenbedingungen möglich sind) und der *Stabilität* von stationären irreversiblen Prozessen abgeleitet wird. Prigogine und Defay diskutieren die irreversible isotherm-isobare Verdampfung und Kondensation (bei gegebener Phasengrenzfläche) in geschlossenen binären Systemen und die Dissipationsfunktion in Abhängigkeit von den beiden unabhängigen Variablen x' (Molenbruch einer Komponente in der Flüssigkeit) und x'' (Molenbruch derselben Komponente im Dampf, der nicht im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit ist). Es zeigt sich, daß stationäre irreversible Prozesse (irreversible azeotrope Umwandlungen, vgl. S. 531) stets mit einem Extremum der Funktion $\Phi(x', x'')$ verknüpft sind. Es ergibt sich weiterhin:

Bei irreversiblen Stoffübergängen in binären Systemen (Flüssigkeit — Dampf) entsprechen stabile stationäre Zustände einem Minimum, instabile stationäre Zustände einem Sattelpunkt der Entropieerzeugung in bezug auf alle möglichen Nachbarzustände.

Es drängt sich sofort die Frage auf, ob der genannte Satz einen Widerspruch zu dem obigen allgemeinen Theorem ergibt, wenn wir dieses auf Stoffübergänge zwischen „echten Phasen" (zu denen die irreversible Verdampfung und Kondensation gehören) erweitern. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dies

[28] „Transportvorgänge" sind also auch alle Stoffübergänge zwischen den verschiedenen „Phasen" eines „polythermen Systems" im Sinne der Abschnitte 2b II und 2b III.

nicht der Fall ist. Nach Prigogine und Defay sind nämlich im betrachteten Beispiel nur Vorgänge möglich, für die gilt: $d\Phi/dt \leq 0$. Ein irreversibler Prozeß, der sich einem stationären Zustand nähert, ergibt also stets bei Stationarität ein *Minimum* für Φ *in bezug auf wirklich durchlaufene Nachbarzustände,* auch wenn der erreichte stationäre Zustand instabil ist.

b) Direkte Berechnung der Entropieerzeugung bei stationären Vorgängen

Die von uns skizzierte Methode muß grundsätzlich überall dort versagen, wo die Voraussetzung der „Gleichgewichtsnähe" nicht mehr zutrifft. Es gibt aber gerade bei solchen irreversiblen Prozessen, für die unsere Theorie im bisherigen Sinne nicht mehr gilt, interessante Fälle von stationären Zuständen, die einer thermodynamischen Diskussion teilweise zugänglich sind. Obwohl hier die Aufstellung einer „Entropiebilanzgleichung" nicht möglich ist, kann die durch irreversible Prozesse erzeugte momentane Entropieänderung berechnet werden. Tolman und Fine[6] haben eine Reihe solcher Fälle ausführlich diskutiert. Wir führen einige Beispiele an.

Zwei von der Umwelt isolierte Behälter, die sich in jedem Augenblick praktisch im inneren Gleichgewicht befinden, seien durch ein Übergangsgebiet miteinander verbunden, in dem sich bei Transport von Energie oder Materie stationäre irreversible Prozesse abspielen. Dann kann für jeden Zeitpunkt die Entropieänderung je Zeiteinheit, hervorgerufen durch die irreversiblen Vorgänge in der Übergangsregion, d. h. die „Entropieerzeugung", gleich der Summe der Änderungsgeschwindigkeiten der (nach gewöhnlichen Methoden ermittelbaren) Entropien der Behälter gesetzt werden; denn der Zustand des Übergangsgebiets ändert sich zeitlich nicht, während sich die Behälter voraussetzungsgemäß stets praktisch in Gleichgewichtszuständen befinden. Beispiele sind: der langsame Durchgang eines Gases durch eine poröse Schicht zwischen zwei Behältern, die jeweils unter gleichförmigem, konstantem Druck stehen (Joule-Thomson-Versuch); der Durchtritt von Materie durch die Front einer ebenen stationären Stoßwelle; der Wärmeübergang zwischen zwei Wärmereservoiren hinreichend großer Wärmekapazität durch eine Übergangsschicht von hinreichend geringer Wärmeleitfähigkeit.

c) Die Chapman-Jouguetsche Bedingung für die Detonationswelle

Eine Detonationswelle ist eine Stoßwelle, die durch in der Wellenfront ablaufende chemische Reaktionen aufrechterhalten wird. Gewisse allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Stoßwelle lassen sich im Rahmen der Kontinuumsphysik ableiten, wenn man voraussetzt, daß es sich beim Durchtritt der Materie durch die Wellenfront praktisch um den Übergang von einem Gleichgewichtszustand („Frischgas"; Zustand I) in einen zweiten Gleichgewichtszustand („Schwaden"; Zustand II) mit einer stationären Übergangszone (der Stoßwellenfront) handelt [Chapman[29], Jouguet[30], Becker[31], Jost[32], Döring[33], Eyring und Mitarb.[34]]. Die Sätze von der Erhaltung der Masse, des Impulses und der Energie ergeben eine Beziehung („Hugoniot-Gleichung") für die Zustandsgrößen des Mediums vor und hinter der Umsetzungszone.

Für die (ebene stationäre) Detonationswelle erhalten wir bei vorgegebenem Ausgangszustand (I) eine unendliche Mannigfaltigkeit möglicher Endzustände (II), die sämtlich der Hugoniot-Gleichung genügen und die man durch eine Kurve in der p-$\bar{V}$-Ebene[35] („Hugoniot-Kurve") darzustellen pflegt. Jedem Punkt dieser Kurve entspricht ein Wert der Detonationsgeschwindigkeit u.

Die Erfahrung zeigt nun, daß nur solche Endzustände stabil sind, die durch einen Punkt der Hugoniot-Kurve abgebildet werden, der einem Minimum der Detonationsgeschwindigkeit, $u_{\min}$, längs dieser Kurve entspricht. Diese Aussage wird als „Chapman-Jouguetsche Bedingung" bezeichnet. Versuche einer Begründung dieser Bedingung sind sehr zahlreich, aber nicht immer überzeugend[29–34].

Andererseits weiß man [Becker[31], Scorah[36]], daß die spezifische Entropie $\bar{S}_{II}$ längs der Hugoniot-Kurve in dem Punkte ein Minimum ($\bar{S}_{II\,\min}$) aufweist, der dem stabilen Endzustand entspricht. Die bisherigen Begründungen dieser Aussage sind ebenfalls nicht überzeugend [vgl. Eyring[34]].

[29] D. L. Chapman, Philos. Mag. J. Sci. (5) **47**, 90 [1899].
[30] E. Jouguet, J. de Math. **1**, 347 [1905]; **2**, 5 [1906]; Mécanique des Explosifs, Paris 1917.
[31] R. Becker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23**, 40 [1917]; Z. Physik **8**, 321 [1922]; Z. techn. Physik **3**, 152, 249 [1922]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 47 [1936].
[32] W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1939.
[33] W. Döring, Ann. Physik (5) **43**, 421 [1943].
[34] H. Eyring, R. E. Powell, G. H. Duffey u. R. B. Parlin, Chem. Reviews **45**, 69 [1949].
[35] $\bar{V}$ = spezifisches Volumen.
[36] R. L. Scorah, J. chem. Physics **3**, 425 [1935].

Die beiden genannten Aussagen lassen sich nun auf folgendem Wege in einen sinnvollen Zusammenhang bringen, der geeignet ist, neues Licht auf die skizzierten Verhältnisse zu werfen.

Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts ist die durch die irreversiblen Prozesse in einer beliebigen stationären Stoßwellenfront erzeugte Entropie ohne weiteres aus der Differenz der Entropieänderungen in den Gleichgewichtsgebieten zu beiden Seiten der Wellenfront berechenbar. Bezeichnen wir die je Zeit- und Flächeneinheit irreversibel erzeugte Entropie, d. h. die „Entropieerzeugung" je Flächeneinheit, mit Θ^*, so erhalten wir mit Tolman und Fine[6] für eine stationäre ebene Stoßwellenfront:

$$\Theta^* = \varrho_{\mathrm{I}}\, u\, (\bar{S}_{\mathrm{II}} - \bar{S}_{\mathrm{I}}) > 0\,, \tag{89}$$

worin ϱ_{I} die Dichte im Zustand I und demnach $\varrho_{\mathrm{I}}\, u$ die Masse ist, die je Zeit- und Flächeneinheit die Wellenfront passiert, während $\bar{S}_{\mathrm{II}} - \bar{S}_{\mathrm{I}}$ die Änderung der spezifischen Entropie des Mediums darstellt, die mit dem Übergang aus dem Gleichgewichtszustand I in den Gleichgewichtszustand II verknüpft ist[37].

Es sei betont, daß Gl. (89) die für den Vorgang charakteristische Entropieänderung angibt ohne Bezugnahme auf die Art der in der Wellenfront ablaufenden irreversiblen Prozesse, die sehr kompliziert sein können und bei denen die makroskopischen Begriffe „Temperatur" und „Entropie" gar nicht anwendbar sein dürften. Wichtig für die Gültigkeit von Gl. (89) sind nur die Voraussetzungen, daß die (ebene) Wellenfront stationär ist und daß die Zustände der Materie vor und nach Passieren der Front praktisch makroskopische Gleichgewichtszustände darstellen.

Es handelt sich nun um die Frage: Welcher von den stationären irreversiblen Prozessen, die durch Gl. (89) charakterisiert werden, ist stabil?

Wenn wir versuchsweise die in Kap. 2 abgeleiteten Sätze sowie das in Abschn. 3a angeführte Theorem von Prigogine und Defay in sinngemäßer Abwandlung auf den vorliegenden Fall anwenden, so ergibt sich der Satz:

Der stabile stationäre Endzustand ist durch ein Minimum der Entropieerzeugung längs der Hugoniot-Kurve charakterisiert.

Wir erkennen sofort, daß dieser Satz richtig ist; denn nach Becker[31] gilt für denjenigen Punkt der Hugoniot-Kurve, bei dem die Chapman-Jouguetsche Bedingung $u = u_{\min}$ erfüllt ist: $\bar{S}_{\mathrm{II}} = \bar{S}_{\mathrm{II}\,\min}$, und dies führt mit Gl. (89) zu der Aussage für die stabile stationäre Detonationswelle:

$$\Theta^* = \Theta^*_{\min} > 0\,. \tag{90}$$

Wir können also aus der Beziehung (90), die durch eine erweiterte Anwendung unserer früheren Sätze gewonnen wurde, die Chapman-Jouguetsche Bedingung ableiten.

Damit bestätigt sich die Vermutung, daß die von uns und von Prigogine und Defay gewonnenen Extremalprinzipien für stationäre Zustände in sinngemäßer Verallgemeinerung auch außerhalb des Bereichs der linearen phänomenologischen Ansätze gelten können.

Anhang

Onsagers Extremalprinzipien

Die allgemeine „Entropiebilanzgleichung" lautet gemäß Gl. (1):

$$\dot{S} + \dot{S}' = \Phi/T\,. \tag{A. 1}$$

Für die „Dissipationsfunktion" Φ können wir nach Gl. (2) schreiben:

$$\Phi\,(X_i, L_i) = \sum_{i=1}^{n} X_i\, L_i\,. \tag{A. 2}$$

Im Bereich der linearen phänomenologischen Ansätze, Gl. (4), gilt:

$$L_i = \sum_{k=1}^{n} b_{ik}\, X_k \quad (i = 1, 2, \ldots n)\,, \tag{A. 3}$$

worin die b_{ik} die zu $\| a_{ik} \|$ inverse Matrix bilden. Wir setzen

$$b_{ik} \equiv \frac{b_{ik}}{T}\,. \tag{A. 4}$$

Es ergeben sich aus Gl. (5) wiederum Reziprozitätsbeziehungen:

$$b'_{ik} = b'_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots n)\,. \tag{A. 5}$$

Wir definieren eine Funktion $q\,(X_i, X_k)$:

$$q\,(X_i, X_k) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} b'_{ik}\, X_i\, X_k\,. \tag{A. 6}$$

Nun bilden wir die Variation des Ausdrucks $(\dot{S} + \dot{S}' - q)$ bei konstanten „Kräften" L_i und variablen „Strömen" X_i und betrachten Φ als Funktion der X_i und L_i, q aber als Funktion der X_i allein[38]. Dann

[37] Eine Entropieänderung durch Austausch von Wärme oder Materie mit der Umwelt braucht hier nicht berücksichtigt zu werden.

[38] Die Änderung der Temperatur sei bei der Variation vernachlässigt.

ergibt sich aus (A. 1):

$$\delta\,[\dot{S}+\dot{S}'-\varphi]_{L_i}=\delta\left[\frac{\Phi}{T}\,(X_i,L_i)-\varphi\,(X_i,X_k)\right]_{L_i}$$

$$=\sum_k\left\{\frac{\partial}{\partial X_k}\left[\frac{1}{T}\,\Phi\,(X_i,L_i)\right]_{L_i}-\frac{\partial}{\partial X_k}\left[\varphi\,(X_i,X_k)\right]\right\}\delta\,X_k\,.$$

Aus Gl. (A. 2) folgt durch Differentiation nach den X_i bei konstanten L_i:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial X_i}=L_i\quad(i=1,2\ldots n)\,.$$

Somit erhalten wir:

$$\delta\,[\dot{S}+\dot{S}'-\varphi]_{L_i}=\sum_k\left(\frac{L_k}{T}-\frac{\partial\varphi}{\partial X_k}\right)\delta\,X_k\,. \quad (A.\,7)$$

Sind alle X_i unabhängig, so ergibt sich aus (A. 3), (A. 4) und (A. 6) bei Beachtung von (A. 5):

$$\frac{\partial\varphi}{\partial X_i}=\frac{L_i}{T}\quad(i=1,2\ldots n)\,. \quad (A.\,8)$$

In Gl. (A. 8) sind also die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen enthalten.

Einsetzen von (A. 8) in (A. 7) liefert das Extremalprinzip:

$$\delta\,[\dot{S}+\dot{S}'-\varphi]_{L_i}=0\quad(i=1,2\ldots n)\,. \quad (A.\,9)$$

Nun ist wegen (3), (A. 2), (A. 3), (A. 4) und (A. 6) bei irreversiblen Prozessen φ eine in den Variablen X_i quadratische Funktion, die positiv definit ist:

$$\varphi\,(X_i,X_k)=\frac{1}{2\,T}\,\Phi\,(X_i,L_i)=\frac{1}{2}\sum_i\sum_k b'_{ik}\,X_i\,X_k>0\,.$$

Infolgedessen gilt das Variationsprinzip von Onsager[7,8,9], das sog. „Prinzip der geringsten Energiezerstreuung“:

$$[\dot{S}+\dot{S}'-\varphi\,(X_i,X_k]_{L_i}=\text{Maximum}. \quad (A.\,10)$$

Onsager benutzt (A. 9) bzw. (A. 10) als Äquivalent für die Reziprozitätsbeziehungen. Für die praktische Anwendung erweist sich indessen die im Kap. 1 skizzierte Formulierung der Theorie meist als einfacher. Trotzdem soll im folgenden eine bereits von Onsager[7] gebrachte Anwendung des Prinzips (A. 10) diskutiert werden, weil diese den Grund für den Namen „Prinzip der geringsten Energiezerstreuung“ erkennen läßt.

Betrachten wir die Wärmeleitung in anisotropen Medien; die Wärmeleitung in isotropen Körpern ist darin als Sonderfall enthalten. Es gilt hier [vgl. Gl. (59)—(63)[39]]:

$$\dot{S}=-\frac{1}{T}\,\mathrm{div}\,\vec{W},\ \dot{S}'=\mathrm{div}\,\frac{\vec{W}}{T},\ \Phi=2\,T\,\varphi=-\vec{W}\,\frac{\mathrm{grad}\,T}{T}$$

$$=-\frac{1}{T}\left(W_1\frac{\partial T}{\partial z_1}+W_2\frac{\partial T}{\partial z_2}+W_3\frac{\partial T}{\partial z_3}\right), \quad (A.\,11)$$

$$X_i=W_i\,,\quad L_i=-\frac{1}{T}\,\frac{\partial T}{\partial z_i}\ (i=1,2,3)\,.$$

Hierin sind die W_i die Komponenten des Wärmestromvektors $\vec{W}$ und die z_i die Raumkoordinaten.

Die Bedingung für stationären Wärmefluß ist

$$\mathrm{div}\,\vec{W}=\frac{\partial W_1}{\partial z_1}+\frac{\partial W_2}{\partial z_2}+\frac{\partial W_3}{\partial z_3}=0\,. \quad (A.\,12)$$

Hieraus folgt gemäß Gl. (A. 11): $\dot{S}=0$ und somit aus (A. 10):

$$[\dot{S}'-\varphi]_{L_i}=\text{Maximum}. \quad (A.\,13)$$

Sind nun die Wärmeströme durch alle Elemente der Begrenzungsfläche vorgegeben, so liegt auch $\dot{S}'$ fest. Damit ergibt sich aus (A. 13), wenn wir die Normalkomponenten der Wärmeströme an der Oberfläche mit W_n bezeichnen:

$$\varphi\,(X_i,X_k)=\text{Minimum (für Variation der } X_i \text{ bei konstanten } L_i) \quad (A.\,14)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\left.\begin{aligned}&W_n\ \text{gegeben},\\&\mathrm{div}\,\vec{W}=0\,.\end{aligned}\right\} \quad (A.\,15)$$

Durch (A. 14) sind für die Nebenbedingungen (A. 15) überall die Komponenten des Wärmestromes und die Temperaturen festgelegt, wenn die Temperatur an einem Punkt bekannt ist.

Wie aus unserer Ableitung ersichtlich, ist das Onsagersche Minimalprinzip (A. 14) ganz anderer Natur als die im Haupttext diskutierten Sätze: es handelt sich nicht um eine Aussage, die ein Minimum der Dissipationsfunktion im stationären Zustand gegenüber wirklich durchlaufenen oder realisierbaren Nachbarzuständen fordert, sondern um eine Spezialisierung des Variationsprinzips (A. 10).

Das Prinzip (A. 10) weist, wie bereits Onsager[7] hervorgehoben hat, Analogien zum Zweiten Hauptsatz der klassischen Thermodynamik auf, der in der Form ausgesprochen werden kann, daß der Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems durch ein Maximum der Entropie charakterisiert ist. Wäh-

[39] Wegen der Einzelheiten s. Onsager[7] und Meixner[10].

rend das Gleichgewicht den wahrscheinlichsten *Zustand* unter den gegebenen Bedingungen darstellt, beschreibt das Maximalprinzip (A. 10) den wahrscheinlichsten *Verlauf* irreversibler Prozesse in Gleichgewichtsnähe; es beruht ja nur auf einer erweiterten Fassung des Zweiten Hauptsatzes und den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen, die aus der statistischen Theorie der Schwankungen folgen. Das „Prinzip der geringsten Zerstreuung der Energie" im engeren Sinne, Gl. (A. 14), bestimmt demnach unter den speziellen Bedingungen (A. 15) den Vorgang der Wärmeleitung (in Gleichgewichtsnähe), d. h. es liefert Aussagen über irreversible Prozesse, die unter Bedingungen der Stationarität ablaufen.

Herrn Prof. W. Jost danke ich dafür, daß er die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht und gefördert hat. Herrn Dr. H. Tietz spreche ich für wertvolle Diskussionen meinen Dank aus.

Zusatz b. d. Korr.: Inzwischen erhielt Verf. Einblick in die ausgezeichnete Monographie von S. R. De Groot: Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam 1951. In dieser sind die Überlegungen, die bis zu unserer Gl. (8) führen, ebenfalls enthalten. Hiermit läßt sich jedoch, wie ausgeführt, der Zusammenhang zwischen (lokaler) Entropieerzeugung und stationären Zuständen nur für den Fall gewinnen, daß chemische Reaktionen ausgeschlossen und von den Variablen nur $1/T\ \Delta T$ bzw. $1/T\ \mathrm{grad}\ T$ konstant gehalten werden. Die komplizierteren Fälle von stationären Zuständen werden bei De Groot durch das Minimum der Entropieerzeugung *definiert*.

Die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von Anthracen bei Anregung mit Licht und Kathodenstrahlen

Von Konrad Hengst

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 540—543 [1951]; eingegangen am 6. August 1951)

Das Spektrum des festen Anthracens zeigt ebenso wie die von anderen Autoren untersuchte Abklingzeit eine Abhängigkeit von der Temperatur. Sowohl bei Anregung mit ultraviolettem Licht als auch bei Kathodenstrahlanregung nimmt mit abnehmender Temperatur die Intensität der kurzwelligsten Banden auf Kosten der langwelligeren zu. Die Gestalt des Spektrums ist weder von der Bestrahlungsdauer noch von der Elektronengeschwindigkeit abhängig, sofern man von der lokalen Erwärmung absieht. Ein gänzlich anderes Verhalten als die reine Substanz zeigt das Anthracen in fester Lösung. Hier überwiegt bereits bei Zimmertemperatur die kurzwelligste Bande die übrigen wesentlich an Intensität, während kein Temperatureinfluß mehr festzustellen ist. Ist dagegen das Anthracen mit einer anderen Substanz verunreinigt, so zeigten die Anthracenbanden die bereits oben angeführte Temperaturabhängigkeit, während die Banden der Verunreinigung sich wie diejenigen des Anthracens in fester Lösung verhalten.

Wie bereits von mehreren Autoren berichtet, nimmt die Abklingzeit der organischen Leuchtstoffe mit steigender Temperatur zu[1—4]. Nach der Arbeit von Liebson und Elliot[1] beträgt z. B. die Abklingzeit des Anthracens bei 4° K $6 \cdot 10^{-9}$ sec und erreicht bei 290° K einen Wert von $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec. Bisher konnte noch keine befriedigende Deutung dieser Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit gegeben werden. Es lag daher nahe, einmal das Emissionsspektrum auf seine Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Im Spektrum der Benzol- und Naphthalin-Fluoreszenz tritt bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Aufspaltung der Banden in diskrete Teilmaxima auf[5]. Über eine Temperaturabhängigkeit im Emissionsspektrum des kristallisierten Anthracens war dagegen bisher noch nichts bekannt.

Für die Aufnahme der Spektren wurde eine Apparatur (Abb. 1) benutzt, bei der sowohl mit ultraviolettem Licht als auch mit Kathodenstrahlen angeregt werden konnte. Das Kathodenstrahlrohr links und das Ansatzgefäß für das Präparat (rechts) waren durch eine Aluminiumfolie voneinander getrennt. Durch Fenster II erfolgte die Anregung mit ultraviolettem Licht, und Fenster I diente zur Beobachtung. Der Präparatträger diente gleichzeitig als Kühlgefäß. Um die Wärmeleitfähigkeit herabzusetzen, war er aus Neusilberblech hergestellt. Zur Aufnahme des

[1] S. H. Liebson u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **78**, 65 [1950].

[2] R. F. Post u. N. S. Shiren, Physic. Rev. **78**, 80 [1950].

[3] J. O. Elliot, S. H. Liebson u. C. F. Ravillions, Physic. Rev. **79**, 393 [1950].

[4] W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

[5] P. Pringsheim, „Fluorescence and Phosphorescence". Intersci. Publ., New York, London 1949.

rend das Gleichgewicht den wahrscheinlichsten *Zustand* unter den gegebenen Bedingungen darstellt, beschreibt das Maximalprinzip (A. 10) den wahrscheinlichsten *Verlauf* irreversibler Prozesse in Gleichgewichtsnähe; es beruht ja nur auf einer erweiterten Fassung des Zweiten Hauptsatzes und den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen, die aus der statistischen Theorie der Schwankungen folgen. Das „Prinzip der geringsten Zerstreuung der Energie" im engeren Sinne, Gl. (A. 14), bestimmt demnach unter den speziellen Bedingungen (A. 15) den Vorgang der Wärmeleitung (in Gleichgewichtsnähe), d. h. es liefert Aussagen über irreversible Prozesse, die unter Bedingungen der Stationarität ablaufen.

Herrn Prof. W. Jost danke ich dafür, daß er die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht und gefördert hat. Herrn Dr. H. Tietz spreche ich für wertvolle Diskussionen meinen Dank aus.

Zusatz b. d. Korr.: Inzwischen erhielt Verf. Einblick in die ausgezeichnete Monographie von S. R. De Groot: Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam 1951. In dieser sind die Überlegungen, die bis zu unserer Gl. (8) führen, ebenfalls enthalten. Hiermit läßt sich jedoch, wie ausgeführt, der Zusammenhang zwischen (lokaler) Entropieerzeugung und stationären Zuständen nur für den Fall gewinnen, daß chemische Reaktionen ausgeschlossen und von den Variablen nur $1/T\ \Delta T$ bzw. $1/T\ \mathrm{grad}\ T$ konstant gehalten werden. Die komplizierteren Fälle von stationären Zuständen werden bei De Groot durch das Minimum der Entropieerzeugung *definiert*.

Die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von Anthracen bei Anregung mit Licht und Kathodenstrahlen

Von Konrad Hengst

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen

(Z. Naturforschg. **6a**, 540—543 [1951]; eingegangen am 6. August 1951)

Das Spektrum des festen Anthracens zeigt ebenso wie die von anderen Autoren untersuchte Abklingzeit eine Abhängigkeit von der Temperatur. Sowohl bei Anregung mit ultraviolettem Licht als auch bei Kathodenstrahlanregung nimmt mit abnehmender Temperatur die Intensität der kurzwelligsten Banden auf Kosten der langwelligeren zu. Die Gestalt des Spektrums ist weder von der Bestrahlungsdauer noch von der Elektronengeschwindigkeit abhängig, sofern man von der lokalen Erwärmung absieht. Ein gänzlich anderes Verhalten als die reine Substanz zeigt das Anthracen in fester Lösung. Hier überwiegt bereits bei Zimmertemperatur die kurzwelligste Bande die übrigen wesentlich an Intensität, während kein Temperatureinfluß mehr festzustellen ist. Ist dagegen das Anthracen mit einer anderen Substanz verunreinigt, so zeigten die Anthracenbanden die bereits oben angeführte Temperaturabhängigkeit, während die Banden der Verunreinigung sich wie diejenigen des Anthracens in fester Lösung verhalten.

Wie bereits von mehreren Autoren berichtet, nimmt die Abklingzeit der organischen Leuchtstoffe mit steigender Temperatur zu[1—4]. Nach der Arbeit von Liebson und Elliot[1] beträgt z. B. die Abklingzeit des Anthracens bei 4° K $6 \cdot 10^{-9}$ sec und erreicht bei 290° K einen Wert von $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec. Bisher konnte noch keine befriedigende Deutung dieser Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit gegeben werden. Es lag daher nahe, einmal das Emissionsspektrum auf seine Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Im Spektrum der Benzol- und Naphthalin-Fluoreszenz tritt bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Aufspaltung der Banden in diskrete Teilmaxima auf[5]. Über eine Temperaturabhängigkeit im Emissionsspektrum des kristallisierten Anthracens war dagegen bisher noch nichts bekannt.

Für die Aufnahme der Spektren wurde eine Apparatur (Abb. 1) benutzt, bei der sowohl mit ultraviolettem Licht als auch mit Kathodenstrahlen angeregt werden konnte. Das Kathodenstrahlrohr links und das Ansatzgefäß für das Präparat (rechts) waren durch eine Aluminiumfolie voneinander getrennt. Durch Fenster II erfolgte die Anregung mit ultraviolettem Licht, und Fenster I diente zur Beobachtung. Der Präparatträger diente gleichzeitig als Kühlgefäß. Um die Wärmeleitfähigkeit herabzusetzen, war er aus Neusilberblech hergestellt. Zur Aufnahme des

[1] S. H. Liebson u. J. O. Elliot, Physic. Rev. **78**, 65 [1950].

[2] R. F. Post u. N. S. Shiren, Physic. Rev. **78**, 80 [1950].

[3] J. O. Elliot, S. H. Liebson u. C. F. Ravillions, Physic. Rev. **79**, 393 [1950].

[4] W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

[5] P. Pringsheim, „Fluorescence and Phosphorescence". Intersci. Publ., New York, London 1949.

Spektrums diente ein Spektrograph, bei dem das Spektrum mit einem Sekundärelektronen-Verstärker abgetastet wurde. Der Photostrom des Sekundärelektronen-Verstärkers wurde mit einem Drehspiegelgalvanometer gemessen und der Ausschlag auf Photopapier aufgeschrieben. Das gesamte System Spektrograph + Sekundärelektronen-Verstärker wurde zuvor mit Hilfe einer Wolframbandlampe geeicht, so daß die aufgenommenen Spektren auf die relative Intensitätsverteilung umgerechnet werden konnten.

Das für die Versuche verwendete Anthracen wurde mit Hilfe einer chromatographischen Säule gereinigt. Zur Lichtanregung diente eine Quecksilber-Spektrallampe, wobei in den Strahlengang zwischen Spektrallampe und Präparat ein U.G.-2-Filter eingeschaltet war, welches im wesentlichen nur den ultravioletten Strahlungsanteil hindurch ließ. In dem Spektrum dieser Substanz traten dann nur noch die Anthracenbanden auf. Eine Verunreinigung mit anderen

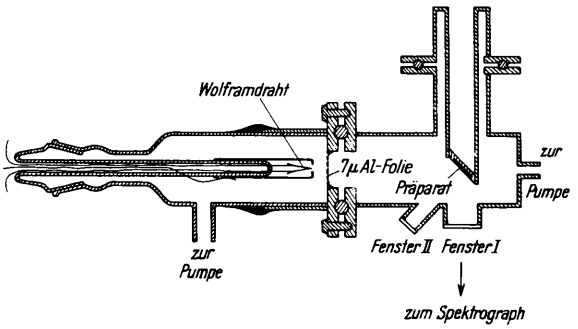


Abb. 1. Kathodenstrahlrohr mit Ansatzgefäß.

aromatischen Verbindungen machte sich noch bis zu Konzentrationen von 10^{-7} im Spektrum bemerkbar. Hieraus kann man schließen, daß im gereinigten Anthracen eine eventuelle Verunreinigung nicht größer als 10^{-8} war.

Abb. 2 stellt das Spektrum für verschiedene Temperaturen dar. Die Intensität wurde in beliebiger Einheit aufgetragen. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Bande bei 4240 Å an Intensität zu, während die Intensität der Bande bei 4420 Å abnimmt. Diese Temperaturabhängigkeit des Spektrums ist reversibel.

Während bei UV-Anregung das Spektrum kontinuierlich abgetastet wurde, ließ sich bei der Kathodenstrahlanregung dieses Verfahren nicht anwenden, da das Anthracen schnell zerstört wird und somit die Gesamtintensität erheblich mit der Bestrahlungsdauer abnimmt (Abb. 3). Die Stromdichte des auf das Präparat auftreffenden Elektronenstromes war dabei etwa 10^{-7} Amp./cm². Um die Aufnahme an möglichst unzerstörten Substanzen durchführen zu können, wurde der Sekundärelektronen-Verstärker am Spektrograph bei UV-Anregung auf einen jeweils zu messenden Punkt eingestellt und dann die Hochspannung nur kurz eingeschaltet. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Bestrahlungsdauer (1 sec) groß gegen die Schwingungsdauer des Galvanometers (0,2 sec) war.

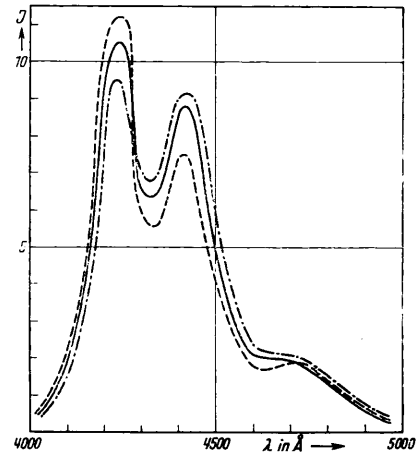


Abb. 2. Das Anthracenspektrum bei Anregung mit der Hg-Linie 3600 Å. ····· + 170°; —— + 20°; - - - - — 180°.

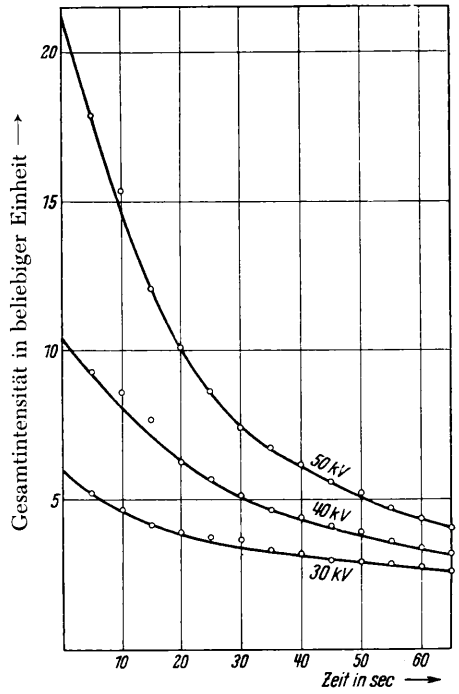


Abb. 3. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung von Anthracen als Funktion der Bestrahlungsdauer bei Anregung mit Kathodenstrahlen.

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abb. 4. Der Kurve bei + 170° kommt nur qualitative Bedeutung zu, da die einzelnen Meßwerte infolge des hohen Anthracendampfdruckes sehr stark streuten. Gemes-

sen wurden im einzelnen die beiden Minima und die drei Maxima. Auch bei der Kathodenstrahlanregung zeigt sich die gleiche Temperaturabhängigkeit wie in Abb. 2. Die Änderung im Gesamtcharakter ist nur auf eine lokale Erwärmung der Substanz durch die auftreffenden Kathodenstrahlen zurückzuführen. Die

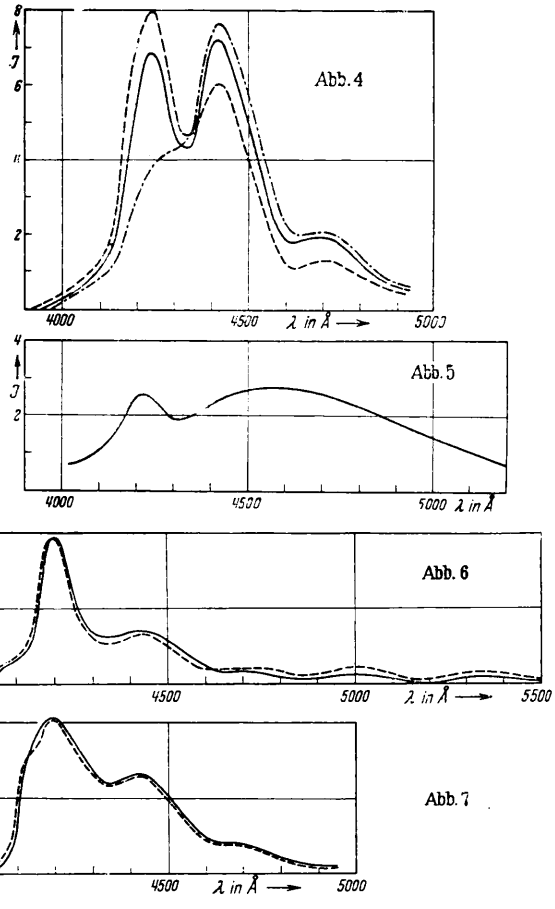


Abb. 4. Das Anthracenspektrum bei Anregung mit Kathodenstrahlen (40 kV). -·-·- + 170°; —— + 20°; - - - - 180°.

Abb. 5. Das Anthracenspektrum bei UV-Anregung nach vorausgegangenem Elektronenbeschuß.

Abb. 6. Das Spektrum einer Lösung Anthracen-Naphthalin = 1 : 100 bei UV-Anregung. —— + 20°; - - - - - 180°.

Abb. 7. Das Spektrum der Lösung A : N = 1 : 100 bei Kathodenstrahlanregung (40 kV).

Temperaturabhängigkeit ist auch in diesem Fall reversibel. Weitere Untersuchungen, welche hier im einzelnen nicht angeführt werden können, zeigten, daß der Charakter des Spektrums sowie die Temperaturabhängigkeit weder von der Bestrahlungsdauer noch von der Elektronengeschwindigkeit abhängen. Soweit kleinere Unterschiede auftraten, waren

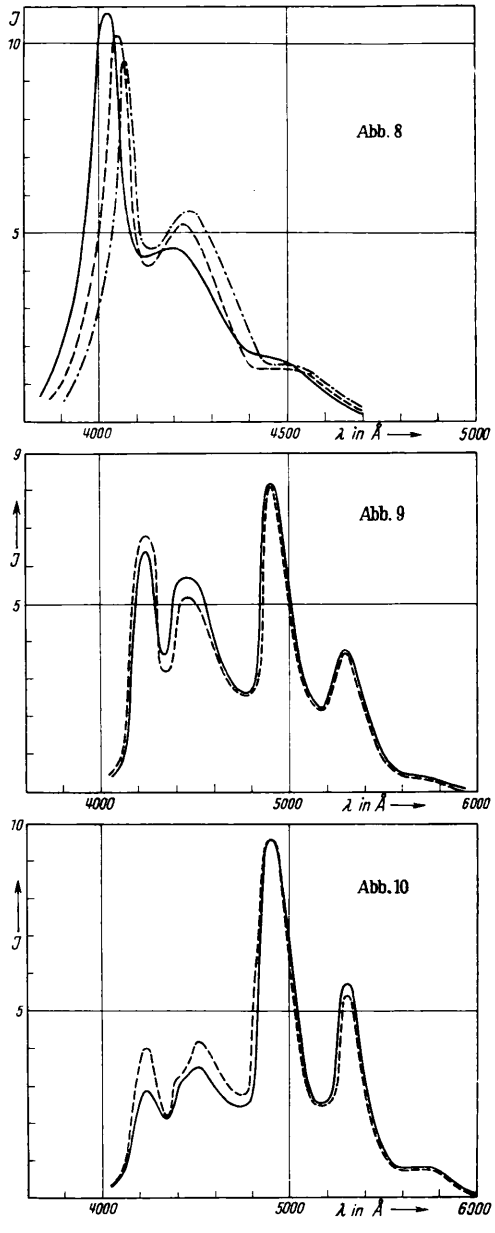


Abb. 8. Das Spektrum der Lösung von Anthracen in Benzol bei Kathodenstrahlanregung (40 kV). —— 0,05 g Anthracen in 100 cm³ Benzol; - - - - - 0,1 g Anthracen in 100 cm³ Benzol; ····· 0,4 g Anthracen in 100 cm³ Benzol.

Abb. 9. Das Spektrum des handelsüblichen Anthracens bei UV-Anregung. —— + 20°, - - - - — 180°.

Abb. 10. Das Spektrum des handelsüblichen Anthracens bei Kathodenstrahlanregung (40 kV). —— + 20°, - - - — 180°.

sie nur durch verschieden starke, lokale Erwärmung bedingt. Infolge der Zerstörung, welche bei der Kathodenstrahlanregung hervorgerufen wird, ist das Anthracen nach längerem Elektronenbeschuß mit

ultraviolettem Licht nur noch zu schwacher Fluoreszenz erregbar. Die Gestalt des Spektrums wird dabei ebenfalls verändert, was vielleicht auf einer Bildung von Dianthracen beruht. In Abb. 5 ist das Spektrum bei UV-Anregung wiedergegeben, nachdem die Substanz zuvor 6 min mit 50-kV-Elektronen bestrahlt worden war.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt Anthracen in fester Lösung. In Abb. 6 ist das Spektrum einer festen Lösung Anthracen : Naphthalin = 1 : 100 bei UV-Anregung dargestellt. Bereits bei Zimmertemperatur überwiegt die Bande mit dem Maximum bei 4200 Å die zweite Bande bei 4240 Å erheblich an Intensität und eine Temperaturabhängigkeit tritt nicht mehr auf. Die weiteren Banden bei 5000 Å und 5350 Å gehören zum Naphthacen, welches wahrscheinlich als Verunreinigung im Naphthalin enthalten war. Bei der Kathodenstrahlanregung (Abb. 7) ergibt sich das gleiche. Dieselben Beobachtungen wurden bei einer festen Lösung von Anthracen : Naphthalin = 1 : 10, bei Phenanthren, Carbazol und Chrysen, welche Anthracen als Verunreinigung enthielten, gemacht.

Auch die flüssige Lösung von Anthracen in Benzol zeigt das starke Überwiegen der Intensität der kurzwelligsten Bande. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 8 das Spektrum bei Kathodenstrahlanregung für verschiedene Anthracenkonzentrationen in Benzol wiedergegeben. Über eine Verschiebung der Banden nach längeren Wellen mit steigender Konzentration ist bereits in der Literatur berichtet[6]. Die Abnahme der Intensität der kurzwelligsten Bande mit wachsender Konzentration ist hier einfach eine Folge der stärker werdenden Selbstabsorption.

Im käuflichen Anthracen ist meist Naphthacen als Verunreinigung enthalten. Abb. 9 zeigt das Spektrum dieser Substanz bei UV-Anregung und Abb. 10 bei Kathodenstrahlanregung. In beiden Fällen treten sowohl die Banden des Anthracens, als auch diejenigen des Naphthacens (4900 Å; 5300 Å) auf. Die Anthracenbanden zeigen deutlich die Temperaturabhänigkeit des reinen Anthracens, während diejenigen des Naphthacens keinen Temperatureffekt aufweisen. Sehr deutlich tritt in Abb. 10 im Vergleich zu Abb. 9 der Einfluß der lokalen Erwärmung bei der Kathodenstrahlanregung hervor. Auch dieser Einfluß ist wiederum nur auf die Anthracenbanden beschränkt.

Bei der Betrachtung dieser Zusammenhänge neigt man zunächst dazu, den Temperatureffekt durch eine temperaturabhängige Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung zu deuten. In diesem Fall müßte aber der gegenteilige Effekt auftreten. Bei tiefer Temperatur ist ausschließlich das untere Schwingungsniveau des Grundzustandes besetzt und somit müßte vor allem die kurzwelligste Bande absorbiert werden. Der beobachtete Effekt ist aber gerade umgekehrt und somit kann eine Deutung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums sowie der Abklingzeit vorerst noch nicht gegeben werden.

Herrn Prof Dr. Hanle danke ich für viele Ratschläge sowie für sein ständig förderndes Interesse, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

[6] P. Pringsheim, „Anregung von Emission durch Einstrahlung". Hdb. Physik **23**, 531 [1926].

Zur Theorie der absoluten Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte

Von E. JUSTI, M. KOHLER und G. LAUTZ

Aus den Instituten für technische und theoretische Physik der Techn. Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **6 a**, 544—550 [1951]; eingegangen am 27. August 1951)

Im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle wird die absolute Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte berechnet und mit eigenen Messungen an aufgedampften Blei- und Wismutschichten verglichen. Theoretisch kann gegenüber dem kompakten Material nur dann eine Änderung auftreten, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen energieabhängig ist. Damit kann man aus derartigen Thermokraftmessungen tiefere Aussagen über den Leitungsmechanismus der Versuchsproben gewinnen als aus dem Schichtdickeneffekt der elektr. Leitfähigkeit.

Unter der Annahme der exakten Gültigkeit der Theorie der freien Elektronen und völlig diffuser Reflexion der Elektronen an den inneren Metalloberflächen ergeben sich aus den Meßwerten für Wismut und Blei mittlere freie Weglängen von 2000 Å bei 25° C bzw. 84 Å bei 35° C. Die experimentell gefundene Abnahme der differentiellen Thermokraft stimmt für diese λ-Werte gut mit der theoretischen Kurve überein. Abweichungen bei sehr dünnen Wismutschichten wurden schon in einer früheren Arbeit auf die Bindung der Elektronen und Oberflächeneffekte zurückgeführt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird auch der Fall teilweise elastischer Reflexion der Elektronen an den inneren Oberflächen des Metalles behandelt. Ferner wird an Hand der allgemeinen Formel die absolute Thermokraft für dünne Drähte berechnet.

Die gefundene Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft ist durch eine rein thermodynamische Betrachtungsweise nicht zu erklären, während auf Grund der Metalltheorie eine zwanglose Deutung als Weglängeneffekt möglich ist. Darüber hinaus tritt aus diesen Betrachtungen die grundsätzliche Bedeutung der auf ein einheitliches Material bezogenen absoluten Thermokraft deutlich hervor.

In einem zusätzlichen Abschnitt wird noch gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit auch im Falle einer energieabhängigen freien Weglänge mit dem gleichen Korrekturfaktor behaftet wird wie die elektrische Leitfähigkeit, so daß das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz bei den dünnen Schichten und Drähten keine Modifikation erfährt.

Wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit den geometrischen Abmessungen eines metallischen Leiters vergleichbar, so kann man im elektrischen und thermischen Verhalten dieser dünnen Metallfilme oder -drähte beträchtliche Anomalien beobachten. In einer vorhergehenden Arbeit hatten wir einen derartigen Weglängeneffekt auf die differentielle Thermokraft dünner Metallschichten experimentell nachgewiesen[1]. Diese Abweichungen von den Eigenschaften des kompakten Materials sind auf Grund einer thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der Thermokräfte unverständlich und können nur im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle erklärt werden. Letztere führt den gefundenen Effekt zum größten Teil auf eine relative Vermehrung der Elektronenstreuprozesse an der Oberfläche im Vergleich zu denen im Innern der Metallschichten zurück

In der vorliegenden Arbeit soll eine Berechnung der differentiellen Thermokraft dünner metallischer Leiter unter Berücksichtigung des Weglängeneffektes vorgenommen werden.

[1] E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Z. Naturforschg. **6 a**, 456 [1951].

1. Berechnung der absoluten Thermokraft dünner Folien

In einer Metallfolie, deren Länge und Breite groß gegenüber ihrer Dicke sein sollen, möge in der x-Richtung ein Temperaturgefälle und ein elektrisches Feld vorhanden sein. Für die Verteilung der Elektronen gilt quantitativ nach der Elektronentheorie der Metalle die Boltzmannsche Fundamentalgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\,f) + (\mathfrak{b}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{v}}\,f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}}. \qquad (1)$$

Dabei bedeuten $\mathfrak{v}$ die Elektronengeschwindigkeit, $\mathfrak{b}$ deren Beschleunigung und f die gestörte Verteilungsfunktion. Im stationären Falle ist

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

Zur Theorie der absoluten Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte

Von E. JUSTI, M. KOHLER und G. LAUTZ

Aus den Instituten für technische und theoretische Physik der Techn. Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **6 a**, 544—550 [1951]; eingegangen am 27. August 1951)

Im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle wird die absolute Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte berechnet und mit eigenen Messungen an aufgedampften Blei- und Wismutschichten verglichen. Theoretisch kann gegenüber dem kompakten Material nur dann eine Änderung auftreten, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen energieabhängig ist. Damit kann man aus derartigen Thermokraftmessungen tiefere Aussagen über den Leitungsmechanismus der Versuchsproben gewinnen als aus dem Schichtdickeneffekt der elektr. Leitfähigkeit.

Unter der Annahme der exakten Gültigkeit der Theorie der freien Elektronen und völlig diffuser Reflexion der Elektronen an den inneren Metalloberflächen ergeben sich aus den Meßwerten für Wismut und Blei mittlere freie Weglängen von 2000 Å bei 25° C bzw. 84 Å bei 35° C. Die experimentell gefundene Abnahme der differentiellen Thermokraft stimmt für diese λ-Werte gut mit der theoretischen Kurve überein. Abweichungen bei sehr dünnen Wismutschichten wurden schon in einer früheren Arbeit auf die Bindung der Elektronen und Oberflächeneffekte zurückgeführt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird auch der Fall teilweise elastischer Reflexion der Elektronen an den inneren Oberflächen des Metalles behandelt. Ferner wird an Hand der allgemeinen Formel die absolute Thermokraft für dünne Drähte berechnet.

Die gefundene Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft ist durch eine rein thermodynamische Betrachtungsweise nicht zu erklären, während auf Grund der Metalltheorie eine zwanglose Deutung als Weglängeneffekt möglich ist. Darüber hinaus tritt aus diesen Betrachtungen die grundsätzliche Bedeutung der auf ein einheitliches Material bezogenen absoluten Thermokraft deutlich hervor.

In einem zusätzlichen Abschnitt wird noch gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit auch im Falle einer energieabhängigen freien Weglänge mit dem gleichen Korrekturfaktor behaftet wird wie die elektrische Leitfähigkeit, so daß das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz bei den dünnen Schichten und Drähten keine Modifikation erfährt.

Wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit den geometrischen Abmessungen eines metallischen Leiters vergleichbar, so kann man im elektrischen und thermischen Verhalten dieser dünnen Metallfilme oder -drähte beträchtliche Anomalien beobachten. In einer vorhergehenden Arbeit hatten wir einen derartigen Weglängeneffekt auf die differentielle Thermokraft dünner Metallschichten experimentell nachgewiesen[1]. Diese Abweichungen von den Eigenschaften des kompakten Materials sind auf Grund einer thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der Thermokräfte unverständlich und können nur im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle erklärt werden. Letztere führt den gefundenen Effekt zum größten Teil auf eine relative Vermehrung der Elektronenstreuprozesse an der Oberfläche im Vergleich zu denen im Innern der Metallschichten zurück

In der vorliegenden Arbeit soll eine Berechnung der differentiellen Thermokraft dünner metallischer Leiter unter Berücksichtigung des Weglängeneffektes vorgenommen werden.

[1] E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Z. Naturforschg. **6 a**, 456 [1951].

1. Berechnung der absoluten Thermokraft dünner Folien

In einer Metallfolie, deren Länge und Breite groß gegenüber ihrer Dicke sein sollen, möge in der x-Richtung ein Temperaturgefälle und ein elektrisches Feld vorhanden sein. Für die Verteilung der Elektronen gilt quantitativ nach der Elektronentheorie der Metalle die Boltzmannsche Fundamentalgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\, f) + (\mathfrak{b}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{v}} f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}}. \qquad (1)$$

Dabei bedeuten $\mathfrak{v}$ die Elektronengeschwindigkeit, $\mathfrak{b}$ deren Beschleunigung und f die gestörte Verteilungsfunktion. Im stationären Falle ist

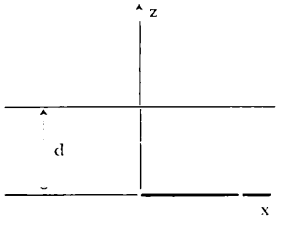
$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

Unter der Voraussetzung, daß sich die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter durch eine einheitliche Relaxationszeit τ beschreiben läßt, können wir den Lorentzschen Ansatz

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{2}$$

einführen, wo f_0 die ungestörte Fermi-Verteilung ist. Diese Annahme ist im Gebiet tiefer Temperaturen, wo nur der Restwiderstand maßgebend ist, und für $T > \Theta_D$ (Θ_D = Debyesche charakteristische Temperatur) sicher zulässig.

Orientieren wir das x,y,z-System mit der z-Achse



senkrecht zur Schichtebene, so ist f von y nicht abhängig, und man erhält mit

$$b_x = -\frac{eF_x}{m}, \quad v_x\frac{\partial f}{\partial x} + v_z\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{eF_x}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{1a}$$

In der üblichen Näherung betrachtet man die Änderung der Verteilungsfunktion durch das elektrische Feld und den Temperaturgradienten in der x-Richtung als so klein, daß man auf der linken Gleichungsseite f durch f_0 ersetzen darf. Das gilt aber nicht mehr bezüglich der z-Abhängigkeit, da die Schichtdicke in die Größenordnung der freien Weglänge der Elektronen geraten kann. Mit

$$f_1 = f - f_0$$

und $f_1 \ll f_0$ ergibt sich

$$v_x\frac{\partial f_0}{\partial x} + v_z\frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{eF_x}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{1b}$$

Dabei wurde noch angenommen, daß f_0 eine isotrope Fermi-Verteilung darstellt und damit die Fermische Grenzenergie ζ von der Schichtdicke nicht abhängt.

Wir führen die Elektronenenergie E ein und bekommen nach bekannten Umformungen[2]

$$v_z\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau} = e\,v_x F_x\frac{\partial f_0}{\partial E} + v_x\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{E-\zeta}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right)\frac{\partial f_0}{\partial E} \tag{1c}$$

oder mit

$$F_x^* = F_x + \frac{1}{e}\frac{\partial \zeta}{\partial x} \tag{3}$$

$$v_z\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau} = e\,v_x F_x^*\frac{\partial f_0}{\partial E} + v_x\frac{E-\zeta}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial f_0}{\partial E}. \tag{1d}$$

Die Lösung lautet nach Fuchs[3]

$$f_1 = \left(e\,v_x\tau F_x^*\frac{\partial f_0}{\partial E} + v_x\tau\frac{E-\zeta}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\cdot\left(1 + \Phi(v)\,e^{\frac{z}{\tau v_z}}\right), \tag{4}$$

wo $\Phi(v)$ noch eine willkürliche Funktion von v ist, die aus den Randbedingungen bestimmt wird.

Wir wollen die Metalloberfläche als so rauh annehmen, daß die Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons für jeden Raumwinkelbereich zum Innern der Schicht hin gleich groß und unabhängig von der Auftreffrichtung ist. Die Reflexion der Elektronen am Rande der Schicht soll also vollständig diffus sein. Dann gilt nach Fuchs[3]

$$\begin{aligned} \Phi(v) &= -1 \qquad \text{für} \qquad v_z > 0, \\ \Phi(v) &= -e^{\frac{d}{\tau v_z}} \qquad \text{für} \qquad v_z < 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Zur Berechnung der Thermokraft muß man aus physikalischen Gründen verlangen, daß im offenen Thermokreis der elektrische Gesamtstrom und damit die über den Querschnitt gemittelte elektrische Stromdichte verschwindet. Also folgt mit

$$j_x = -e\int\int v_x f_1\, D(E)\,\mathrm{d}E\,\mathrm{d}\Omega, \tag{6}$$

$$\overline{j_x} = -\frac{e}{d}\int_0^d \mathrm{d}z\int\int v_x f_1\, D(E)\,\mathrm{d}E\,\mathrm{d}\Omega = 0, \tag{7}$$

wobei wie üblich

$$D(E)\,\mathrm{d}E = \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\,\mathrm{d}E \tag{8}$$

die Anzahl von Elektronenzuständen innerhalb $E \ldots E + \mathrm{d}E$ und in der Raumwinkeleinheit des Geschwindigkeitsraumes bedeuten. Zur Vereinfachung der Rechnung führen wir in letzterem Polarkoordinaten ein

$$v_z = v\cos\vartheta, \qquad v_x = v\sin\vartheta\cos\varphi$$

[2] H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936.

[3] K. Fuchs, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 100 [1938].

und erhalten

$$\begin{aligned}
\bar{i}_x = 0 = &- \frac{e}{d} \int_{E=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e F_x^* \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v^4 \sin^3\vartheta \cos^2\varphi \int_0^d \left(1 - e^{-\frac{z}{v\tau\cos\vartheta}}\right) dz\, D(E)\, dE\, d\vartheta\, d\varphi \\
&- \frac{e}{d} \int_{E=0}^{\infty} \int_{\vartheta=\pi/2}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e F_x^* \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v^4 \sin^3\vartheta \cos^2\varphi \int_0^d \left(1 - e^{-\frac{z-d}{v\tau\cos\vartheta}}\right) dz\, D(E)\, dE\, d\vartheta\, d\varphi \\
&- \frac{e}{d} \int_{E=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{E-\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v^4 \sin^3\vartheta \cos^2\varphi \int_0^d \left(1 - e^{-\frac{z}{\tau v\cos\vartheta}}\right) dz\, D(E)\, dE\, d\vartheta\, d\varphi \\
&- \frac{e}{d} \int_{E=0}^{\infty} \int_{\vartheta=\pi/2}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{E-\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v^4 \sin^3\vartheta \cos^2\varphi \int_0^d \left(1 - e^{-\frac{z-d}{v\tau\cos\vartheta}}\right) dz\, D(E)\, dE\, d\vartheta\, d\varphi\,.
\end{aligned} \tag{9}$$

Zur Abkürzung setzen wir

$$\psi(E) \equiv \frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^{\pi/2} \sin^3\vartheta \left(1 - e^{-\frac{z}{\tau v\cos\vartheta}}\right) d\vartheta + \frac{1}{d} \int_0^d dz \int_{\pi/2}^{\pi} \sin^3\vartheta \left(1 - e^{-\frac{z-d}{\tau v\cos\vartheta}}\right) d\vartheta\,. \tag{10}$$

Damit folgt aus (9)

$$\bar{i}_x = 0 = -\frac{2\pi e^2}{m} F_x^* \int_0^{\infty} \tau E D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE - \frac{2\pi e}{m T} \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^{\infty} \tau E (E-\zeta) D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE\,. \tag{9a}$$

Führen wir weiter als Abkürzung einen der elektrischen Leitfähigkeit ähnlichen Ausdruck

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2}{m} \tau E D(E) \psi(E) \tag{11}$$

ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\bar{i}_x = 0 = &- F_x^* \int_0^{\infty} \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \\
&- \frac{1}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^{\infty} \sigma(E) (E-\zeta) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE\,.
\end{aligned} \tag{9b}$$

Zur Berechnung der thermoelektrischen Feldstärke F_x^* genügt es, bei der Auswertung der Sommerfeldschen Integrale im ersten Integral die erste Näherung zu nehmen. Man erhält

$$\sigma = F_x^* \sigma(\zeta) + \frac{1}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \sigma'(\zeta)\,,$$

wo $\sigma(\zeta)$ die von Fuchs[3] für die dünne Schicht berechnete elektrische Leitfähigkeit ist. Also gilt für die thermoelektrische Feldstärke

$$F_x^* = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{\mathrm{d}\log\sigma}{\mathrm{d}E}\right)_{E=\zeta}. \tag{12}$$

Nun wird in der Elektronentheorie der Metalle gezeigt, daß der Faktor von $\partial T/\partial x$ in diesem Ausdruck gleich der absoluten Thermokraft ε ist[2].

$$\varepsilon = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left(\frac{\mathrm{d}\log\sigma}{\mathrm{d}E}\right)_{E=\zeta}. \tag{13}$$

Unter Benutzung des Ausdrucks für σ folgt sofort

$$\frac{\mathrm{d}\log\sigma}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}\log(\tau D(E))}{\mathrm{d}E} + \frac{\mathrm{d}\log\psi(E)}{\mathrm{d}E}\,.$$

Das erste Glied ist vom kompakten Material her bekannt, das zweite Glied liefert den Einfluß der Schichtdicke auf die absolute Thermokraft. Setzen wir deren Abweichung vom Wert des kompakten Materials gleich $\Delta\varepsilon$, so wird

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left(\frac{\mathrm{d}\log\psi(E)}{\mathrm{d}E}\right)_{E=\zeta}. \tag{14}$$

Zur weiteren Auswertung dieser Formel benutzen wir das von Fuchs berechnete Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit einer dünnen Schicht zu der des kompakten Materials

$$\begin{aligned}
\psi(E) = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} &= 1 - \frac{3}{8z}(1 - e^{-z}) \\
&+ \frac{3}{4}\left(z - \frac{z^3}{12}\right) B(z) - \left(\frac{5}{8} + \frac{z}{16} - \frac{z^2}{16}\right) e^{-z}
\end{aligned} \tag{15}$$

mit

$$B(\varkappa) = \int_{\varkappa}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x}\,dx,$$

wo

$$\varkappa \equiv \frac{d}{\lambda} = \frac{d}{\tau v}$$

mit λ als mittlerer freier Weglänge. Da ψ nur mittelbar über die freie Weglänge von der Energie abhängen kann, gilt

$$\frac{d\log\psi}{dE} = \frac{d\log\psi}{d\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\lambda}\frac{d\lambda}{dE} = -\frac{d\log\lambda}{dE}\,\varkappa\,\frac{d\log\psi}{d\varkappa}.$$

Damit ist sofort evident, daß $\Delta\varepsilon$ für eine energieunabhängige freie Weglänge der Elektronen verschwindet und kein Schichtdickeneffekt bei der Thermokraft auftreten kann. Umgekehrt dürfen wir aus dem Vorhandensein des Schichtdickeneffektes schließen, daß λ eine Funktion der Energie sein muß.

Die Ausrechnung liefert

$$\frac{d(\sigma/\sigma_\infty)}{d\varkappa} = \frac{3}{8\varkappa^2}(1-e^{-\varkappa}) + \frac{3}{4}\left(1-\frac{\varkappa^2}{4}\right)B(\varkappa) + \left(-\frac{3}{16}-\frac{3}{8\varkappa}+\frac{3\varkappa}{16}\right)e^{-\varkappa}$$

und damit

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}\left(\frac{d\log\lambda}{d\log E}\right)_{E=\zeta} \frac{-\frac{3}{8\varkappa}(1-e^{-\varkappa}) - \frac{3}{4}\left(\varkappa-\frac{\varkappa^3}{4}\right)B(\varkappa) + \left(\frac{3}{8}+\frac{3}{16}\varkappa-\frac{3}{16}\varkappa^2\right)e^{-\varkappa}}{1-\frac{3}{8\varkappa}(1-e^{-\varkappa}) + \frac{3}{4}\left(\varkappa-\frac{\varkappa^3}{12}\right)B(\varkappa) - \left(\frac{5}{8}+\frac{\varkappa}{16}-\frac{\varkappa^2}{16}\right)e^{-\varkappa}}. \tag{16}$$

Die absolute Thermokraft einer dünnen Schicht wird also mit

$$\varepsilon_\infty = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}\left[1+\left(\frac{d\log\lambda}{d\log E}\right)_{E=\zeta}\right] \tag{13a}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}\left[1+\left(\frac{d\log\lambda}{d\log E}\right)_{E=\zeta}\frac{1-\frac{3}{4\varkappa}(1-e^{-\varkappa})+\frac{\varkappa^3}{8}B(\varkappa)-\left(\frac{1}{4}-\frac{\varkappa}{8}+\frac{\varkappa^2}{8}\right)e^{-\varkappa}}{1-\frac{3}{8\varkappa}(1-e^{-\varkappa})+\frac{3}{4}\left(\varkappa-\frac{\varkappa^3}{12}\right)B(\varkappa)-\left(\frac{5}{8}+\frac{\varkappa}{16}-\frac{\varkappa^2}{16}\right)e^{-\varkappa}}\right]. \tag{17}$$

Für große $\varkappa$, d. h. dicke Schichten, gilt

$$\lim_{\varkappa\gg1}\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}\left[1+\left(\frac{d\log\lambda}{d\log E}\right)_{E=\zeta}\left(1-\frac{3}{8\varkappa}\right)\right]. \tag{17a}$$

Als erste Korrektur an dem Wert des kompakten Materials erhält man so ein lineares Glied, wie man es auch von der elektrischen Leitfähigkeit her kennt. Für kleine $\varkappa$, d. h. sehr dünne Schichten, gilt

$$B(\varkappa) \to \log\frac{1}{\gamma\varkappa},$$

wo γ ein Zahlenfaktor ist. Damit folgt

$$\lim_{\varkappa\to0}\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{\zeta}. \tag{17b}$$

2. Berücksichtigung einer teilweise elastischen Reflexion der Elektronen an der Leiteroberfläche

Wir haben bisher stets den Fall vollständig diffuser Reflexion der Elektronen an den inneren Metalloberflächen angenommen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil dieser Reflexionen elastisch verläuft, wenngleich deren Zahl in Wirklichkeit stets kleiner als die der unelastischen Streuungen bleiben dürfte.

Ist q die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron elastisch an der Oberfläche reflektiert wird, so gilt nach Fuchs[3]

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3(1-q)}{8\varkappa} + \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa}\sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1}\left\{B(\varkappa\nu)\left(\varkappa^2\nu^2-\frac{\varkappa^4\nu^4}{12}\right) + e^{-\varkappa\nu}\left(\frac{1}{2}-\frac{5}{6}\varkappa\nu-\frac{\varkappa^2\nu^2}{12}+\frac{\varkappa^3\nu^3}{12}\right)\right\}. \tag{18}$$

Zur Auswertung für die absolute Thermokraft benötigen wir nach (14) den Ausdruck

$$\varkappa \frac{\mathrm{d}(\sigma/\sigma_\infty)}{\mathrm{d}\varkappa} = \frac{3(1-q)}{8\varkappa} - \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa} \sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1} \left\{ B(\varkappa\nu)\left(-\varkappa^2\nu^2 + \frac{\varkappa^4\nu^4}{4}\right) + e^{-\varkappa\nu}\left(\frac{1}{2} + \frac{\varkappa\nu}{2} + \frac{\varkappa^2\nu^2}{4} - \frac{\varkappa^3\nu^3}{4}\right)\right\}.$$

Daraus folgt mit (14)

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{\zeta}\left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta}$$

$$\cdot \frac{-\frac{3(1-q)}{8\varkappa} + \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa}\sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1}\left\{B(\varkappa\nu)\left(-\varkappa^2\nu^2 + \frac{\varkappa^4\nu^4}{4}\right) + e^{-\varkappa\nu}\left(\frac{1}{2} + \frac{\varkappa\nu}{2} + \frac{\varkappa^2\nu^2}{4} - \frac{\varkappa^3\nu^3}{4}\right)\right\}}{1 - \frac{3(1-q)}{8\varkappa} + \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa}\sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1}\left\{B(\varkappa\nu)\left(\varkappa^2\nu^2 - \frac{\varkappa^4\nu^4}{12}\right) + e^{-\varkappa\nu}\left(\frac{1}{2} - \frac{5}{6}\varkappa\nu - \frac{\varkappa^2\nu^2}{12} + \frac{\varkappa^3\nu^3}{12}\right)\right\}}$$

und

$$\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{\zeta}$$

$$\cdot\left\{1 + \left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta} \cdot \frac{1 - \frac{3(1-q)}{4\varkappa} + \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa}\sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1}\left\{B(\varkappa\nu)\frac{1}{6}\varkappa^4\nu^4 + e^{-\varkappa\nu}\left(1 - \frac{\varkappa\nu}{3} + \frac{\varkappa^2\nu^2}{6} - \frac{\varkappa^3\nu^3}{6}\right)\right\}}{1 - \frac{3(1-q)}{8\varkappa} + \frac{3(1-q)^2}{4\varkappa}\sum_{\nu=1}^{\infty} q^{\nu-1}\left\{B(\varkappa\nu)\left(\varkappa^2\nu^2 - \frac{\varkappa^4\nu^4}{12}\right) + e^{-\varkappa\nu}\left(\frac{1}{2} - \frac{5}{6}\varkappa\nu - \frac{\varkappa^2\nu^2}{12} + \frac{\varkappa^3\nu^3}{12}\right)\right\}}\right\} \tag{20}$$

Im Grenzfall vollständig elastischer Reflexion verschwindet der Schichtdickeneffekt, da die Streuprozesse an der Leiteroberfläche keine Änderung der elektrischen oder thermischen Stromdichte bedingen. Mit abnehmendem q wird der Weglängeneffekt größer und erreicht für $q = 0$ den bereits in (17) berechneten Wert.

Für sehr dicke Schichten erhält man ($\varkappa \gg 1$)

$$\lim_{\varkappa\gg 1}\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{\zeta} \cdot\left\{1 + \left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta}\left[1 - \frac{3}{8\varkappa}(1-q)\right]\right\}. \tag{20a}$$

3. Berechnung der absoluten Thermokraft dünner Drähte

Ganz analog zu den Berechnungen für die dünnen Schichten lassen sich auch die Formeln für die dünnen Drähte finden. Zu diesem Zweck braucht man nur die von Dingle[4] angegebene elektrische Leitfähigkeit in (14) einzusetzen und erhält mit

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{12}{\pi}\int_0^1 (1-\xi^2)^{1/2} S_4(\varkappa\xi)\,\mathrm{d}\xi, \tag{21}$$

wo $S_4(\varkappa\xi) = \int_1^\infty e^{-\varkappa\xi x}\frac{\sqrt{x^2-1}}{x^4}\,\mathrm{d}x$ $\qquad \varkappa \equiv \frac{d}{\lambda}$ ist.

(d = Durchmesser)

$$\varkappa\frac{\mathrm{d}(\sigma/\sigma_\infty)}{\mathrm{d}\varkappa} = -\frac{12}{\pi}\varkappa\int_0^1 \xi(1-\xi^2)^{1/2} S_4'(\varkappa\xi)\,\mathrm{d}\xi$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{\zeta}\left\{1 + \left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta}\cdot\frac{1 + \frac{12}{\pi}\int_0^1 (1-\xi^2)^{1/2}[S_4'(\varkappa\xi)\,\xi - S_4(\varkappa\xi)]\,\mathrm{d}\xi}{1 - \frac{12}{\pi}\int_0^1 (1-\xi^2)^{1/2} S_4(\varkappa\xi)\,\mathrm{d}\xi}\right\}. \tag{22}$$

[4] R. B. Dingle, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 545 [1950].

Dabei kann die numerische Auswertung der Integrale nach dem von Dingle angegebenen Näherungsverfahren erfolgen.

Praktisch interessiert nur der Fall dicker Drähte, also $\varkappa \gg 1$. Die entsprechende Näherungsformel von Dingle[4] lautet

$$\lim_{\varkappa \gg 1} \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{4\varkappa} . \qquad (21\,a)$$

Also folgt für die Thermokraft

$$\lim_{\varkappa \gg 1} \varepsilon = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{\zeta}\left\{1 + \left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta}\left(1 - \frac{3}{4\varkappa}\right)\right\} . \qquad (22\,a)$$

Auf eine gesonderte Diskussion einer teilweise elastischen Reflexion der Elektronenwellen für den Fall der dünnen Drähte sei hier verzichtet, da sich hierbei nichts grundsätzlich Neues ergibt.

4. Diskussion der Ergebnisse und ein Vergleich mit Experimenten an Pb- und Bi-Schichten

Die Abb. 1 zeigt die auf das kompakte Material bezogene prozentuale Abnahme der absoluten Thermokraft als Funktion des Verhältnisses der freien Weglänge zur Schichtdicke nach Gl. (20) mit zum Vergleich eingetragenen Meßpunkten.

Dabei wurde außerdem $\lambda = \text{const.}\, E^n$ gesetzt; die gemäß $\left(\frac{\mathrm{d}\log\lambda}{\mathrm{d}\log E}\right)_{E=\zeta}$ verschieden starke Abnahme ist für $n = 1$, 2 und 4 dargestellt. $n = 2$ würde der Blochschen Theorie entsprechen.

Durch die sehr weitgehende Kompensation zweier Glieder in dem Ausdruck für ε gilt die lineare Näherung bis etwa $\lambda/d = {}^2/_3$. In diesem Gebiet kann man aus den Meßwerten die freie Weglänge berechnen, wenn eine plausible Annahme über n möglich ist. Hat man aber die Weglänge bereits aus anderen Messungen, so liefert die Schichtdickenabhängigkeit der absoluten Thermokraft die Energieabhängigkeit der freien Weglänge. Derartige Messungen ermöglichen also einen viel tieferen Einblick in den Leitungsmechanismus als die Leitfähigkeitsmessungen allein, die gegenüber einer Änderung des Stoßmechanismus ziemlich unempfindlich sind.

Die in der Abb. 1 eingezeichneten Meßpunkte an dünnen Pb- und Bi-Schichten sind der Kurve für $n = 2$ durch eine geeignete Wahl von λ möglichst gut angepaßt worden. Die ursprünglich gegen Kupfer gemessenen differentiellen Thermokräfte wurden unter Benutzung der absoluten Thermokräfte des Kupfers (1,93 μV/Grad bei 35° C) nach Borelius[5] und Nyström[6] ihrerseits auf die Absolutwerte umgerechnet.

Für Wismut ergab sich unter der Voraussetzung der strengen Gültigkeit dieser Theorie eine Weglänge von 2000 Å bei 25° C. Die den größeren λ/d-Werten entsprechenden Meßpunkte weichen erheblich von der theoretischen Kurve ab. Das ist im Falle des Wismut nicht so verwunderlich, da bei diesem Metall die Näherung freier Elektronen sicher nur eine sehr rohe Methode darstellt. Auf einige Deutungsmöglichkeiten des großen Schichtdickeneffektes haben wir bereits hingewiesen[1].

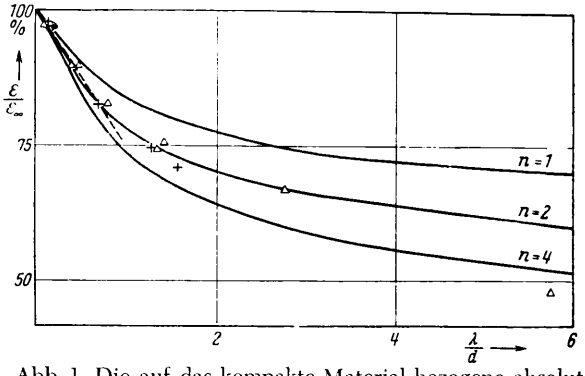


Abb. 1. Die auf das kompakte Material bezogene absolute Thermokraft dünner Metallschichten als Funktion von $\varkappa = \lambda/d$ für verschiedene Exponenten n ($\lambda = \text{const.}\, E^n$). + Pb-Schichten bei 35° C; △ Bi-Schichten bei 25° C.

Die Voraussetzungen der Theorie sind beim Blei wesentlich besser erfüllt. Die ebenfalls für $n = 2$ und völlig diffuse Reflexion eingezeichneten Meßpunkte ergeben eine mittlere freie Weglänge von 84 Å bei 35° C. Dieser Wert stimmt mit Messungen des Weglängeneffektes der elektrischen Leitfähigkeit von Riedel[7] befriedigend überein. Wertet man die Riedelschen Ergebnisse nach der Fuchsschen Theorie aus, so erhält man bei 35° C eine freie Weglänge von etwa 61 Å. Da nun die Riedelschen Meßdrähte annähernd 1000-mal dicker waren als die von uns untersuchten dünnen Schichten (Riedel untersuchte den Weglängeneffekt bei Wasserstofftemperaturen), könnte ein Teil der Elektronen elastisch reflektiert worden sein, während ein solcher Effekt bei unseren Bleischichten ziemlich ausgeschlossen ist. Nimmt man an, daß nur jedes dritte Elektron bei den Riedelschen

[5] G. Borelius, Handbuch der Metallphysik, herausgeg. von G. Masing, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1935.
[6] J. Nyström, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **34**, No. 27 [1947].
[7] L. Riedel, Ann. Physik (5) **28**, 603 [1937].

Messungen elastisch gestreut worden ist, kommt man zu einer vollständigen Übereinstimmung beider Angaben über die mittlere freie Weglänge. Aus dem λ-Wert von 84 Å erhält man etwa 0,7 freie Elektronen je Atom, ein Wert, der auch mit anderen Abschätzungen von Mott[8] und Fröhlich[2] befriedigend übereinstimmt.

Unser zur Herstellung der Aufdampfschichten benutztes Blei zeigte einen Restwiderstand von $4{,}5 \cdot 10^{-4}$, bezogen auf den Eispunktswiderstand, und liegt damit nur wenig höher als der beste Literaturwert[9] von $1{,}55 \cdot 10^{-4}$. Bezüglich der experimentellen Methodik verweisen wir auf unsere vorhergehende Arbeit[1]. Infolge des außerordentlich kleinen Effektes beim Blei ist es uns nicht gelungen, für $\lambda/d > 2$ einwandfreie Messungen auszuführen. Da man hier bald in die Größenordnung der Kristallite kommt, würde auch die Gültigkeit der vorliegenden Theorie für diesen Bereich sehr in Frage gestellt.

5. Eine Bemerkung zur Wärmeleitfähigkeit dünner Schichten

In der Arbeit von Dingle über die elektrische Leitfähigkeit dünner Drähte findet sich ein Hinweis auf die Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes, nach dem das Verhältnis der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur eine Konstante sein soll:

$$\frac{\sigma_{\mathrm{Th}}}{\sigma T} = L \tag{23}$$

(σ_{Th} = thermische Leitfähigkeit, L = Lorenzsche Zahl).

Diese Bemerkung bezieht sich auf den Fall einer energieunabhängigen mittleren freien Weglänge. Es ist aber leicht einzusehen, daß die thermische Leitfähigkeit dünner Drähte und Filme auch bei einer Energieabhängigkeit des λ mit dem gleichen Korrekturfaktor zu versehen ist wie die elektrische Leitfähigkeit.

Definitionsgemäß ist die Wärmestromdichte durch

$$Q_x = \iint E\, v_x f_1\, D(E)\, \mathrm{d}E\, \mathrm{d}\Omega \tag{24}$$

gegeben, die analog zur elektrischen Stromdichte

$$j_x = -e \iint v_x f_1\, D(E)\, \mathrm{d}E\, \mathrm{d}\Omega \tag{6}$$

mit dem in (4) berechneten f_1 zu bilden ist. Nach dem Einsetzen von (4) in (6) und (24) ergibt sich unter Berücksichtigung der Abkürzung $\psi(E)$ aus (10):

$$\begin{aligned}\overline{Q_x} = {} & \frac{2\pi e}{m} F_x^* \int_0^\infty \tau E^2 D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}E \\ & + \frac{2\pi}{m} \frac{\partial T}{T \partial x} \int_0^\infty \tau E^2 (E - \zeta) D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}E .\end{aligned} \tag{25}$$

$$\begin{aligned}\overline{j_x} = {} & -\frac{2\pi e^2}{m} F_x^* \int_0^\infty \tau E D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}E \\ & - \frac{2\pi e}{m} \frac{\partial T}{T \partial x} \int_0^\infty \tau E (E - \zeta) D(E) \psi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}E .\end{aligned} \tag{9a}$$

In diesen beiden Ausdrücken kann man nun formal dem Schichtdickeneffekt dadurch Rechnung tragen, daß man $\tau\psi(E)$ zu einer Größe τ^* vereinigt. Dann stimmen (25) und (9a) mit den vom kompakten Material her bekannten Formeln überein, nur daß $\tau(E)$ durch $\tau^*(E)$ zu ersetzen ist. Der Weglängeneffekt wirkt sich formal in einer Änderung der Relaxationszeit aus.

Man kann daher mit dieser Modifikation eines veränderten τ die aus der gewöhnlichen Elektronentheorie her bekannten Formeln für die dünnen Schichten und Drähte übernehmen. Das bedeutet aber, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz in aller Strenge gültig ist, da seine Ableitung in der Elektronentheorie der Metalle von irgendwelchen Annahmen über die Energieabhängigkeit der Relaxationszeit unberührt bleibt. Also folgt aus (23) in Erweiterung der Bemerkung von Dingle, daß die thermische Leitfähigkeit auch im Falle einer energieabhängigen mittleren freien Weglänge ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit für die dünne Schicht durch

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_{\mathrm{Th}}}{\sigma_{\mathrm{Th}\infty}} = {} & 1 - \frac{3}{8z}\left(1 - e^{-z}\right) \\ & + \frac{3}{4}\left(z - \frac{z^3}{12}\right) B(z) - \left(\frac{5}{8} + \frac{z}{16} - \frac{z^2}{16}\right) e^{-z}\end{aligned} \tag{26}$$

und für den dünnen Draht durch

$$\frac{\sigma_{\mathrm{Th}}}{\sigma_{\mathrm{Th}\infty}} = 1 - \frac{12}{\pi} \int_0^1 (1 - \xi^2)^{1/2} S_4(z\xi)\, \mathrm{d}\xi \tag{27}$$

gegeben ist.

[8] N. F. Mott, Proc. physic. Soc. (A) **147**, 680 [1934].
[9] W. Meißner, Ann. Physik (5) **13**, 641 [1932].

Die Kettenlängenabhängigkeit des Volumens, des Ausdehnungskoeffizienten und der Einfriertemperatur von fraktionierten Polystyrolen

Von KURT UEBERREITER und GERHARD KANIG

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

(Z. Naturforschg. **6 a**, 551—559 [1951]; eingegangen am 28. Juli 1951)

1. Styrol wird ohne Katalysator thermisch bei 200° und 300° C polymerisiert. Aus beiden Stoffen werden 18 Fraktionen vom Polymerisationsgrad 2—900 rein dargestellt.

2. Von allen Fraktionen werden V-T-Kurven unterhalb und oberhalb des Einfrierbereiches gemessen.

3. Es werden aus den Volumenkurven empirische Beziehungen gewonnen und theoretisch gedeutet.

4. Alle Fraktionen haben am abs. Nullpunkt das gleiche extrapolierte Flüssigkeitsvolumen.

5. Das Volumen eines Polymeren wird additiv aus den Partialvolumina seiner End- und Mittelglieder zusammengestzt und daraus die spezif. Volumina und die Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der Temperatur berechnet.

6. Es wird ein Einfrierdiagramm des Systems Polystyrol, aufgebaut aus Mittel- und Endgliedern, gegeben.

7. Die unterschiedlichen partiellen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von End- und Mittelgliedern und die Kettenlängenabhängigkeit der Einfriertemperatur werden erklärt.

8. Als Übergangsbereich vom niedrigmolekularen zum hochmolekularen Verhalten wird die Kettenlänge 17 als mathematisch leicht festlegbarer Wert gefunden.

Vergleicht man den Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem, monomerem Styrol mit dem eines sehr hochpolymeren, so sieht man, daß das langkettige einen etwa nur halb so großen Ausdehnungskoeffizienten hat. Es scheint deshalb sinnvoll, anzunehmen, daß ein funktioneller Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Ausdehnungskoeffizienten besteht. Seine experimentelle Erforschung und theoretische Deutung wurden daher in dieser Arbeit durchgeführt, wobei sich weitere zwanglose Deutungen hinsichtlich der Volumina und Einfriertemperaturen der verschiedenen Ketten ergaben. Dabei muß man besonders das Gebiet der kleinen Kettenlängen berücksichtigen, was bisher nicht geschehen ist, denn gerade bei diesen Stoffen ändern sich die physikalischen Eigenschaften am stärksten.

Experimenteller Teil

1. Herstellung der Präparate

Die einzelnen Fraktionen wurden aus zwei thermischen Polymerisaten gewonnen. Beide Polymerisate wurden ohne Katalysator bei 220° C und 16 Stdn. bzw. bei 300° C und 15 Min. erhalten.

Die einzelnen Fraktionen wurden nach der von G. V. Schulz und E. Husemann angegebenen Methode aus Polystyrol-Methyläthylketon-Lösungen durch Fällung mit Methanol gewonnen. Jede Fraktion wurde dreimal umgefällt. Die sehr niedrigpolymeren Styrole (Dimeres bis etwa Tetrameres) ließen sich nicht mehr mit Methanol ausfällen; sie blieben in Lösung. Diese wurde eingedampft und im Hochvakuum das Dimere und Trimere abdestilliert. Jede Fraktion wurde zur Entfernung der letzten Reste von Lösungs- und Fällungsmitteln im Hochvakuum bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Volumenmessungen wurden die pulverförmigen Stoffe unter Luftabschluß oberhalb ihrer Einfriertemperatur zusammengeschmolzen.

2. Messung der Molekulargewichte

Die Molekulargewichte M bis etwa 1000 konnten ohne Schwierigkeiten kryoskopisch bestimmt werden, darüber hinausgehende wurden in einem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Dieses war so gebaut, daß der Hagenbach-Effekt und die Newtonsche Abweichung vernachlässigt werden konnten[1]. Aus der relativen Viskosität wurde die „intrinsic viscosity" $[\eta]$ nach einer von Tingey[2] aufgestellten Gleichung

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - 0{,}125\,[\eta]^2 c \qquad (c \text{ in g/100 cm}^3)$$

errechnet.

Es sind viele Beziehungen zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht aus der Literatur be-

[1] G. V. Schulz, Kolloid Z. **115**, 90 [1949].

[2] Nach unveröffentlichten Daten von H. C. Tingey aus R. H. Ewart, Advances in Colloid Science, II, S. 210, Intersci. Publ. Inc., New York 1946.

M kryos.	*M* viskos.
428,5	743,5
839,5	850
1210	1416

Tab. 1. Vergleich von kryoskopisch und viskosimetrisch gemessenen Molekulargewichten.

kannt[1,3], doch gelten diese fast nur für verhältnismäßig hochpolymere Styrole. Als brauchbarste Funktion für unseren Meßbereich ergab sich diejenige von Bamford und Dewar[4]:

$$[\eta] = 2{,}92 \cdot 10^{-4} M^{0.65}.$$

Die Verfasser leiteten diese Formel auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen ab, die sie durch kulargewichtsbereich von 4850 bis 44000. Durch Vergleich mit kryoskopisch ermittelten Werten fanden sie für ihre Formel einen Gültigkeitsbereich bis zum Mol.-Gew. 1000 herab. An die in dieser Arbeit kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte ließen sich von der Größenordnung 1000 ab recht gut die nach der Gleichung von Bamford und Dewar ermittelten Molekulargewichte anschließen, wie Tab. 1 beweist.

Fox und Flory[5] bestimmten in ihrer Arbeit Molekulargewichte von fraktionierten Polystyrolen bis herunter zu 2970 nach einer Beziehung von Ewart und Tingey[6],

$$[\eta] = 0{,}97 \cdot 10^{-4} M^{0.74} \qquad \text{(für Benzollösung)},$$

von welcher aber leider der Gültigkeitsbereich nicht ermittelt werden konnte. Bawn, Freeman und

Frakt.	*M*	*P*	t_G	v_G	$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{fest} 10^4$	$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{fl} 10^4$	v_0
			°C				
1*	104	1				10,25	
2	200	2				7,11	
3	204,2	2	— 78	0,9130	3,28	7.50	0,7667
4	317,8	3	— 40	0,9245	2,48	6,53	0,7724
5	348	3,3	— 45	0,9215		6,56	0,7719
6	428,5	4,1	— 25	0,9267	2,25	6,24	0,7719
7	334	3,2				6,70	
8	714	6,9	+ 19	0,9370		6,04	0,7606
9	839,5	8,1	+ 11	0,9383	2,21	5,81	0,7733
10	1210	11,6	+ 38	0,9465	2,05	5,66	0,7705
11**	2559	24,6	+ 63	0,9555	2,08	5,64	0,7694
12	4639	44,6	+ 80	0,9660	1,88	5,68	0,7655
13	14530	139,7	+ 87	0,9650	1,80	5,52	0,7663
14	32370	311,3	+ 91	0,9663	1,95	5,69	0,7591
15	30340	291,7	+ 89	0,9670	1,80	5,55	0,7661
16	8463	81,4	+ 87	0,9650	1,75	5,58	0,7641
17	26220	252,1	+ 96	0,9685	1,77	5,49	0,7659
18	41560	399,6	+ 97	0,9685	1,78	5,41	0,7683
19	93450	898,6	+ 98	0,9682	1,85	5,47	0,7653
							0,7674

* Frakt. 1–10 kryoskopisch ** Frakt. 11—19 viskosimetrisch

Tab. 2. Molekulargewicht (*M*), Polymerisationsgrad (*P*), Einfriertemperatur in °C (t_G), Spezif. Einfriervolumen (v_G) und extrapoliertes spezif. Flüssigkeitsvolumen am abs. Nullpunkt (v_0).

Messung des Chlorgehaltes des Polymeren nach einer Austauschreaktion mit Tetrachlorkohlenstoff ausführten. Ihre Messungen erstreckten sich über einen Mole-

Kamaliddin[3] nennen für eine auf Grund von osmotisch ermittelten Molekulargewichten aufgestellte Beziehung[6] für unfraktionierte Polystyrole einen Gültigkeitsbereich von 50000 bis 800000. Es kann daher auch ein ähnlicher Gültigkeitsbereich für obige Formel vermutet werden. Aus diesen Gründen sind die von Fox und Flory berechneten Molekulargewichte wesentlich größer als die unsrigen; in den Abbildungen liegen daher die Werte von Fox und Flory anders.

[3] C. E. Bawn, B. F. Freeman u. A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc. **46**, 1107 [1950].

[4] C. H. Bamford u. M. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **192**, 329 [1948].

[5] T. G. Fox u. P. J. Flory, J. appl. Physics **21**, 581 [1950].

[6] R. H. Ewart u. H. C. Tingey, 111th Meeting, Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., 14—18, April, 1947.

3. Messung der Volumenkurven

Die Volumina der Proben wurden in Dilatometern gemessen, die unter Hochvakuum mit Quecksilber nach einer verbesserten Methode[7] gefüllt wurden. Die Messungen wurden in einem Aluminiumblock-Thermostaten ausgeführt, der die Temperatur auf $\pm 0{,}1°$ konstant hielt. Bei jeder einzelnen Messung in Intervallen von 5° bzw. 10° mußte so lange gewartet werden, bis sich das Volumen völlig der Meßtemperatur angeglichen hatte. Dies dauerte oberhalb der Einfriertemperatur etwa 20 Min. bis 2 Stdn. und unterhalb der Einfriertemperatur 2—24 Stdn., je nach der Temperaturlage. Dieselben Beobachtungen machten auch Fox und Flory[5]. Bei Verwendung des Quecksilbers als Ausdehnungsflüssigkeit konnten die Volumina bis zu —35° C gemessen werden. Es ergab sich ein mittlerer Fehler von $\pm$ 0,001 cm³/g. Die aus den spezif. Volumina errechneten Ausdehnungskoeffizienten zeigten einen mittleren Fehler von $\pm 0{,}05 \cdot 10^{-4}$ cm³ g^{-1} grad^{-1}.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung der spezif. Volumina unterhalb —35° C. Es wurde Methanol bzw. Äther beim Dimeren als Ausdehnungsflüssigkeit verwendet. Da bei Zimmertemperatur niedrigpolymere Styrole in Methanol und Äther löslich sind, konnten sie nur bei sehr tiefen Temperaturen damit in Berührung gebracht werden, ohne merkbar angelöst zu werden. Methanol wurde daher nur bei Messungen von —95° C bis —25° C benutzt. Der Einfachheit halber wurde die mit Quecksilber ermittelte spezif. Volumen-Temperaturkurve als Eichkurve für den zu errechnenden weiteren Verlauf der Kurve im tiefen Temperaturbereich benutzt.

Den spezif. Volumina, die mit Methanol gemessen wurden, haftet ein größerer mittlerer Fehler an, da die Meßdauer nach Möglichkeit kurz gehalten wurde, um Anlösung zu vermeiden.

Meßergebnisse

Wie Abb. 1 und Tab. 2 zeigen, wurden von 18 Fraktionen und dem Monomeren, einem Molekulargewichtsbereich von 104 bis 93 450 entsprechend, die spezif. Volumina in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Einfriertemperatur wurde wie üblich durch den Schnittpunkt der Verlängerungen des unteren und oberen Kurvenastes festgelegt.

1. Molekulargewichtsabhängigkeit der Einfriertemperatur

In einer Arbeit von Jenckel und Ueberreiter[8] wurde Polystyrol wachsender Kettenlänge erstmalig untersucht und ein Konstantwerden der Einfriertemperatur bei großen Molekulargewichten gefunden. Später wurde dieser Befund von Ueberreiter[9] an Polyisobutylen bestätigt und auf das Einfrieren von Kettengliedbewegungen zurückgeführt. Diese Befunde wurden dann später an Polyäthylacrylaten von Wiley und Brauer[10] und von Fox und Flory[5] für fraktionierte Polystyrole in einem Molekulargewichtsbereich von 2970 bis 85 000, einem Einfriertemperaturbereich von 40° bis 100° C entsprechend,

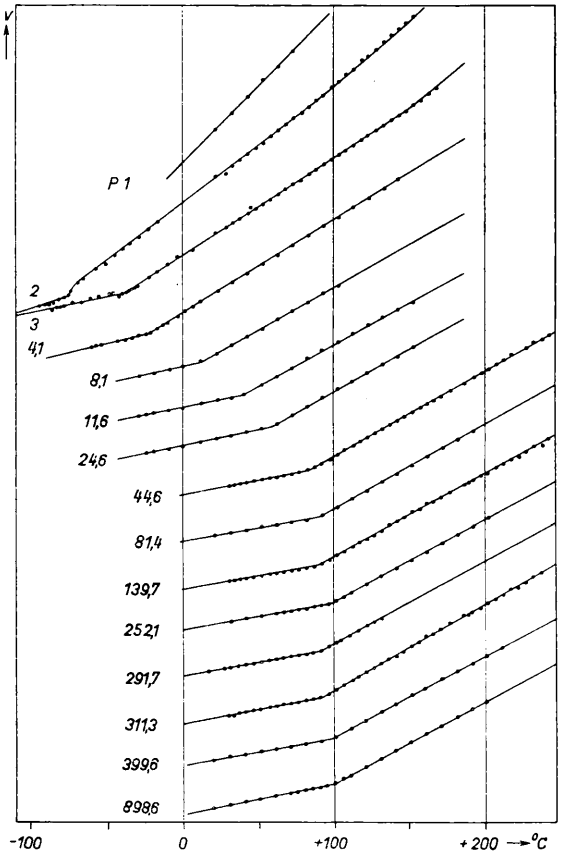


Abb. 1. Die v-T-Kurven einer homologen Polystyrolreihe (P = Polymerisationsgrad).

erneut bestätigt. Fox und Flory stellten erstmalig die empirische Beziehung $t_G = 100 - 1{,}7 \cdot 10^5/M$ (t_G = Einfriertemperatur in °C) auf.

In allen Arbeiten fehlte bisher das in seinen physikalischen Eigenschaften besonders stark sich ändernde Gebiet der Niedrigpolymeren. Berücksichtigt man die in dieser Arbeit vermessenen niedrigpolymeren Stoffe,

[7] G. Kanig, Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität, Berlin 1945.

[8] E. Jenckel u. K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 361 [1938].

[9] K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 361 [1940].

[10] R. Wiley u. G. Brauer, J. Polymer Sci. **3**, 647 [1948].

so erhält man auf Grund der in Tab. 2 angegebenen Daten die umfassendere Beziehung (s. Abb. 2 u. 3).

$$\frac{1}{T_G} = 0{,}002720 + 0{,}540/M$$

(T_G = Einfriertemperatur in ° abs.). (1)

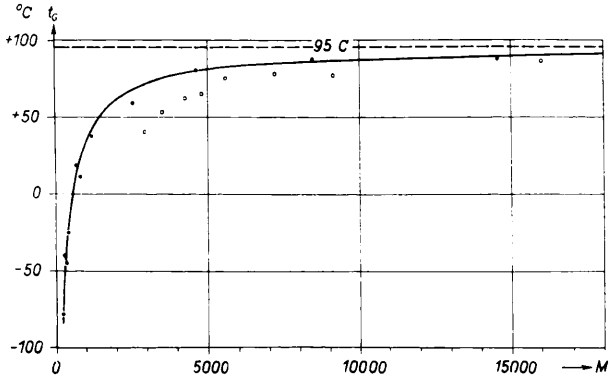


Abb. 2. Molekulargewichtsabhängigkeit der Einfriertemperatur (° Werte von Fox und Flory).

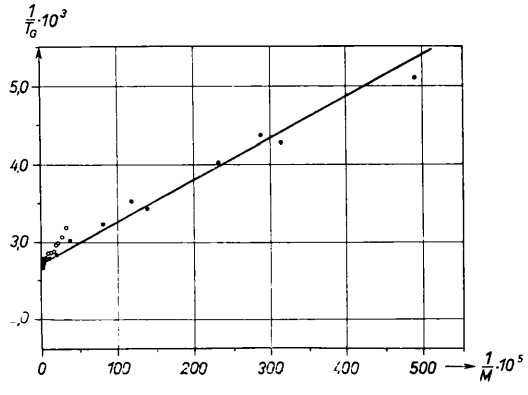


Abb. 3. Molekulargewichtsabhängigkeit der Einfriertemperatur (° Werte von Fox und Flory).

2. Molekulargewichtsabhängigkeit des Ausdehungskoeffizienten oberhalb der Einfriertemperatur

Quantitative Untersuchungen über die thermische Änderung der Volumina einer polymerhomologen Reihe oberhalb der Einfriertemperatur liegen unseres Wissens bisher nur von Fox und Flory[5] vor. Sie fanden für ihren Meßbereich zwischen 2970 und 85000 einen konstanten Wert

$$(dv/dT)_{fl} = 5{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^3\ \text{g grad}$$

(Änderung des spezif. Volumens v mit der Temperatur) und schlossen daher auf Molekulargewichtsunabhängigkeit dieser Größe. Im Bereich der Niedrigpolymeren ändert sich aber dv/dT sehr deutlich mit dem Molekulargewicht, während es im hochpolymeren Gebiet asymptotisch einem Grenzwert zustrebt.

Wir fanden (s. Abb. 4):

$$(dv/dT)_{fl} = 5{,}50 \cdot 10^{-4} + 339 \cdot 10^{-4}/M\,. \quad (2)$$

Lediglich der Wert für Monostyrol weist eine stärkere Abweichung von dieser Beziehung (gemessen: $10{,}25 \cdot 10^{-4}$, errechnet: $8{,}80 \cdot 10^{-4}$) auf. Extrapoliert

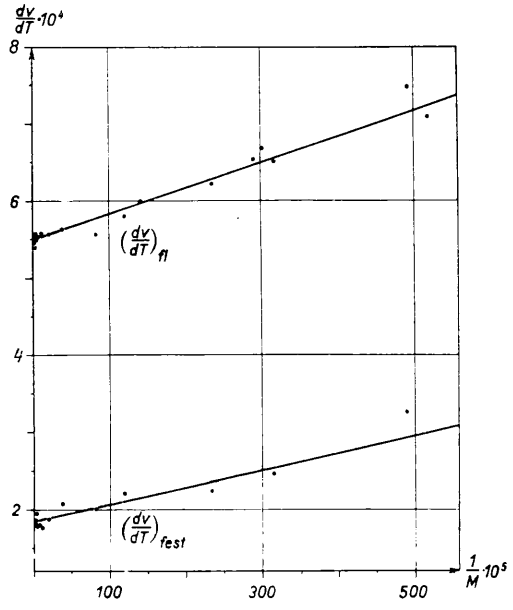


Abb. 4. Molekulargewichtsabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten.

man die Volumenkurventeile oberhalb der Einfriertemperatur auf den absoluten Nullpunkt, so schneiden sie sich praktisch alle bei $v_0 = 0{,}7674$ cm³/g (s. Tab. 2 und Abb. 5). Für die spezif. Volumina oberhalb der Einfriertemperatur läßt sich für die gesamte polymerhomologe Reihe unter Verwendung von Gl. (2), wie später begründet wird, die empirische Beziehung

$$v = [5{,}50 \cdot 10^{-4} + 339 \cdot 10^{-4}/M]\,T + 0{,}7674 \quad (3)$$

(T = absolute Temperatur) aufstellen. Die Molekulargewichtsabhängigkeit des spezif. Volumens bzw. der Dichte einer polymerhomologen Reihe ist bisher hauptsächlich an Kohlenwasserstoffen untersucht worden[11–15]. Für lineare Polyester fand Flory[16] bei

[11] G. Calingaert, H. A. Beatty, C. Kuder u. G. W. Thomson, Ind. Engng. Chem. **33**, 103 [1941].
[12] M. R. Lipkin u. S. S. Kurtz, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 291 [1941].

der Temperatur 109° C einen einfachen Zusammenhang von der Form $v = a + b/M$, der auch praktisch für die Kohlenwasserstoffe zwischen C_{10} und C_{40} zutrifft. Auch für fraktionierte Polystyrole konnten Fox und Flory[5] eine lineare Beziehung zwischen dem spezif. Volumen und $1/M$ aufstellen:

$$v_{217^\circ C} = 1{,}040 + 72/M\,.$$

Kurve (4) ist mit den Meßdaten in Abb. 6 eingezeichnet.

4. Molekulargewichtsabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten unterhalb der Einfriertemperatur

Auch für die thermische Änderung der spezif. Volumina unterhalb der Einfriertemperatur erhielten

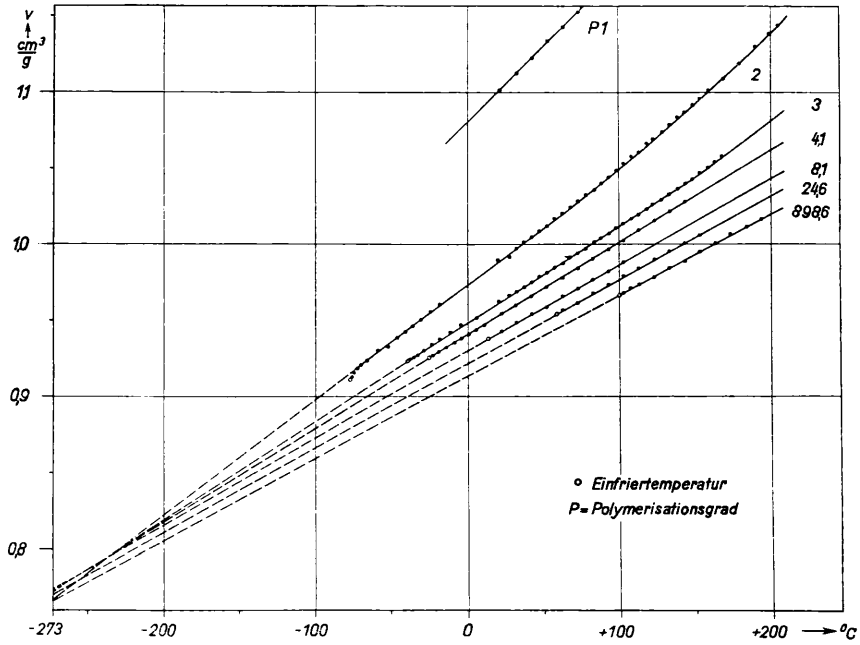


Abb. 5. Spezifisches Volumen von homologen Polystyrolen oberhalb der Einfriertemperatur.

Wie die Gl. (3) zeigt, wird für Volumina oberhalb der Einfriertemperatur ein einfacher $(v - 1/M)$-Zusammenhang von den höchsten bis zu den niedrigsten Polymeren für *alle Temperaturen* gefunden.

3. Das spezif. Volumen an der Einfriertemperatur

Zwischen dem spezif. Einfriervolumen v_G und der Einfriertemperatur fanden Fox und Flory die lineare Beziehung

$$v_G = 0{,}943 + 2{,}4 \cdot 10^{-4}\, t_G\,.$$

Mit den Werten dieser Arbeit ergab sich

$$v_G = 0{,}9366 + 3{,}26 \cdot 10^{-4}\, t_G\,, \qquad (4)$$

Fox und Flory für alle fraktionierten Polystyrole denselben Wert

$$(dv/dT)_{fest} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

und nahmen daher Molekulargewichts-Unabhängigkeit dieser Größe an. Unter Berücksichtigung der

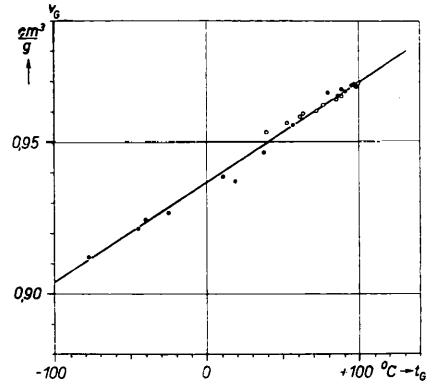


Abb. 6. Die Abhängigkeit des Einfriervolumens von der Einfriertemperatur (○ Werte von Fox und Flory).

[13] M. L. Huggins, J. Amer. chem. Soc. **63**, 116 [1941].
[14] A. W. Francis, Ind. Engng. Chem. **36**, 256 [1944].
[15] W. F. Seyer, R. F. Patterson u. J. L. Keays, J. Amer. chem. Soc. **66**, 179 [1944].
[16] P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1057 [1940].

niedrigen Glieder der polymerhomologen Reihe muß man jedoch ebenfalls eine Molekulargewichtsabhängigkeit feststellen:

$$(\mathrm{d}v/\mathrm{d}T)_{\mathrm{fest}} = 1{,}84 \cdot 10^{-4} + 224 \cdot 10^{-4}\, M\,, \qquad (5)$$

wie Abb. 4 zeigt. Der Wert von Fox und Flory liegt als Durchschnittswert für den von ihnen untersuchten Molekulargewichtsbereich zu hoch, der Wert $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ gehört bereits zum Trimeren.

Theoretischer Teil

Zur Auffindung einer alle Befunde deutenden Theorie ist es zweckmäßig, die Volumina aller Fraktionen oberhalb der Einfriertemperatur gegen die Temperatur aufzutragen (Abb. 5). Extrapoliert man die Kurven auf den absoluten Nullpunkt, so ergibt sich ein interessantes Ergebnis: *Alle Fraktionen haben am absoluten Nullpunkt das gleiche Flüssigkeitsvolumen.* Dieser Befund führt zwanglos zu einer neuen Deutung der Kettenlängenabhängigkeit des Volumens, des Ausdehnungskoeffizienten und der Einfriertemperatur.

1. Die thermische Volumenänderung von homologen Polystyrolen oberhalb der Einfriertemperatur

Gl. (3) zeigt, daß bei allen Temperaturen oberhalb der Einfriertemperatur ein einfacher Zusammenhang zwischen dem spezif. Volumen und dem Molekulargewicht besteht von der Form

$$v = a + b/M\,.$$

Fox und Flory geben hierfür eine einfache Erklärung, ausgehend von den neueren Anschauungen über die thermische Volumenänderung von Flüssigkeiten[17–19]. Danach beruht die Zunahme der Dichte bzw. Abnahme des spezif. Volumens einer Flüssigkeit mit fallender Temperatur auf der Zunahme der durchschnittlichen Koordinationszahl und des Nahordnungsbereiches. Sie übertragen diese Anschauung auf die Polymeren, indem sie den linearen Anstieg des spezif. Volumens mit $1/M$ auf die zunehmende Konzentration der endständigen Kettenglieder zurückführen, die wie ein Fremdkörper die örtliche Konfigurationsordnung der anderen Kettenglieder stören. Diese Deutung kann infolge der Tatsache, daß die Volumina aller Fraktionen bei 0° abs. übereinstimmen, weiterentwickelt werden, indem man das Gesamtvolumen einer Kette bei einer bestimmten Temperatur additiv aus den entsprechenden Volumina von End- und Mittelgliedern zusammensetzt. Man erhält:

$$V = (P - 2)\, V_{\mathrm{M}} + 2\, V_{\mathrm{E}} \qquad (6)$$

mit V = Molvolumen der Makromolekel,
V_{M} = Molvolumen eines Mittelgliedes,
V_{E} = Molvolumen eines Endgliedes,
P = Kettenlänge = Polymerisationsgrad.

Bei Verwendung des Molekulargewichtes erhält man daraus das spezif. Volumen

$$v = V_{\mathrm{M}}/104 + 2\,(V_{\mathrm{E}} - V_{\mathrm{M}})/M\,, \qquad (7)$$

also eine Gleichung der Form $v = a + b/M$. Ein gleiches Volumen von End- und Mittelglied ist am abs. Nullpunkt beim Polystyrol nur dann zu erwarten, wenn sich das Endglied in seiner Konstitution nur geringfügig vom Mittelglied unterscheidet. Es wurde deshalb die Polymerisation ohne Katalysator durchgeführt.

Das Molvolumen V ist eine Funktion von V_{M} und V_{E}. Differenziert man daher Gl. (6) total nach T, so erhält man

$$\mathrm{d}V/\mathrm{d}T = P\,\mathrm{d}V_{\mathrm{M}}/\mathrm{d}T + 2\,(\mathrm{d}V_{\mathrm{E}}/\mathrm{d}T - \mathrm{d}V_{\mathrm{M}}/\mathrm{d}T) \qquad (8\mathrm{a})$$

oder

$$\mathrm{d}v/\mathrm{d}T = \mathrm{d}v_{\mathrm{M}}/\mathrm{d}T + 208\,(\mathrm{d}v_{\mathrm{E}}/\mathrm{d}T - \mathrm{d}v_{\mathrm{M}}/\mathrm{d}T)/M\,. \qquad (8\mathrm{b})$$

Gl. (8b) entspricht der empirisch gefundenen Beziehung (2). Es ist erstaunlich, daß man dem Mittelglied auch bei den allerkleinsten Kettenlängen unabhängig von der Kettenlänge bei einer bestimmten Temperatur das gleiche Volumen zuordnen kann, was

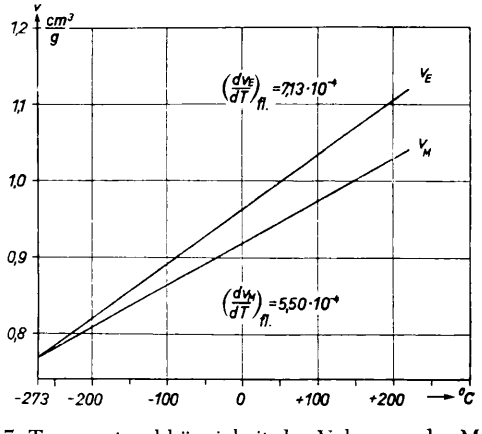


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Volumens des Mittel- und Endgliedes.

[17] F. Simon, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 219 [1931].
[18] A. Smekal, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**, 174 [1936].
[19] J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. **33**, 27 [1937].

auf gleiche Konfiguration hinweist. Durch Koeffizientenvergleich der Gln. (8b) und (2) ergibt sich für den Ausdehnungskoeffizienten des Mittelgliedes der Wert $5{,}50 \cdot 10^{-4}$ und für den des Endgliedes $7{,}13 \cdot 10^{-4}$. Infolge der Tatsache ihres gleichen Volumens bei 0° abs. lassen sich die V-T-Kurven beider Kettenglieder aufzeichnen, was in Abb. 7 geschehen ist.

2. Die Änderung der Einfriertemperatur mit der Kettenlänge

Betrachtet man einen makromolekularen Stoff als eine „Mischung von Mittel- und Endgliedern", wie es sich bei der Volumenbetrachtung bewährt hat, so kann man versuchen, seine Einfriertemperatur in Abhängigkeit von den Molenbrüchen der Endglieder

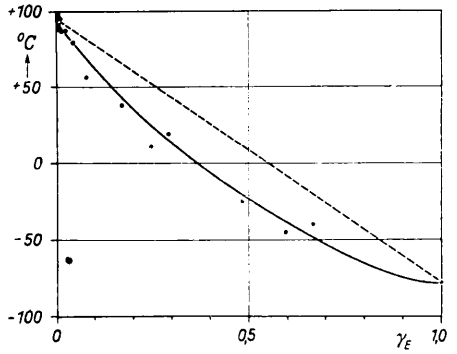


Abb. 8. Einfrierdiagramm des Systems Polystyrol.

($\gamma_E = 2/P$) bzw. Mittelglieder aufzutragen. *Als Einfriertemperatur des „reinen Endgliedstoffes"* ist dabei *diejenige des Dimeren* zu nehmen, weil dieses nur aus zwei Endgruppen besteht. Infolge anderen chemischen und sterischen Aufbaues wird das Monomere einen völlig unterschiedlichen Bewegungszustand als die Endglieder und die Mittelglieder in den Polymeren aufweisen und kann deshalb nicht zum Vergleich herangezogen werden. *Als Einfriertemperatur des „reinen Mittelgliedstoffes"* ist dann *die obere Grenze*, welcher die Einfriertemperaturen der Makromolekeln mit wachsender Kettenlänge zustreben — die Einfriertemperatur der Kettenlänge ∞ — zu nehmen. *Die Einfriertemperatur der Ketten einer polymerhomologen Reihe lassen sich daher in einem Einfrierdiagramm dem Schmelzdiagramm entsprechend aufzeichnen.* In Abb. 8 ist das Einfrierdiagramm des Polystyrols nach den Messungen dieser Arbeit aufgezeichnet. Man sieht aus dem Verlauf der Kurve, daß die Voraussetzung, welche für die Volumina gilt, nämlich strenge Additivität, bei der Einfriertemperatur nicht erfüllt ist. Die Mischung der beiden Stoffe — Endglieder und Mittelglieder — ist in bezug auf die Einfriertemperatur nicht additiv, es tritt vielmehr eine Einfrierpunktserniedrigung ein. Die Einfrierkurve des Einfrierdiagramms kann aus der Gl. (1) durch Einführen von $\gamma_E = 2/P$ an Stelle von M gewonnen werden. Man erhält:

$$1/T_G = 0{,}002720 + 0.002596\,\gamma_E\,, \qquad (9)$$

d. h. eine Gleichung der Form

$$1/T_G = \gamma_M/T_{G_M} + \gamma_E\,T_{G_E} \qquad (10)$$

T_{G_M} = Einfriertemperatur des Mittelgliedstoffes,
T_{G_E} = Einfriertemperatur des Endgliedstoffes,
$\gamma_{E,M}$ = die entsprechenden Molenbrüche.

Weitere Einfrierdiagramme, bei denen unterschiedliche Konzentrationen an End- und Mittelgruppen gemischt werden, werden demnächst veröffentlicht.

Die Kurve der Abb. 2 und 3 läßt sich aus Gl. (8b) durch Integration ableiten. Man erhält zunächst

$$\int_{v_0}^{v} dv = [dv_M/dT + 208\,(dv_E/dT - dv_M/dT)/M] \int_0^T dT$$

(208 = 2-mal Molekulargewicht des Monostyrols).

Setzt man in diese Formel den in Abb. 5 gefundenen Wert $v_0 = 0{,}7674$ cm³/g und die Steigungen der Kurven $dv_M/dT = 5{,}50 \cdot 10^{-4}$ und $dv_E/dT = 7{,}13 \cdot 10^{-4}$ in Abb. 7, die aus Gl. (2) gewonnen wurden, ein, dann ergibt sich die Gl. (3). Setzt man in Gl. (3) für T und v die Einfriertemperatur T_G und das Einfriervolumen v_G ein, so erhält man

$$v_G = 5{,}50 \cdot 10^{-4} + 339 \cdot 10^{-4}\,M/T_G + 0{,}7674 \qquad (11a)$$

oder

$$T_G = (v_G - 0{,}7674)/(5{,}5 \cdot 10^{-4} + 339 \cdot 10^{-4}/M)\,. \qquad (11b)$$

Gl. (11b) zeigt, daß die Einfriertemperatur T_G nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch vom Einfriervolumen v_G abhängt.

Wie man auf Abb. 6 feststellen kann, lassen sich die Meßwerte angenähert auch durch eine lineare Funktion (4) zwischen T_G und v_G wiedergeben. Mit Hilfe der Gl. (4) kann aus der Gl. (11b) v_G oder T_G entfernt werden. Führt man das für v_G aus, so erhält man

$$1/T_G = 0{,}002793 + 0{,}4227/M \qquad (12)$$

in guter Übereinstimmung mit Gl. (1).

Interessant ist hierbei zu bemerken, daß K. H. Meyer und A. van der Wyk[20] einen Zusammenhang von derselben Form $1/T_F = a + b/Z$ zwischen der Schmelztemperatur T_F und der Kettenlänge Z (Anzahl der C-Atome) bei Paraffinen empirisch gefunden haben. Auf Grund dieses Befundes und der Zusammenhänge zwischen v und M, die vorhin besprochen wurden, kann man annehmen, daß bei Paraffinen und Polymeren mit thermisch anregbaren Kettengliedern ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei Polystyrolen.

3. Deutung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Mittel- und Endglieder und der Kettenlängenabhängigkeit der Einfriertemperatur

Die Abb. 7 zeigt, daß die thermische Ausdehnung eines Endgliedes bedeutend größer ist als die eines Mittelgliedes. Das läßt sich ohne weiteres verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die hohe Beweglichkeit des Endgliedes, hervorgerufen durch seine nur einseitige Bindung, eine größere Konfigurationsänderung und damit auch Volumenänderung bewirkt. Im Gegensatz dazu wird die beiderseitige Bindung der Mittelglieder eine geringere Beweglichkeit und damit weniger starke thermische Konfigurationsänderung sowie Volumenänderung bewirken.

Die Zunahme der Einfriertemperatur mit steigender Kettenlänge läßt sich ebenfalls erklären. Nach dem augenblicklichen Stand der Flüssigkeitstheorie (zusammenfassende Darstellung bei[21,22]) beruht nämlich die Abnahme des Volumens einer sich abkühlenden Flüssigkeit auf dem Zusammenrücken der Moleküle unter Zunahme der Ordnung. Die durch die thermische Bewegung verursachte Verschiebung der Molekeln bewirkt einen für jede Temperatur entsprechenden Ordnungszustand. Überträgt man dieses Bild auf den Flüssigkeitszustand von Polymeren, so sind es hier die einzelnen Kettenglieder, die einen bestimmten Ordnungszustand einnehmen[23]. Bei der Makromolekel ist aber die Verschiebung des Kettengliedes mehr oder weniger abhängig von der Länge der Kette, da sie nur unter Konfigurationsänderung der Kette möglich ist. Da die Glieder langer Ketten sich schwer verschieben, ist auch zu verstehen, daß die Relaxationszeit zur Ausbildung eines bestimmten Ordnungszustandes mit zunehmender Kettenlänge größer wird. Da andererseits die Relaxationszeiten mit sinkender Temperatur wachsen, werden die Relaxationszeiten der langkettigen Flüssigkeiten zuerst praktisch unendlich groß werden[24], d. h. der Ordnungszustand wird zuerst „einfrieren".

In Verbindung mit der Kuhnschen Knäuelungstheorie von Kettenmolekeln kann man sich klarmachen, daß bei langen geknäuelten Ketten die benachbarten Glieder von einer bestimmten Entfernung an kaum noch Einfluß auf den Bewegungszustand eines bestimmten Kettengliedes haben werden, so daß kein linearer Anstieg der Einfriertemperatur mit zunehmender Kettenlänge erwartet werden kann, sondern ein komplizierter Zusammenhang, der von einer bestimmten Kettenlänge an fast eine Molekulargewichts-Unabhängigkeit der Einfriertemperatur zeigt (s. Abb. 2).

4. Die thermische Volumenänderung des amorphen Festkörpers

Da jedem einzelnen Polymeren beim Einfrieren eine andere Ordnungsstruktur aufgeprägt wird, die es bis zum abs. Nullpunkt praktisch beibehält, sind vergleichende Betrachtungen der Dichten bzw. spezif. Volumina verschiedener Polymerer hier nicht aufschlußreich, genau so wenig wie etwa Vergleiche von Dichten verschiedener kristalliner Stoffe ohne Kenntnis der Kristallgitter.

Sinnvoll ist es dagegen, die Änderung des Volumens mit der Temperatur zu vergleichen, da dieser ein allen Polymeren gemeinsamer Mechanismus zugrunde liegt.

Es wurde schon oft darauf hingewiesen, daß unterhalb der Einfriertemperatur die Kettenglieder einer polymeren Substanz Schwingungen ausführen, ähnlich wie sie auch in einem Kristallgitter stattfinden. Man kann erwarten, daß die Endglieder einer Kette einen anderen Schwingungszustand haben werden als die Mittelglieder, so daß die Raumbeanspruchung eine andere sein wird. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn man auch hier dieselben Zusammenhänge des Ausdehnungskoeffizienten findet, wie sie Gl. (8b) für den flüssigen Zustand wiedergibt. Die für den festen Zustand empirisch ermittelte Gl. (5) ist also eine Funktion von der Form (8b).

[20] K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **20**, 1313 [1937].
[21] W. Kauzmann, Chem. Reviews **43**, 219 [1948].
[22] G. O. Jones u. F. E. Simon, Endeavour **8**, Nr. 32 [1949].
[23] K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 157 [1940].
[24] F. H. Müller, Kolloid Z. **95**, 138 [1941].

5. Übergang vom mikro- zum makromolekularen Verhalten

Untersucht man die Änderung der physikalischen Eigenschaften eines Polymeren in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so wird man von einem gewissen Kettenlängenbereich ab geneigt sein, den Stoff als „hochpolymer" zu bezeichnen. Dieser kritische Molekulargewichtsbereich ist nun von der speziellen Eigenschaft, die diskutiert wurde, abhängig und kann deshalb sehr unterschiedlich liegen.

Benutzt man die Änderung der Einfriertemperatur mit dem Molekulargewicht zur Bestimmung eines solchen kritischen Wertes, also die den Zusammenhang $v_G - M$ beschreibende Kurve der Funktion (1) in Abb. 2, so zeigt sich, daß eine einfache Hyperbel vorliegt. Ein charakteristisches Extremum, welches zur Festlegung eines Überganges etwa benutzt werden könnte, liegt daher nicht vor. Will man trotzdem auch aus dieser Kurve einen charakteristischen Punkt entnehmen, dann kann man zur Definition den Scheitelpunkt der Hyperbel benutzen. Er liegt beim System Polystyrol beim Polymerisationsgrad 17.

Es scheint in der vorliegenden Arbeit gelungen zu sein, das thermische Verhalten der homologen Reihe von Polystyrolen auf einfache Weise aus den Eigenschaften seiner Mittel- und Endglieder zu verstehen. Man kann annehmen, daß diese Art der Deutung wahrscheinlich auf weitere Polymere anwendbar ist.

NOTIZEN

^{86}Rubidium, ein neues Isomer von T = 1,06 min Halbwertszeit

Von A. Flammersfeld
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 559—560 [1951]; eingeg. am 14. Sept. 1951)

Bei der Untersuchung der durch Neutronen erzeugbaren künstlichen Rubidium-Aktivitäten zeigte sich außer den bereits länger bekannten 3 Atomarten ^{88}Rb (T = 17,8 min), ^{86}Rb (T = 19,5 d) und ^{84}Rb (T = 34 d) und dem kürzlich aufgefundenen ^{84}Rb (T = 23 min)[1] noch eine weitere Rb-Aktivität von T = 1,06 min Halbwertszeit, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

Zur Bestrahlung gelangten entweder dünne Rb-Präparate (5—30 mg/cm²), bei denen das Rb-Salz mit wenigen Tropfen Schellacklösung auf einer dünnen Trolitulfolie fixiert worden war, oder für die Untersuchung der γ-Strahlen Präparate von 4—9 g Salz in einer dünnwandigen Trolituldose. Verwendung fanden besonders reines Rb-Sulfat oder -Carbonat. Besondere Leerversuche ergaben, daß Trolitul unter den benutzten Bestrahlungsbedingungen praktisch inaktiv blieb und daß Schwefel und Kohlenstoff in dem interessierenden Aktivitätsbereich keinen Beitrag lieferten. Die Energie der für die Neutronenerzeugung benutzten Deutronen betrug maximal 1,4 MeV.

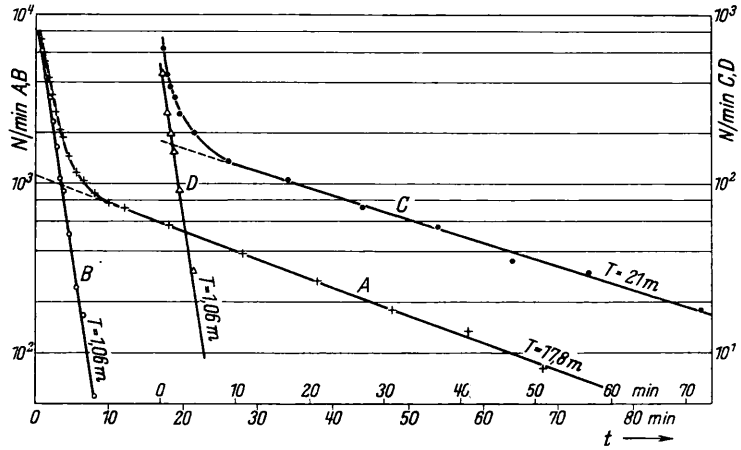


Abb. 1. Kurve A: Dickes Rubidium-Präparat, 2 min bestrahlt mit langsamen Be+D-Neutronen und gemessen im γ-Zählrohr. Kurve B: ^{86}Rb nach Abzug der langen Komponente von A (^{88}Rb). Kurve C: Dünnes Rubidium-Präparat, 2 min mit schnellen Li+D-Neutronen bestrahlt und gemessen im Fensterzählrohr. Kurve D: ^{86}Rb nach Abzug der langen Komponente von C (^{88}Rb+^{84}Rb).

Die Erzeugung der neuen Aktivität ist sowohl mit verlangsamten wie mit schnellen Be+D- und Li+D-Neutronen möglich, und da sie durch besonders intensive γ-

[1] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **5a**, 687 [1950].

5. Übergang vom mikro- zum makromolekularen Verhalten

Untersucht man die Änderung der physikalischen Eigenschaften eines Polymeren in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so wird man von einem gewissen Kettenlängenbereich ab geneigt sein, den Stoff als „hochpolymer" zu bezeichnen. Dieser kritische Molekulargewichtsbereich ist nun von der speziellen Eigenschaft, die diskutiert wurde, abhängig und kann deshalb sehr unterschiedlich liegen.

Benutzt man die Änderung der Einfriertemperatur mit dem Molekulargewicht zur Bestimmung eines solchen kritischen Wertes, also die den Zusammenhang $v_G - M$ beschreibende Kurve der Funktion (1) in Abb. 2, so zeigt sich, daß eine einfache Hyperbel vorliegt. Ein charakteristisches Extremum, welches zur Festlegung eines Überganges etwa benutzt werden könnte, liegt daher nicht vor. Will man trotzdem auch aus dieser Kurve einen charakteristischen Punkt entnehmen, dann kann man zur Definition den Scheitelpunkt der Hyperbel benutzen. Er liegt beim System Polystyrol beim Polymerisationsgrad 17.

Es scheint in der vorliegenden Arbeit gelungen zu sein, das thermische Verhalten der homologen Reihe von Polystyrolen auf einfache Weise aus den Eigenschaften seiner Mittel- und Endglieder zu verstehen. Man kann annehmen, daß diese Art der Deutung wahrscheinlich auf weitere Polymere anwendbar ist.

NOTIZEN

^{86}Rubidium, ein neues Isomer von T = 1,06 min Halbwertszeit

Von A. Flammersfeld
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 559—560 [1951]; eingeg. am 14. Sept. 1951)

Bei der Untersuchung der durch Neutronen erzeugbaren künstlichen Rubidium-Aktivitäten zeigte sich außer den bereits länger bekannten 3 Atomarten ^{88}Rb (T = 17,8 min), ^{86}Rb (T = 19,5 d) und ^{84}Rb (T = 34 d) und dem kürzlich aufgefundenen ^{84}Rb (T = 23 min)[1] noch eine weitere Rb-Aktivität von T = 1,06 min Halbwertszeit, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

Zur Bestrahlung gelangten entweder dünne Rb-Präparate (5—30 mg/cm²), bei denen das Rb-Salz mit wenigen Tropfen Schellacklösung auf einer dünnen Trolitulfolie fixiert worden war, oder für die Untersuchung der γ-Strahlen Präparate von 4—9 g Salz in einer dünnwandigen Trolituldose. Verwendung fanden besonders reines Rb-Sulfat oder -Carbonat. Besondere Leerversuche ergaben, daß Trolitul unter den benutzten Bestrahlungsbedingungen praktisch inaktiv blieb und daß Schwefel und Kohlenstoff in dem interessierenden Aktivitätsbereich keinen Beitrag lieferten. Die Energie der für die Neutronenerzeugung benutzten Deutronen betrug maximal 1,4 MeV.

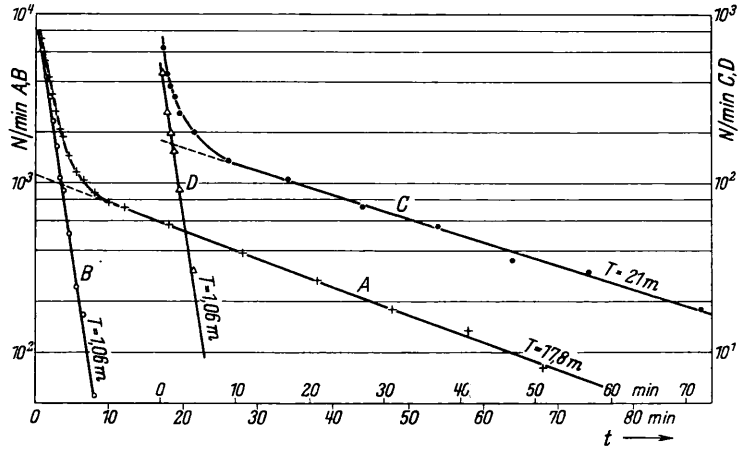


Abb. 1. Kurve A: Dickes Rubidium-Präparat, 2 min bestrahlt mit langsamen Be+D-Neutronen und gemessen im γ-Zählrohr. Kurve B: ^{86}Rb nach Abzug der langen Komponente von A (^{88}Rb). Kurve C: Dünnes Rubidium-Präparat, 2 min mit schnellen Li+D-Neutronen bestrahlt und gemessen im Fensterzählrohr. Kurve D: ^{86}Rb nach Abzug der langen Komponente von C (^{88}Rb+^{84}Rb).

Die Erzeugung der neuen Aktivität ist sowohl mit verlangsamten wie mit schnellen Be+D- und Li+D-Neutronen möglich, und da sie durch besonders intensive γ-

[1] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **5a**, 687 [1950].

Strahlung ausgezeichnet ist, tritt sie bei γ-Messungen am auffälligsten in Erscheinung. Abb. 1 zeigt Beispiele von Versuchsergebnissen. Kurve A gibt die γ-Aktivität eines 2 min mit langsamen Be+D-Neutronen bestrahlten Rb-Präparates (9,3 g Rb-Sulfat). Nach Abzug der 17,8-min-Komponente, die das gleichzeitig gebildete ^{88}Rb darstellt, bleibt eine intensive kurzlebige Komponente, deren Halbwertszeit sich aus zahlreichen ähnlichen Versuchen zu $T = 1{,}06 \pm 0{,}02$ min ergibt.

Versuche mit und ohne Paraffin und Cadmium ergaben, daß die 1,06-min-Aktivität verstärkbar ist und also durch (n,γ)-Prozeß aus einem natürlichen Rubidium-Isotop gebildet wird.

Mit schnellen Li+D-Neutronen ist die Intensität des 1,06-min-Körpers ebenfalls derart groß, daß eine Bildung durch $(n,2n)$-Prozeß vorliegen muß. Kurve C stellt z. B. die im dünnen Zählrohr gemessene Aktivität eines dünnen, mit Li+D bestrahlten Rb-Präparates (10 mg/cm^2) dar, die nach Abzug einer längeren Komponente wieder einen kurzlebigen Abfall D mit $T = 1{,}06$ min erkennen läßt. Da bei diesem Versuch hauptsächlich die weicheren Strahlungen zur Geltung kommen, stellt die längere Komponente in diesem Fall eine Mischung der β-Strahlen des ^{88}Rb (17,8 min) mit der komplexen Strahlung des ^{84}Rb (23 min) dar, entsprechend einer gemessenen Halbwertszeit von $T = 21$ min, während das Auftreten der kurzen Komponente auf einen Anteil weicherer Strahlungen bei dieser schließen läßt.

Aus der Tatsache, daß sowohl (n,γ)- wie $(n,2n)$-Prozesse zur 1,06-min-Aktivität führen, folgt sofort deren Zuordnung zu ^{86}Rb, und sie stellt daher ein Isomer zur bekannten 19,5-d-Aktivität des ^{86}Rb dar. Als Entstehungsprozesse sind also die Prozesse ^{85}Rb(n,γ) und ^{87}Rb$(n,2n)$ anzunehmen. Der chemische Nachweis, daß es sich um eine Rubidium-Aktivität handelt, konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nicht geführt werden. Gegen die Möglichkeit, daß es sich um eine Verunreinigung der verwendeten Rubidiumpräparate handelt, spricht aber die verhältnismäßig große Intensität, denn der Wirkungsquerschnitt für den 1,06-min-Körper ist für langsame Neutronen etwa gleich groß wie der für die Bildung des 17,8-min-^{88}Rb. Ferner wurden Rb-Präparate sehr großer Reinheit und verschiedener Herkunft verwendet, die alle gleichmäßig stark die in Frage stehende Aktivität zeigten. Außerdem wurden noch die Elemente gesondert geprüft, die eine ähnliche Halbwertszeit ergeben, und so gezeigt, daß Se, Na und Mg als eventuelle Verunreinigung unmöglich für das Auftreten der 1,06-min-Aktivität verantwortlich sein können. So muß diese dem Rubidium selbst zugeschrieben werden.

Zur Untersuchung der ausgesandten Strahlungen wurden γ-Absorptionsmessungen in Al, Cu und Pb vorgenommen. Wegen der kurzen Lebensdauer waren für jeden Absorptionspunkt neu bestrahlte Präparate notwendig; um trotzdem hinreichende Genauigkeit zu erzielen, wurde gleichzeitig mit zwei Zählrohren gearbeitet, von denen das eine, unter dem Präparat und den Absorbern liegende, die absorbierte Intensität, und das andere, über dem Präparat befindliche, stets die Präparatintensität ohne Absorber registrierte. Die Geometrie wurde mit der 0,411 MeV γ-Strahlung des ^{198}Au geeicht.

Für die durchdringende Komponente der Strahlung ergab sich so, daß es sich um anscheinend einheitliche γ-Strahlung der Energie 0,78 MeV handelt. Außer dieser γ-Strahlung tritt bei dünnen Präparaten und dünnwandigen Zählrohren noch eine weiche Komponente in Erscheinung, die in Al etwa eine Halbwertsdicke von 0,25 mm besitzt, und deren Anfangsintensität etwa das 4-fache der γ-Strahlung beträgt (Zählrohrausschläge). Absorptionsversuche in Cu zeigen, daß ein großer Teil dieser weichen Komponente aus K-Strahlung etwa entsprechend der K-Strahlung des Rb oder Kr bestehen kann.

Nach Saurer[2] ist die Zählrohrempfindlichkeit für Kr-K-Strahlung (0,013 MeV) etwa 3-mal so groß wie für γ-Strahlung von 0,78 MeV, so daß angenommen werden kann, daß die wahre Intensität der K-Strahlung größenordnungsmäßig 1 K-Quant pro ausgesandtes γ-Quant beträgt. Ob die weiche Komponente noch einen geringen Anteil anderer Strahlungen, etwa Umwandlungselektronen oder β-Strahlen, enthält, ließ sich nicht mit Sicherheit ausschließen.

Für die Zerfallsart des 1,06-min-Rb ist damit also K-Einfang wahrscheinlich gemacht, während β-Zerfall oder Isomerenübergang in nennenswerten Intensitäten ausscheiden. Die γ-Strahlung von 0,78 MeV als Folge eines β-Zerfalls zu erklären, ist nämlich nicht möglich, da die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre für diese γ-Strahlung nur etwa 0,5% beträgt und daher eine etwa vorangehende β-Strahlung etwa 200-mal intensiver im Zählrohr bemerkbar sein müßte. Ebenso könnte reiner Isomerenzerfall (γ-Übergang) zwar die große γ-Intensität erklären, nicht aber die K-Strahlung ohne gleichzeitiges Auftreten von Umwandlungselektronen, die in ähnlicher Intensität wie β-Strahlen bemerkbar sein müßten. Der Kern ^{86}Rb kann dual zerfallen, da sowohl ^{86}Kr wie ^{86}Sr stabil sind. Die Annahme, daß die neue 1,06-min-Aktivität durch K-Einfang zerfällt, erscheint als die einfachste Erklärung der Meßresultate; unter Umständen könnte auch ein komplizierterer Zerfall, z. B. Isomerenübergang in zwei Schritten vorliegen. In diesem Fall könnte der zweite γ-Übergang etwa den harten und der erste den weichen Quanten entsprechen, die dann nicht als K-Quanten zu deuten wären.

[2] H. Saurer, Helv. physica Acta **23**, 381 [1950].

Über den Einbau von Tl^+ in NaCl und KCl

Von Peter Brauer
Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 560—561 [1951]; eingeg. am 24. Aug. 1951)

Die aus einer wäßrigen KCl-Lösung, der etwas TlCl zugesetzt wurde, ausfallenden Kristalle nehmen Tl auf und fluoreszieren. Nimmt man aber NaCl statt KCl, so bleibt das Tl in der Mutterlauge[1]. Pringsheim weist — im Zusammenhang mit der Phänomenologie der mit Mn, Pb und Sb aktivierten Alkalihalogenide — auf die Schwierigkeiten hin, die dieses merkwürdig unterschiedliche Verhalten der Na- und K-Halogenide Störionen gegenüber

[1] P. Pringsheim, Acta physica austr. **3**, 396 [1950], daselbst auch ältere Literatur.

Strahlung ausgezeichnet ist, tritt sie bei γ-Messungen am auffälligsten in Erscheinung. Abb. 1 zeigt Beispiele von Versuchsergebnissen. Kurve A gibt die γ-Aktivität eines 2 min mit langsamen Be+D-Neutronen bestrahlten Rb-Präparates (9,3 g Rb-Sulfat). Nach Abzug der 17,8-min-Komponente, die das gleichzeitig gebildete ^{88}Rb darstellt, bleibt eine intensive kurzlebige Komponente, deren Halbwertszeit sich aus zahlreichen ähnlichen Versuchen zu $T = 1{,}06 \pm 0{,}02$ min ergibt.

Versuche mit und ohne Paraffin und Cadmium ergaben, daß die 1,06-min-Aktivität verstärkbar ist und also durch (n,γ)-Prozeß aus einem natürlichen Rubidium-Isotop gebildet wird.

Mit schnellen Li+D-Neutronen ist die Intensität des 1,06-min-Körpers ebenfalls derart groß, daß eine Bildung durch $(n,2n)$-Prozeß vorliegen muß. Kurve C stellt z. B. die im dünnen Zählrohr gemessene Aktivität eines dünnen, mit Li+D bestrahlten Rb-Präparates (10 mg/cm^2) dar, die nach Abzug einer längeren Komponente wieder einen kurzlebigen Abfall D mit $T = 1{,}06$ min erkennen läßt. Da bei diesem Versuch hauptsächlich die weicheren Strahlungen zur Geltung kommen, stellt die längere Komponente in diesem Fall eine Mischung der β-Strahlen des ^{88}Rb (17,8 min) mit der komplexen Strahlung des ^{84}Rb (23 min) dar, entsprechend einer gemessenen Halbwertszeit von $T = 21$ min, während das Auftreten der kurzen Komponente auf einen Anteil weicherer Strahlungen bei dieser schließen läßt.

Aus der Tatsache, daß sowohl (n,γ)- wie $(n,2n)$-Prozesse zur 1,06-min-Aktivität führen, folgt sofort deren Zuordnung zu ^{86}Rb, und sie stellt daher ein Isomer zur bekannten 19,5-d-Aktivität des ^{86}Rb dar. Als Entstehungsprozesse sind also die Prozesse ^{85}Rb(n,γ) und ^{87}Rb$(n,2n)$ anzunehmen. Der chemische Nachweis, daß es sich um eine Rubidium-Aktivität handelt, konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nicht geführt werden. Gegen die Möglichkeit, daß es sich um eine Verunreinigung der verwendeten Rubidiumpräparate handelt, spricht aber die verhältnismäßig große Intensität, denn der Wirkungsquerschnitt für den 1,06-min-Körper ist für langsame Neutronen etwa gleich groß wie der für die Bildung des 17,8-min-^{88}Rb. Ferner wurden Rb-Präparate sehr großer Reinheit und verschiedener Herkunft verwendet, die alle gleichmäßig stark die in Frage stehende Aktivität zeigten. Außerdem wurden noch die Elemente gesondert geprüft, die eine ähnliche Halbwertszeit ergeben, und so gezeigt, daß Se, Na und Mg als eventuelle Verunreinigung unmöglich für das Auftreten der 1,06-min-Aktivität verantwortlich sein können. So muß diese dem Rubidium selbst zugeschrieben werden.

Zur Untersuchung der ausgesandten Strahlungen wurden γ-Absorptionsmessungen in Al, Cu und Pb vorgenommen. Wegen der kurzen Lebensdauer waren für jeden Absorptionspunkt neu bestrahlte Präparate notwendig; um trotzdem hinreichende Genauigkeit zu erzielen, wurde gleichzeitig mit zwei Zählrohren gearbeitet, von denen das eine, unter dem Präparat und den Absorbern liegende, die absorbierte Intensität, und das andere, über dem Präparat befindliche, stets die Präparatintensität ohne Absorber registrierte. Die Geometrie wurde mit der 0,411 MeV γ-Strahlung des ^{198}Au geeicht.

Für die durchdringende Komponente der Strahlung ergab sich so, daß es sich um anscheinend einheitliche γ-Strahlung der Energie 0,78 MeV handelt. Außer dieser γ-Strahlung tritt bei dünnen Präparaten und dünnwandigen Zählrohren noch eine weiche Komponente in Erscheinung, die in Al etwa eine Halbwertsdicke von 0,25 mm besitzt, und deren Anfangsintensität etwa das 4-fache der γ-Strahlung beträgt (Zählrohrausschläge). Absorptionsversuche in Cu zeigen, daß ein großer Teil dieser weichen Komponente aus K-Strahlung etwa entsprechend der K-Strahlung des Rb oder Kr bestehen kann.

Nach Saurer[2] ist die Zählrohrempfindlichkeit für Kr-K-Strahlung (0,013 MeV) etwa 3-mal so groß wie für γ-Strahlung von 0,78 MeV, so daß angenommen werden kann, daß die wahre Intensität der K-Strahlung größenordnungsmäßig 1 K-Quant pro ausgesandtes γ-Quant beträgt. Ob die weiche Komponente noch einen geringen Anteil anderer Strahlungen, etwa Umwandlungselektronen oder β-Strahlen, enthält, ließ sich nicht mit Sicherheit ausschließen.

Für die Zerfallsart des 1,06-min-Rb ist damit also K-Einfang wahrscheinlich gemacht, während β-Zerfall oder Isomerenübergang in nennenswerten Intensitäten ausscheiden. Die γ-Strahlung von 0,78 MeV als Folge eines β-Zerfalls zu erklären, ist nämlich nicht möglich, da die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre für diese γ-Strahlung nur etwa 0,5% beträgt und daher eine etwa vorangehende β-Strahlung etwa 200-mal intensiver im Zählrohr bemerkbar sein müßte. Ebenso könnte reiner Isomerenzerfall (γ-Übergang) zwar die große γ-Intensität erklären, nicht aber die K-Strahlung ohne gleichzeitiges Auftreten von Umwandlungselektronen, die in ähnlicher Intensität wie β-Strahlen bemerkbar sein müßten. Der Kern ^{86}Rb kann dual zerfallen, da sowohl ^{86}Kr wie ^{86}Sr stabil sind. Die Annahme, daß die neue 1,06-min-Aktivität durch K-Einfang zerfällt, erscheint als die einfachste Erklärung der Meßresultate; unter Umständen könnte auch ein komplizierterer Zerfall, z. B. Isomerenübergang in zwei Schritten vorliegen. In diesem Fall könnte der zweite γ-Übergang etwa den harten und der erste den weichen Quanten entsprechen, die dann nicht als K-Quanten zu deuten wären.

[2] H. Saurer, Helv. physica Acta **23**, 381 [1950].

Über den Einbau von Tl^+ in NaCl und KCl

Von Peter Brauer
Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 560—561 [1951]; eingeg. am 24. Aug. 1951)

Die aus einer wäßrigen KCl-Lösung, der etwas TlCl zugesetzt wurde, ausfallenden Kristalle nehmen Tl auf und fluoreszieren. Nimmt man aber NaCl statt KCl, so bleibt das Tl in der Mutterlauge[1]. Pringsheim weist — im Zusammenhang mit der Phänomenologie der mit Mn, Pb und Sb aktivierten Alkalihalogenide — auf die Schwierigkeiten hin, die dieses merkwürdig unterschiedliche Verhalten der Na- und K-Halogenide Störionen gegenüber

[1] P. Pringsheim, Acta physica austr. **3**, 396 [1950], daselbst auch ältere Literatur.

		NaCl	KCl
(1)	Ausbauarbeit: Me^+ aus MeCl	4,61	4,38
(2)	Ausbauarbeit: Tl^+ aus MeCl	2,52	4,01
(3)	Aufwand zur Ersetzung von Me^+ durch Tl^+ im Wirtsgitter [=(1)—(2)]	2,09	0,37
(4)	Gitterenergie von MeCl	7,88	7,17
(5)	Gitterenergie von TlCl	7,02	7,02
(6)	Differenz (4)—(5)	0,86	0,15
(7)	Lösungswärme von MeCl	0,04	0,20
(8)	Lösungswärme von TlCl	0,48	0,48
(9)	Hydratationsenergie von MeCl: (4)—(7)	7,84	6,97
(10)	Hydratationsenergie von TlCl: (5)—(8)	6,54	6,54
(11)	Differenz der Hydratationsenergien von Me^+ und Tl^+:(9)—(10)	1,30	0,43
(12)	Energietönung c_1 = (3)—(6)	1,23	0,21
(13)	Energietönung c_2 = (3)—(11)	0,79	— 0,06

Tab. 1. Energien in eV.

dem Versuch bereitet, eine Erklärung allein mit Hilfe der Größenverhältnisse der beteiligten Ionen zu geben[2].

Wir haben die Frage des Einbaues von Tl^+ in Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter gittertheoretisch untersucht. Alle Ionen dachten wir uns als mit der Elementarladung geladene Kugeln, die sich mit Kräften der Born-Mayerschen[3] Form abstoßen, Paulingsche Radien haben und sich in einem (quasi homogenen) elektrischen Feld polarisieren. Was das Verhalten daraus aufgebauter Gitter in elektrischen Feldern anbelangt, so wurden die Resultate von Mott und Littleton[4] benutzt. Ein eventuell eingebautes Tl^+-Ion wurde an Stelle eines Alkali-Gitterions sitzend angenommen unter Erhaltung der Zentralsymmetrie bezüglich dieses Störions. Die Konstanten des Abstoßungsgesetzes zwischen Tl^+- und Cl^--Ionen wurden aus Gitterkonstante und Kompressibilität des TlCl berechnet, diejenigen der Alkalihalogenide aus den Dielektrizitätskonstanten.

Bei Berechnung der Ausbauarbeit eines Gitterions benutzten wir das Verfahren von Mott und Littleton[4]. Bei Berechnung der Ausbauarbeit des Tl^+-Ions aus dem Wirtsgitter benutzten wir eigene Formeln, die außer der Gitterstörung infolge abweichender Ladung am Gitterpunkt auch die Gitterstörung infolge abweichender Größe des Störions berücksichtigten. Dabei wurde bis zur „ersten Näherung" im Sinne von Mott und Littleton gegangen, d. h. die Gleichgewichtslagen der nächsten Nachbarn wurden gesondert berechnet.

Die Gitterenergien wurden konsequenterweise unter den gleichen oben gemachten Voraussetzungen berechnet.

Tab. 1 enthält einige Ergebnisse. Zeile (3) lehrt, daß es sehr viel mehr Energie kostet, ein Tl^+ in NaCl einzubauen (2,09 eV) als in KCl (0,37 eV). *Hierauf scheint uns das unterschiedliche Verhalten von NaCl und KCl zu beruhen.*

Die Bildung von Tl^+-Störstellen in MeCl (Me steht für Na oder K) aus den festen Salzen kann durch

$$Tl^+_{\text{im Wirtsgitter}} + MeCl_{\text{fest}} \rightleftarrows Me^+_{\text{im Gitter}} + TlCl_{\text{fest}} + c_1, \quad \text{(a)}$$

beschrieben werden, aus der wäßrigen Lösung dagegen durch

$$Tl^+_{\text{im Wirtsgitter}} + Me^+_{\text{hydr.}} \rightleftarrows Me^+_{\text{im Gitter}} + Tl^+_{\text{hydr.}} + c_2. \quad \text{(b)}$$

Die Energietönungen c_1 bzw. c_2 sind für Zimmertemperatur in Zeile (12) bzw. (13) der Tab. 1 angegeben. Auch hier zeigt sich, daß der Energieaufwand zum Einbau von Tl^+ in NaCl viel größer ist als der Aufwand zum Einbau von Tl^+ in KCl. Im Falle der Bildung aus wäßriger Lösung (b) ergibt sich c_2 für KCl negativ, d. h. die Tl^+-Ionen bauen sich freiwillig ins KCl ein, nicht jedoch ins NaCl (c_2 positiv). In diesem Falle ist jedoch in Anbetracht unserer Voraussetzungen über die Gitterenergie des TlCl die Benutzung der experimentell bestimmten Lösungswärme nicht ganz korrekt.

Ausführliche Veröffentlichung (unter Einbeziehung anderer Alkalihalogenide) erfolgt demnächst.

[2] P. Pringsheim[1], S. 403 und 404.

[3] M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].

[4] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].

Über Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 561—562 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Gittertheoretische Rechnungen über die Wertigkeit einzelner Ionen Seltener Erden in Erdalkalichalkogeniden als Wirtsgitter[1] ergaben Voraussagen über die Wertigkeit von Eu in Grundmaterialien, in denen es noch nicht untersucht wurde[2]. Danach sollte es dreiwertig in SrO und BaO, dagegen zweiwertig in MgS und BaS sein. Diese Aussage prüften wir experimentell, indem wir die Oxyde und Sulfide von Mg, Ca, Sr und Ba, mit Eu aktiviert, herstellten und die Emissionsspektren dieser Phosphore aufnahmen.

Die Oxyde wurden durch thermische Zersetzung der Nitrate hergestellt. Die Sulfide des Mg und Ca wurden nach dem (etwas modifizierten) Verfahren von Tiede und Richter[3] durch Reduktion der Sulfate im N_2-CS-Strom bei 900 bis 950° C, die Sulfide des Sr und Ba nach dem Lenardschen[4] Verfahren hergestellt. Alle Präparate enthielten etwa 10^{-4} Eu. Die Emissionsspektren (Abb. 1) entsprechen der Erwartung: die Oxyde zeigen sämtlich das Emissions-Spektrum des Eu^{+++}, diejenigen der Sulfide sämtlich das für Eu^{++} charakteristische.

[1] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6 a**, 562 [1951].

[2] S. z. B. auch die jüngst gegebene Übersicht von R. Ward, J. electrochem. Soc. **98**, 75C [1951] Tab. II.

[3] E. Tiede u. Fr. Richter, Ber. dtsch. Chem. Ges. **55**, 69 [1922].

[4] Ph. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in W. Wien und F. Harms, Handb. Experimentalphysik **23**/1, Leipzig 1928.

		NaCl	KCl
(1)	Ausbauarbeit: Me^+ aus MeCl	4,61	4,38
(2)	Ausbauarbeit: Tl^+ aus MeCl	2,52	4,01
(3)	Aufwand zur Ersetzung von Me^+ durch Tl^+ im Wirtsgitter [=(1)—(2)]	2,09	0,37
(4)	Gitterenergie von MeCl	7,88	7,17
(5)	Gitterenergie von TlCl	7,02	7,02
(6)	Differenz (4)—(5)	0,86	0,15
(7)	Lösungswärme von MeCl	0,04	0,20
(8)	Lösungswärme von TlCl	0,48	0,48
(9)	Hydratationsenergie von MeCl: (4)—(7)	7,84	6,97
(10)	Hydratationsenergie von TlCl: (5)—(8)	6,54	6,54
(11)	Differenz der Hydratationsenergien von Me^+ und Tl^+ :(9)—(10)	1,30	0,43
(12)	Energietönung c_1 = (3)—(6)	1,23	0,21
(13)	Energietönung c_2 = (3)—(11)	0,79	— 0,06

Tab. 1. Energien in eV.

dem Versuch bereitet, eine Erklärung allein mit Hilfe der Größenverhältnisse der beteiligten Ionen zu geben[2].

Wir haben die Frage des Einbaues von Tl^+ in Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter gittertheoretisch untersucht. Alle Ionen dachten wir uns als mit der Elementarladung geladene Kugeln, die sich mit Kräften der Born-Mayerschen[3] Form abstoßen, Paulingsche Radien haben und sich in einem (quasi homogenen) elektrischen Feld polarisieren. Was das Verhalten daraus aufgebauter Gitter in elektrischen Feldern anbelangt, so wurden die Resultate von Mott und Littleton[4] benutzt. Ein eventuell eingebautes Tl^+-Ion wurde an Stelle eines Alkali-Gitterions sitzend angenommen unter Erhaltung der Zentralsymmetrie bezüglich dieses Störions. Die Konstanten des Abstoßungsgesetzes zwischen Tl^+- und Cl^--Ionen wurden aus Gitterkonstante und Kompressibilität des TlCl berechnet, diejenigen der Alkalihalogenide aus den Dielektrizitätskonstanten.

Bei Berechnung der Ausbauarbeit eines Gitterions benutzten wir das Verfahren von Mott und Littleton[4]. Bei Berechnung der Ausbauarbeit des Tl^+-Ions aus dem Wirtsgitter benutzten wir eigene Formeln, die außer der Gitterstörung infolge abweichender Ladung am Gitterpunkt auch die Gitterstörung infolge abweichender Größe des Störions berücksichtigten. Dabei wurde bis zur „ersten Näherung" im Sinne von Mott und Littleton gegangen, d. h. die Gleichgewichtslagen der nächsten Nachbarn wurden gesondert berechnet.

Die Gitterenergien wurden konsequenterweise unter den gleichen oben gemachten Voraussetzungen berechnet.

Tab. 1 enthält einige Ergebnisse. Zeile (3) lehrt, daß es sehr viel mehr Energie kostet, ein Tl^+ in NaCl einzubauen (2,09 eV) als in KCl (0,37 eV). *Hierauf scheint uns das unterschiedliche Verhalten von NaCl und KCl zu beruhen.*

Die Bildung von Tl^+-Störstellen in MeCl (Me steht für Na oder K) aus den festen Salzen kann durch

$$Tl^+_{\text{im Wirtsgitter}} + MeCl_{\text{fest}} \rightleftarrows Me^+_{\text{im Gitter}} + TlCl_{\text{fest}} + c_1, \quad \text{(a)}$$

beschrieben werden, aus der wäßrigen Lösung dagegen durch

$$Tl^+_{\text{im Wirtsgitter}} + Me^+_{\text{hydr.}} \rightleftarrows Me^+_{\text{im Gitter}} + Tl^+_{\text{hydr.}} + c_2. \quad \text{(b)}$$

Die Energietönungen c_1 bzw. c_2 sind für Zimmertemperatur in Zeile (12) bzw. (13) der Tab. 1 angegeben. Auch hier zeigt sich, daß der Energieaufwand zum Einbau von Tl^+ in NaCl viel größer ist als der Aufwand zum Einbau von Tl^+ in KCl. Im Falle der Bildung aus wäßriger Lösung (b) ergibt sich c_2 für KCl negativ, d. h. die Tl^+-Ionen bauen sich freiwillig ins KCl ein, nicht jedoch ins NaCl (c_2 positiv). In diesem Falle ist jedoch in Anbetracht unserer Voraussetzungen über die Gitterenergie des TlCl die Benutzung der experimentell bestimmten Lösungswärme nicht ganz korrekt.

Ausführliche Veröffentlichung (unter Einbeziehung anderer Alkalihalogenide) erfolgt demnächst.

[2] P. Pringsheim[1], S. 403 und 404.

[3] M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].

[4] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].

Über Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 561—562 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Gittertheoretische Rechnungen über die Wertigkeit einzelner Ionen Seltener Erden in Erdalkalichalkogeniden als Wirtsgitter[1] ergaben Voraussagen über die Wertigkeit von Eu in Grundmaterialien, in denen es noch nicht untersucht wurde[2]. Danach sollte es dreiwertig in SrO und BaO, dagegen zweiwertig in MgS und BaS sein. Diese Aussage prüften wir experimentell, indem wir die Oxyde und Sulfide von Mg, Ca, Sr und Ba, mit Eu aktiviert, herstellten und die Emissionsspektren dieser Phosphore aufnahmen.

Die Oxyde wurden durch thermische Zersetzung der Nitrate hergestellt. Die Sulfide des Mg und Ca wurden nach dem (etwas modifizierten) Verfahren von Tiede und Richter[3] durch Reduktion der Sulfate im N_2-CS-Strom bei 900 bis 950° C, die Sulfide des Sr und Ba nach dem Lenardschen[4] Verfahren hergestellt. Alle Präparate enthielten etwa 10^{-4} Eu. Die Emissionsspektren (Abb. 1) entsprechen der Erwartung: die Oxyde zeigen sämtlich das Emissions-Spektrum des Eu^{+++}, diejenigen der Sulfide sämtlich das für Eu^{++} charakteristische.

[1] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6 a**, 562 [1951].

[2] S. z. B. auch die jüngst gegebene Übersicht von R. Ward, J. electrochem. Soc. **98**, 75C [1951] Tab. II.

[3] E. Tiede u. Fr. Richter, Ber. dtsch. Chem. Ges. **55**, 69 [1922].

[4] Ph. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in W. Wien und F. Harms, Handb. Experimentalphysik **23**/1, Leipzig 1928.

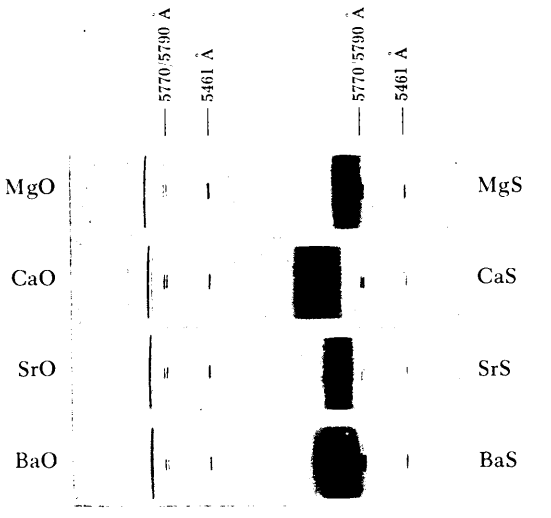


Abb. 1. Emissionsspektren des Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden.

Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des Eu^{+++} eine einzige Linie die anderen an Intensität bedeutend übertrifft. Deutschbein[5] zeigte, daß der dieser Linie entsprechende Übergang mit $\Delta I = 1$ in elektrischen Feldern der Symmetrie, wie sie am Ort eines Kations im NaCl-Gitter anzutreffen ist, allein endliche Übergangswahrscheinlichkeit haben sollte. Das Überwiegen dieser Linie weist darauf hin, daß die der Rechnung wesentlich zugrunde liegende Annahme ungestörter Zentralsymmetrie bezüglich des Störions einigermaßen gerechtfertigt erscheint.

[5] O. Deutschbein, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgeg. v. R. Tomaschek, Oldenbourg, München 1942, S. 179.

Über Störstellen, die in Erdalkalichalkogeniden durch Einbau Seltener Erden hervorgerufen werden

Von Peter Brauer
Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. 6 a, 562—563 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Baut man Seltene Erden (SE) in sehr geringer Konzentration in Erdalkalichalkogenide ein, so nehmen sie im allgemeinen den Status eines dreiwertigen Ions im Wirtsgitter an, denn die Spektren der entstehenden Phosphore sind im wesentlichen die der reinen Salze der dreiwertigen SE, wie Tomaschek und Deutschbein[1] gezeigt haben. Eine Ausnahme bildet das verhältnismäßig leicht reduzierbare Eu, das in MgO[2] und CaO[3] zwar das charakteristische Linienspektrum des Eu^{+++} zeigt, in CaS, SrS[4] und SrSe[5] dagegen im langwelligen Teil des sichtbaren Gebiets eine breite diffuse Bande, die wir dem Eu^{++} zugeschrieben haben[4], worin Ward[6] mit uns übereinstimmt. Das gleichfalls — aber schwerer — reduzierbare Sm ist in allen Erdalkalioxyden und -sulfiden dreiwertig[7].

Dieses Verhalten läßt sich nun verstehen, wenn man gittertheoretisch die Energietönung einer Reaktion berechnet, bei der die dreiwertige SE in die zweiwertige übergeführt würde. Bei der Auswahl der der Rechnung zugrunde zu legenden chemischen Gleichung bedarf es vor allem einer Annahme über die ladungskompensierenden ergänzenden Störstellen im Falle der SE^{+++}. Da Banks und Ward[8] für Ce^{+++} in Erdalkalisulfiden zeigten, daß sich Schottkysche Kationenlöcher bilden, nahmen wir dies vorläufig als für Eu und Sm geltend an und formulierten demgemäß versuchsweise [s. unten (1)].

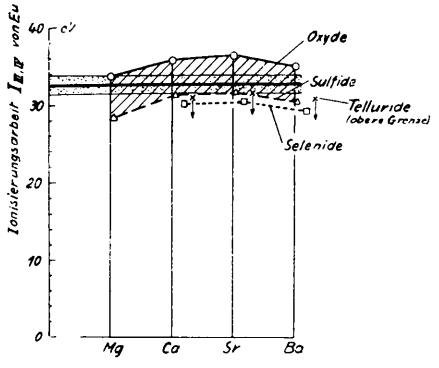


Abb. 1. Theoretische Kurven der Ionisierungsarbeit $I_{III,IV}$ von Eu. Unterhalb einer Kurve ist in dem betreffenden Wirtsgitter Eu^{+++}, oberhalb Eu^{++} stabil.

Bei der gittertheoretischen Berechnung der Ausbauarbeiten der Wirtsionen und der Störionen aus dem Kristall wurden Korrekturen der einfachen halbklassischen Gittertheorie nach früheren Erfahrungen[9] berücksichtigt. Die Gitterverzerrung und -polarisation infolge Ladungs- und Größendifferenz zwischen Stör- und Wirtsgitter-Ionen war von entscheidender Bedeutung für das Ergebnis. Die Berechnung der Energietönung c, deren Vorzeichen etwas über die Richtung der durch (1) formulierten Reaktion und damit über die zu erwartende Wertigkeit der SE aussagen würde, ist darum vorerst nicht vollständig möglich, weil die Ionisierungsarbeit des Eu^{++} und Sm^{++}

$$\begin{array}{ccccc} \ddagger & = & \ddagger & = & \ddagger \\ = & \ddagger & = & SE^{3+} & = \\ \ddagger & = & & = & \ddagger \\ = & SE^{3+} & = & \ddagger & = \\ \ddagger & = & \ddagger & = & \ddagger \end{array} + MeX_{fest} \rightleftarrows \begin{array}{ccccc} \ddagger & = & \ddagger & = & \ddagger \\ = & \ddagger & = & SE^{2+} & = \\ \ddagger & = & \ddagger & = & \ddagger \\ = & SE^{2+} & = & \ddagger & = \\ \ddagger & = & \ddagger & = & \ddagger \end{array} + X_{gas} + c. \quad (1)$$

Hierin bedeuten Me ein Erdalkalimetall, X ein Chalkogen, $\ddagger$ und $=$ deren zweiwertige Ionen und c die Energietönung.

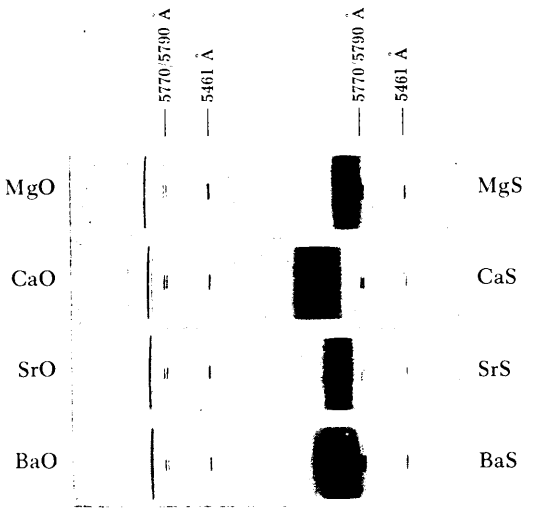


Abb. 1. Emissionsspektren des Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden.

Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des Eu^{+++} eine einzige Linie die anderen an Intensität bedeutend übertrifft. Deutschbein[5] zeigte, daß der dieser Linie entsprechende Übergang mit $\Delta I = 1$ in elektrischen Feldern der Symmetrie, wie sie am Ort eines Kations im NaCl-Gitter anzutreffen ist, allein endliche Übergangswahrscheinlichkeit haben sollte. Das Überwiegen dieser Linie weist darauf hin, daß die der Rechnung wesentlich zugrunde liegende Annahme ungestörter Zentralsymmetrie bezüglich des Störions einigermaßen gerechtfertigt erscheint.

[5] O. Deutschbein, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgeg. v. R. Tomaschek, Oldenbourg, München 1942, S. 179.

Über Störstellen, die in Erdalkalichalkogeniden durch Einbau Seltener Erden hervorgerufen werden

Von Peter Brauer
Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. 6 a, 562—563 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Baut man Seltene Erden (SE) in sehr geringer Konzentration in Erdalkalichalkogenide ein, so nehmen sie im allgemeinen den Status eines dreiwertigen Ions im Wirtsgitter an, denn die Spektren der entstehenden Phosphore sind im wesentlichen die der reinen Salze der dreiwertigen SE, wie Tomaschek und Deutschbein[1] gezeigt haben. Eine Ausnahme bildet das verhältnismäßig leicht reduzierbare Eu, das in MgO[2] und CaO[3] zwar das charakteristische Linienspektrum des Eu^{+++} zeigt, in CaS, SrS[4] und SrSe[5] dagegen im langwelligen Teil des sichtbaren Gebiets eine breite diffuse Bande, die wir dem Eu^{++} zugeschrieben haben[4], worin Ward[6] mit uns übereinstimmt. Das gleichfalls — aber schwerer — reduzierbare Sm ist in allen Erdalkalioxyden und -sulfiden dreiwertig[7].

Dieses Verhalten läßt sich nun verstehen, wenn man gittertheoretisch die Energietönung einer Reaktion berechnet, bei der die dreiwertige SE in die zweiwertige übergeführt würde. Bei der Auswahl der der Rechnung zugrunde zu legenden chemischen Gleichung bedarf es vor allem einer Annahme über die ladungskompensieren-

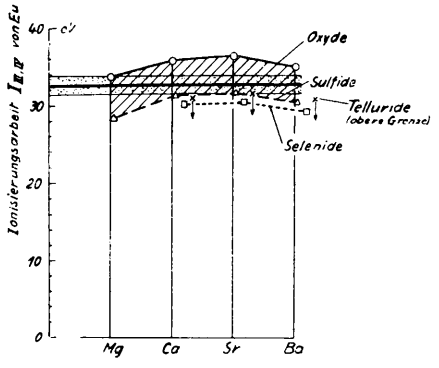


Abb. 1. Theoretische Kurven der Ionisierungsarbeit $I_{III, IV}$ von Eu. Unterhalb einer Kurve ist in dem betreffenden Wirtsgitter Eu^{+++}, oberhalb Eu^{++} stabil.

den ergänzenden Störstellen im Falle der SE^{+++}. Da Banks und Ward[8] für Ce^{+++} in Erdalkalisulfiden zeigten, daß sich Schottkysche Kationenlöcher bilden, nahmen wir dies vorläufig als für Eu und Sm geltend an und formulierten demgemäß versuchsweise [s. unten (1)].

Bei der gittertheoretischen Berechnung der Ausbauarbeiten der Wirtsionen und der Störionen aus dem Kristall wurden Korrekturen der einfachen halbklassischen Gittertheorie nach früheren Erfahrungen[9] berücksichtigt. Die Gitterverzerrung und -polarisation infolge Ladungs- und Größendifferenz zwischen Stör- und Wirtsgitter-Ionen war von entscheidender Bedeutung für das Ergebnis. Die Berechnung der Energietönung c, deren Vorzeichen etwas über die Richtung der durch (1) formulierten Reaktion und damit über die zu erwartende Wertigkeit der SE aussagen würde, ist darum vorerst nicht vollständig möglich, weil die Ionisierungsarbeit des Eu^{++} und Sm^{++}

$$\ddagger \quad = \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger \qquad \ddagger \quad = \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger$$
$$= \quad \ddagger \quad = \quad SE^{3+} \quad = \qquad = \quad \ddagger \quad = \quad SE^{2+} \quad =$$
$$\ddagger \quad = \qquad = \quad \ddagger \quad + \; MeX_{fest} \rightleftarrows \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger \quad + \; X_{gas} + c. \qquad (1)$$
$$= \quad SE^{3+} \quad = \quad \ddagger \quad = \qquad = \quad SE^{2+} \quad = \quad \ddagger \quad =$$
$$\ddagger \quad = \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger \qquad \ddagger \quad = \quad \ddagger \quad = \quad \ddagger$$

Hierin bedeuten Me ein Erdalkalimetall, X ein Chalkogen, $\ddagger$ und $=$ deren zweiwertige Ionen und c die Energietönung.

unbekannt ist. Wir berechneten statt dessen diese für die *Gleichung* (1), d. h. wir setzten in (1) $c = 0$ und $=$ statt $\rightleftarrows$, und zwar für Eu bzw. Sm in den im NaCl-Gitter kristallisierenden Erdalkalichalkogeniden. Die weiteren gittertheoretischen Voraussetzungen und die Methoden waren denen analog, die bei der Berechnung der Energie der Tl^+-Störionen in Alkalihalogeniden[10] benutzt wurden; Einzelheiten folgen demnächst.

Die so berechneten hypothetischen Ionisierungsarbeiten sind in Abb. 1 aufgetragen. Deren Sinn ist also z. B. folgender: Liegt die SE mit ihrer wirklichen Ionisierungsarbeit oberhalb der „Oxydkurve", so ist der zweiwertige Zustand im Oxyd stabil; liegt sie darunter, so ist es der dreiwertige; entsprechendes gilt für die „Sulfidkurve" usw. Man erkennt: die Oxyd- und die Sulfidkurve liegen so, daß Eu^{++} nur ein geeignetes Ionisierungspotential (nach der vorläufig nur groben Näherung $\sim$ 32 eV) zu haben braucht, um in allen Oxyden dreiwertig, in allen Sulfiden, Seleniden und Telluriden dagegen zweiwertig zu sein. Sm, von dem bekannt ist, daß es in allen Oxyden und Sulfiden dreiwertig ist, müßte ein $I_{III/IV} < 28$ eV haben. Der Absolutwert der I ist zwar nicht unvernünftig; doch muß damit gerechnet werden, daß er sich bei Wiederholung der Rechnung mit höherer Näherung noch etwas verschiebt.

Außerdem ergeben sich Voraussagen für die noch nicht untersuchten Erdalkalichalkogenid-SE-Phosphore. Danach müßte Eu^{+++} in SrO und BaO erwartet werden, dagegen Eu^{++} in MgS, BaS, den Erdalkali-Seleniden und -Telluriden.

[1] R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Physik. Z. **34**, 374 [1933].

[2] O. Deutschbein, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgeg. von R. Tomaschek, Oldenbourg, München 1942, S. 179.

[3] G. Urbain, Ann. Chimie (8) **18**, 317 [1909].

[4] P. Brauer, Über sens. Phosphore III, Zentr. wiss. Berichtswes. 1943, Nr. 1695/3; Z. Naturforschg. **1**, 70 [1946].

[5] R. Ward, in „Solid Lumin. Materials", Cornell-Symp. 1946, New York 1948, S. 22.

[6] R. Ward, Diskussionsbemerk. daselbst [5], S. 299.

[7] R. Tomaschek, Physik. Z. **33**, 878 [1932].

[8] E. Banks u. R. Ward, J. electrochem. Soc. **96**, 297 [1949].

[9] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 255 [1951].

[10] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 560 [1951].

Ein ungewöhnlicher Anstieg der Ultrastrahlung

Von A. Sittkus und Dieter Ganz

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6a**, 563—564 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

In Freiburg (48° N, 8° E) werden Dauerregistrierungen der Ultrastrahlung (U.S.) in einer Bergstation (Schauinsland 1200 m) und einer Talstation (300 m) durchgeführt. Die Höhenstation mißt die Ionisation in einer 60-*l*-Druckkammer hinter allseitig 5 cm Blei. In der Talstation wird eine 500-*l*-Druckkammer hinter allseitig 100 g/cm² (10 cm Eisen + 10 cm Barytbeton) verwendet. Der Energieverlust der U.S.-Teilchen zwischen den beiden Meßorten beträgt

MGZ	Abweichung vom Bezugswert in ‰ Schauinsland	Freiburg
10^{00}—10^{15}	+ 21,0	+ 8,8
10^{15}—10^{30}	29,7	12,1
10^{30}—10^{45}	24,5	15,1
10^{45}—11^{00}	18,9	4,3
11^{00}	17,5	11,5
	16,6	14,4
	13,8	12,1
	21,0	14,8
12^{00}	22,3	16,5
	31,9	5,1
	28,4	12,2
	27,4	7,9
13^{00}	62,7	11,8
	55,4	0,8
	82,7	9,1
	67,8	15,0
14^{00}	76,9	11,2
	53,9	6,6
	59,5	12,9
	56,5	8,9
15^{00}	51,9	8,2
	38,0	11,0
	37,5	15,0
	19,7	15,6
16^{00}	29,8	6,4
	10,4	11,0
	29,8	8,9
	18,7	9,6
17^{00}—17^{15}	26,3	18,9
17^{15}—17^{30}	13,9	10,3
17^{30}—17^{45}	30,9	7,0
17^{45}—18^{00}	+ 17,6	+ 11,2
stat. Fehler	$\sim$ 6‰	$\sim$ 3‰

Tab. 1. Ultrastrahlung in ‰.

bei Berücksichtigung der Luftdruckdifferenz (100 mb) und der Panzerunterschiede (45 g/cm²) unter Annahme normaler Ionisationsverluste $1{,}8 \cdot 10^3$ eV. Tab. 1 gibt den Verlauf der auf gleichen Luftdruck reduzierten Viertelstundenwerte der Intensität auf dem Schauinsland (Spalte 2) und in Freiburg (Spalte 3) wieder. Um 13 h MGZ beginnt in der Bergstation eine starke Zunahme der Intensität, wobei um etwa 14 h U.S.-Werte von 6% über Normal erreicht werden. Danach sinkt die Intensität bis etwa 16 h monoton auf normale Werte ab. In der Talstation ist von dem Effekt nichts zu beobachten, die Registrierung zeigt ganz normale Strahlungsschwankungen an. Der gemessene Effekt läßt sich unter der Annahme erklären, daß die Sonne in der fraglichen Zeit eruptiv U.S. so niederer Energie ausgesandt hat, daß die Strahlung in der Höhe noch beobachtet werden konnte, daß die Energie aber nicht mehr ausreichte, um in großer Tiefe wirksam zu werden[1]. Eine rohe Berechnung der Energie der Eruptionsteilchen am Atmosphärenscheitel ergibt für senkrechten Einfall und Energieabbau allein durch Ionisationsverluste etwa $1{,}3 \cdot 10^9$ eV. Dieser Wert ist wegen Nicht-

unbekannt ist. Wir berechneten statt dessen diese für die *Gleichung* (1), d. h. wir setzten in (1) $c = 0$ und $=$ statt $\rightleftarrows$, und zwar für Eu bzw. Sm in den im NaCl-Gitter kristallisierenden Erdalkalichalkogeniden. Die weiteren gittertheoretischen Voraussetzungen und die Methoden waren denen analog, die bei der Berechnung der Energie der Tl^+-Störionen in Alkalihalogeniden[10] benutzt wurden; Einzelheiten folgen demnächst.

Die so berechneten hypothetischen Ionisierungsarbeiten sind in Abb. 1 aufgetragen. Deren Sinn ist also z. B. folgender: Liegt die SE mit ihrer wirklichen Ionisierungsarbeit oberhalb der „Oxydkurve", so ist der zweiwertige Zustand im Oxyd stabil; liegt sie darunter, so ist es der dreiwertige; entsprechendes gilt für die „Sulfidkurve" usw. Man erkennt: die Oxyd- und die Sulfidkurve liegen so, daß Eu^{++} nur ein geeignetes Ionisierungspotential (nach der vorläufig nur groben Näherung $\sim$ 32 eV) zu haben braucht, um in allen Oxyden dreiwertig, in allen Sulfiden, Seleniden und Telluriden dagegen zweiwertig zu sein. Sm, von dem bekannt ist, daß es in allen Oxyden und Sulfiden dreiwertig ist, müßte ein $I_{III/IV} < 28$ eV haben. Der Absolutwert der I ist zwar nicht unvernünftig; doch muß damit gerechnet werden, daß er sich bei Wiederholung der Rechnung mit höherer Näherung noch etwas verschiebt.

Außerdem ergeben sich Voraussagen für die noch nicht untersuchten Erdalkalichalkogenid-SE-Phosphore. Danach müßte Eu^{+++} in SrO und BaO erwartet werden, dagegen Eu^{++} in MgS, BaS, den Erdalkali-Seleniden und -Telluriden.

[1] R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Physik. Z. **34**, 374 [1933].

[2] O. Deutschbein, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe", herausgeg. von R. Tomaschek, Oldenbourg, München 1942, S. 179.

[3] G. Urbain, Ann. Chimie (8) **18**, 317 [1909].

[4] P. Brauer, Über sens. Phosphore III, Zentr. wiss. Berichtswes. 1943, Nr. 1695/3; Z. Naturforschg. **1**, 70 [1946].

[5] R. Ward, in „Solid Lumin. Materials", Cornell-Symp. 1946, New York 1948, S. 22.

[6] R. Ward, Diskussionsbemerk. daselbst [5], S. 299.

[7] R. Tomaschek, Physik. Z. **33**, 878 [1932].

[8] E. Banks u. R. Ward, J. electrochem. Soc. **96**, 297 [1949].

[9] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 255 [1951].

[10] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 560 [1951].

Ein ungewöhnlicher Anstieg der Ultrastrahlung

Von A. Sittkus und Dieter Ganz

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6a**, 563—564 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

In Freiburg (48° N, 8° E) werden Dauerregistrierungen der Ultrastrahlung (U.S.) in einer Bergstation (Schauinsland 1200 m) und einer Talstation (300 m) durchgeführt. Die Höhenstation mißt die Ionisation in einer 60-*l*-Druckkammer hinter allseitig 5 cm Blei. In der Talstation wird eine 500-*l*-Druckkammer hinter allseitig 100 g/cm² (10 cm Eisen + 10 cm Barytbeton) verwendet. Der Energieverlust der U.S.-Teilchen zwischen den beiden Meßorten beträgt

MGZ	Abweichung vom Bezugswert in ‰ Schauinsland	Freiburg
10^{00}—10^{15}	+ 21,0	+ 8,8
10^{15}—10^{30}	29,7	12,1
10^{30}—10^{45}	24,5	15,1
10^{45}—11^{00}	18,9	4,3
11^{00}	17,5	11,5
	16,6	14,4
	13,8	12,1
	21,0	14,8
12^{00}	22,3	16,5
	31,9	5,1
	28,4	12,2
	27,4	7,9
13^{00}	62,7	11,8
	55,4	0,8
	82,7	9,1
	67,8	15,0
14^{00}	76,9	11,2
	53,9	6,6
	59,5	12,9
	56,5	8,9
15^{00}	51,9	8,2
	38,0	11,0
	37,5	15,0
	19,7	15,6
16^{00}	29,8	6,4
	10,4	11,0
	29,8	8,9
	18,7	9,6
17^{00}—17^{15}	26,3	18,9
17^{15}—17^{30}	13,9	10,3
17^{30}—17^{45}	30,9	7,0
17^{45}—18^{00}	+ 17,6	+ 11,2
stat. Fehler	$\sim$ 6‰	$\sim$ 3‰

Tab. 1. Ultrastrahlung in ‰.

bei Berücksichtigung der Luftdruckdifferenz (100 mb) und der Panzerunterschiede (45 g/cm²) unter Annahme normaler Ionisationsverluste $1{,}8 \cdot 10^3$ eV. Tab. 1 gibt den Verlauf der auf gleichen Luftdruck reduzierten Viertelstundenwerte der Intensität auf dem Schauinsland (Spalte 2) und in Freiburg (Spalte 3) wieder. Um 13 h MGZ beginnt in der Bergstation eine starke Zunahme der Intensität, wobei um etwa 14 h U.S.-Werte von 6% über Normal erreicht werden. Danach sinkt die Intensität bis etwa 16 h monoton auf normale Werte ab. In der Talstation ist von dem Effekt nichts zu beobachten, die Registrierung zeigt ganz normale Strahlungsschwankungen an. Der gemessene Effekt läßt sich unter der Annahme erklären, daß die Sonne in der fraglichen Zeit eruptiv U.S. so niederer Energie ausgesandt hat, daß die Strahlung in der Höhe noch beobachtet werden konnte, daß die Energie aber nicht mehr ausreichte, um in großer Tiefe wirksam zu werden[1]. Eine rohe Berechnung der Energie der Eruptionsteilchen am Atmosphärenscheitel ergibt für senkrechten Einfall und Energieabbau allein durch Ionisationsverluste etwa $1{,}3 \cdot 10^9$ eV. Dieser Wert ist wegen Nicht-

berücksichtigung zahlreicher Energieabbauprozesse sicher zu niedrig, und es ergibt sich wohl kein Widerspruch dazu, daß die Grenzenergie, die zum Erreichen der Erde in 48° N nötig ist, für Protonen etwa $1{,}8 \cdot 10^9$ eV ist[2].

Auf der Sonne sind (nach freundlicher Mitteilung des Fraunhofer-Instituts Freiburg) am 8. Juni zwei Fleckengruppen vorhanden, eine kleinere (Type E) hat den Zentralmeridian passiert, und eine große aktive Gruppe (E), die in der Folgezeit mehrere auch für die U.S. wirksame magnetische Stürme verursachte, ist am Ostrande erschienen. Eruptionsbeobachtungen in Hα liegen nicht vor. Ionosphärisch wurde in Lindau[3] um 15 h ein Kurzwellenschwund von 9' Dauer und 20 Dezibel Intensitätsabnahme beobachtet.

Die Magnetfeldregistrierungen von Fürstenfeldbruck und Wingst[4] zeigen zur Zeit des U.S.-Anstieges den Beginn einer schwachen Magnetfeldstörung an. Im Zusammenhang mit der Diskussion abnormal großer Tagesgänge der U.S. durch Ehmert und Sittkus u. Ehmert[5] scheint es nicht ausgeschlossen, den U.S.-Effekt, dem die sonst begleitenden Kennzeichen, wie starke Sonneneruption in Hα und starker Kurzwellenschwund fehlen, allein durch die Wirkung des gestörten Erdfeldes auf die allgemeine U.S. zu erklären.

Die Messungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durchgeführt, wofür an dieser Stelle besonders gedankt sei.

[1] Nach freundlicher Mitteilung von Herrn A. Ehmert, Weißenau (48° N, 9,5° E, 445 m), tritt in seiner Zählrohrkoinzidenzanordnung in der Zeit von 13—16 h MGZ eine die normale Schwankung gerade übersteigende Intensitätserhöhung ein.

[2] Eine genauere Energiebetrachtung, die die Berücksichtigung der wahren Teilchenbahnen im Erdfeld verlangt, ist z. Z. wegen der Kompliziertheit der Bahnen in dem fraglichen Energiebereich nicht möglich. Sie läßt sich wahrscheinlich leichter durchführen, wenn Material anderer Stationen vorliegt.

[3] Freundl. Mitteilung des Instituts Lindau für Ionosphärenforschung.

[4] Für die Mitteilung sei den Registrierstellen Fürstenfeldbruck und Wingst gedankt.

[5] A. Ehmert u. A. Sittkus, Z. Naturforschg. **6a**, Heft 11 [1951] (im Druck); A. Ehmert, Z. Naturforschg. **6a**, Heft 11 [1951] (im Druck).

BESPRECHUNGEN

Der Weg zum Atom. Von der Schulphysik zur Atomforschung. Von W. Holzapfel. Verlag G. Braun, Karlsruhe 1951. 222 S. mit 25 Abb.; Preis kart. DM 9.20, geb. DM 11.20.

Der Verf. will mit vorliegendem Buch interessierten Laien die Möglichkeit geben, sich in die Probleme der modernen Physik einzuarbeiten. Der Untertitel „Von der Schulphysik zur Atomforschung" ist hier so modern aufgefaßt, daß die Kernphysik den größeren Teil des Buches einnimmt, während die Vorgänge in der Elektronenhülle nur kurz behandelt werden. Da heute neuere Ergebnisse der Atomphysik vor einem größeren Kreis diskutiert werden, liegt zweifellos ein allgemeines Bedürfnis vor, durch gründliche Darstellung einem Scheinwissen vorzubeugen.

W. Luck, Tübingen.

Thermodynamics of Irreversible Processes. Von S. R. de Groot. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1951. 242 S.; Preis hff. 17.50.

Die lange bekannte Familienähnlichkeit der dissipativen Vorgänge hat im letzten Jahrzehnt ihren Niederschlag in einer einheitlichen makroskopischen Theorie der irreversiblen Prozesse gefunden. Ihr Wert und ihre Bedeutung gegenüber einer kinetischen Theorie sind etwa von derselben Art wie Wert und Bedeutung der Thermodynamik gegenüber der statistischen Mechanik. Ihre wichtigsten Grundbegriffe sind die lokale Entropieerzeugung und der Entropiefluß, ihr wichtigstes Gesetz sind die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen (1931), und ihre wichtigste Annahme ist die Anwendbarkeit der thermodynamischen Relationen auch außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, falls die Abweichungen davon nicht zu groß sind. Die Ergebnisse dieser thermodynamischen Theorie der irreversiblen Prozesse, welche zum großen Teil auf Arbeiten von Eckart, von de Groot, von Prigogine und vom Referenten zurückgehen, finden hier zum erstenmal eine lehrbuchmäßige Darstellung, der eine kürzere Zusammenfassung von Prigogine (1947) vorausging. Sie behandelt in sehr klarer Form sowohl die Grundlagen der Theorie als auch eine Reihe von Beispielen, wie die thermoelektrischen Effekte, chemische Reaktionen, Diffusion und Thermodiffusion, diskontinuierliche Systeme (sie bestehen aus zwei gekoppelten Systemen, von denen jedes für sich annähernd im thermodynamischen Gleichgewicht ist). Die stationären Zustände und der Begriff der Überführungswärme werden eingehend diskutiert. Die Theorie der Relaxationserscheinungen hätte vielleicht etwas ausführlicher berücksichtigt werden können. Man kann dieses Buch als sehr geeignete Einführung in dieses Gebiet bezeichnen.

J. Meixner, Aachen

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

der Anschluß der Institute in der französischen Zone im Jahre 1949 erfolgt war, trat die Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre auch in den Verband der Max-Planck-Gesellschaft ein und wird nunmehr von dieser durch die Ländergemeinschaft finanziert.

Regener selbst wurde durch einstimmigen Beschluß des Senats zum Vizepräsidenten der Max-Planck-Gesellschaft gewählt.

Dieses Amt gab und gibt ihm Gelegenheit, auch in den grundsätzlichen Fragen der Wissenschaftspflege und Forschung sowie in der Vertretung der Institute in der französischen Zone dem Präsidenten der Gesellschaft weitgehende und wertvolle Unterstützung zu leisten.

So wünschen die Gesellschaft und der Präsident ihrem verdienten Mitarbeiter und tatkräftigen Vizepräsidenten noch weiterhin viele Jahre recht erfolgreicher Arbeit.

Ich persönlich freue mich besonders, mit meinem lieben Freunde aus lange verklungenen Berliner Jahren durch unsere gemeinsame Arbeit in der Max-Planck-Gesellschaft rein menschlich und dienstlich nahe verbunden zu bleiben. *Otto Hahn*

Über die erkenntnistheoretische Problemlage und den Gebrauch einer dreiwertigen Logik in der Quantenmechanik

Von Hans Reichenbach
University of California, Los Angeles

(Z. Naturforschg. **6 a**, 569—575 [1951]; eingegangen am 29. Mai 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage gewidmet

Wenn die Physik heute mehr als je im Zentrum philosophischer Diskussionen steht, so hat dies seinen Grund in der Tatsache, daß die physikalische Forschung zu einer Revision gewisser sehr allgemeiner Prinzipien des Naturerkennens geführt hat. Diese philosophischen Resultate sind zunächst in Einsteins Relativitätstheorie deutlich geworden, welche uns gelehrt hat, den raum-zeitlichen Rahmen der physikalischen Welt in neuem Lichte zu sehen; es hat sich herausgestellt, daß die allzu einfachen Vorstellungen von Raum und Zeit, die sich im Zusammenhang der physikalischen Umwelt des täglichen Lebens entwickelt haben, mit den Resultaten exakter Messungen auf optischem und elektromagnetischem Gebiet nicht mehr vereinbar waren. Aber die Umstellung grundlegender Begriffe, die da von uns verlangt wurde, erscheint heutzutage bereits geringfügig im Vergleich zu den Veränderungen, welche die Quantenmechanik für das physikalische Weltbild mit sich gebracht hat. Denn die Physik der Quanten verlangt von uns, den Gedanken der allgemeinen Kausalität aufzugeben, der für die klassische Physik, einschließlich der Relativitätstheorie, stets als das leitende Prinzip angesehen wurde, ohne welches Naturerkenntnis unmöglich erschien.

Aber auch hier wieder hat sich die Entwicklung in Stufen vollzogen. Die Kausalität aufzugeben, hieß zunächst nur, an Stelle strenger physikalischer Gesetze Wahrscheinlichkeitsgesetze einzuführen. Solche Perspektiven hatten sich ja schon für die Boltzmannsche Aufklärung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie ergeben. Was damals nur als eine Möglichkeit erschien, ist in Heisenbergs Unbestimmtheitsrelation zur Gewißheit geworden: die Voraussage quantenmechanischer Geschehnisse ist an eine Genauigkeitsgrenze gebunden, die mit Plancks Wirkungsquantum verknüpft ist und uns zwingt, die Quantenerscheinungen als lediglich statistisch bestimmt aufzufassen. Diese Genauigkeitsgrenze hat nichts mit der Unvollkommenheit des menschlichen Beobachters zu tun; sie hat ihren Grund in der Struktur der physikalischen Welt und läßt sich als eine Beziehung zwischen physikalischen Geschehnissen formulieren, ohne daß dabei eine Bezugnahme auf einen Beobachter erforderlich ist. Der Laplacesche Übermensch, der jedes Elementarteilchen genau beobachten kann und

dessen mathematischen Fähigkeiten keine Grenze gezogen ist, wäre da nicht besser daran als wir: auch er könnte nur Schrödingers ψ-Funktionen für die Naturbeschreibung benutzen und wäre deshalb an das Prinzip der umgekehrten Verknüpfung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen kanonisch konjugierter Parameter gebunden, das in Borns statistischer Deutung der ψ-Funktion und Heisenbergs Unbestimmtheitsrelation seinen Ausdruck gefunden hat.

Mit dieser Erweiterung der Kausalität könnte man sich sozusagen noch leichten Herzens abfinden. Wenn die Natur auch im Kleinen unbestimmt ist, so ist sie doch im Großen bestimmt, weil die statistische Regelmäßigkeit großer Zahlen eine hinreichend exakte Gesetzlichkeit für makroskopische Objekte garantiert. Ob die kleinsten Teile die Bewegung der Planeten oder vielmehr die Vorgänge eines Würfelspiels imitieren, erscheint nicht so wesentlich, solange im Großen dasselbe herauskommt. Jedenfalls bringt eine solche Veränderung für unsere Vorstellung von der Welt keine Schwierigkeiten mit sich. Das Gesetz der Kausalität ist ein Resultat der Erfahrung, und wir müssen bereit sein, es durch eine allgemeinere Form von Gesetzlichkeit zu ersetzen, wenn physikalische Beobachtungen es verlangen.

Es hat sich aber herausgestellt, daß diese Erweiterung der Kausalität nicht hinreichend ist, wenn man die quantenmechanischen Erscheinungen verstehen will. Es ist nicht nur der Gedanke einer streng kausalen Verknüpfung von Elementarteilchen, den wir aufzugeben haben. Vielmehr ist es der Begriff des körperlichen Teilchens selbst, der in Frage gestellt worden ist; und es erscheint heutzutage unmöglich, in demselben Sinne von kleinsten Teilen der Materie zu reden, in dem man von Demokrit bis Boltzmann von Atomen gesprochen hat[1].

Die Schwierigkeiten, auf die ich hier Bezug nehme, sind ja bekannt. Sie entspringen aus der Dualität von Wellen und Korpuskeln, die in de Broglies Entdeckungen zuerst erkannt und später von Bohr als Prinzip der Komplementarität formuliert wurde. Seitdem es gelungen ist, mit einem Elektronenstrahl Interferenzbilder von derselben Art herzustellen, wie sie einmal v. Laue benutzt hat, um die Wellennatur der Röntgenstrahlen zu beweisen, ist diese Dualität eine experimentelle Tatsache; und wenn wir ein Weltbild der heutigen Physik entwerfen wollen, müssen wir dieser Tatsache Rechnung tragen.

Man hat gesagt, daß es sich hier ja nur um Bilder handelt, die wir uns von den quantenmechanischen Erscheinungen machen; daß Bilder immer unvollkommen sein müssen; und daß es genug ist, wenn solche Bilder dem Physiker bei seinen Arbeiten zu Hilfe kommen, obwohl er sie nicht allzu ernst nehmen sollte. Ich glaube nicht, daß die philosophische Frage, die hier vorliegt, durch derart ausweichende Antworten umgangen werden kann. Wenn sich der Physiker den elektrischen Strom in einem Draht wie einen Wasserstrahl vorstellt und die elektrische Spannung mit dem Druckunterschied des Wassers an verschiedenen Stellen des Rohres vergleicht, so ist das ein Bild. Aber dieses Bild enthebt ihn nicht der Frage, was denn nun der elektrische Strom eigentlich ist. Wenn sich der Physiker die Atome im Kristall wie große farbige Kugeln vorstellt, die auf Drähten aufgespießt sind, so ist das ein Bild; aber dieses Bild erlaubt ihm nicht, der Frage auszuweichen, ob die wirklichen Atome ebenfalls räumlich lokalisierte Volumina sind, wenn auch von kleinerer Dimension und sicherlich ohne Farbe. Solche Fragen sind durchaus vernünftig. Und ich glaube auch, daß sie sich beantworten lassen; nur muß man bereit sein, die Fragen zunächst logisch zu analysieren und Methoden zu entwickeln, welche der Frage eine präzisere Form geben.

Es wäre kurzsichtig, wenn der Physiker solche Fragen einfach ablehnen wollte. Schließlich will er ja nicht nur Formeln besitzen, sondern auch wissen, was sie bedeuten; und er will nicht nur experimentelle Voraussagen machen, sondern auch wissen, welches die allgemeinen Eigenschaften der Natur sind, die sich in diesen Beobachtungsdaten ausdrücken. Der Wunsch des Physikers, von der Beobachtung auf die allgemeinen Eigenschaften der physikalischen Realität zu schließen, ist durchaus berechtigt. Allerdings hat uns die Analyse der Quantenmechanik gelehrt, daß dieser Schluß eine kompliziertere logische Struktur hat, als man früher geglaubt hatte. Die begrifflichen Schwierigkeiten der Quantenphysik rühren daher, daß man die allzu einfache Form der Beziehung zwischen Beobachtung und physikalischer Welt, die für den Makrokosmos besteht, auf den Mikrokosmos zu übertragen versucht hat. Ihre Auflösung kann daher nur erfolgen, wenn man bereit ist, philosophische Schlußweisen zu revidieren.

[1] Für eine ausführliche Begründung der folgenden Gedanken sei auf mein Buch *Philosophische Grundlagen der Quantenmechanik* verwiesen (Deutsche Übersetzung, Verlag Birkhäuser, Basel 1949), das hier als PhGr zitiert wird. Eine allgemeinere Darstellung der philosophischen Ideen, die diesem Buche zugrunde liegen, findet sich in meinem Buch *The Rise of Scientific Philosophy* (University of California Press, Berkeley und Los Angeles 1951).

Im täglichen Leben bereits begegnen wir dem Unterschied zwischen Dingen, die wir beobachten, und Dingen, die wir erschließen. Dieser Schluß ist meistens sehr einfach: wir sagen, daß die Dinge dieselben sind, ob wir sie beobachten oder nicht. Die letztere Behauptung läßt sich natürlich in keiner Weise beweisen. Wenn man nicht hinschaut, kann man nun einmal die Dinge nicht sehen; und darum kann man auch nicht behaupten, man hätte experimentelle Beweise dafür, daß die unbeobachteten Dinge den beobachteten gleichen. Ich will damit nicht sagen, daß es besser wäre anzunehmen, daß die Dinge jedesmal verschwinden, wenn wir wegblicken. Ich will damit nur sagen, daß die Aussage über die Existenz unbeobachteter Objekte gewisse logische Voraussetzungen enthält, die selbst nicht Beobachtungsresultate sein können.

Solche Sachen hat ja auch K a n t schon gesagt; aber ich will nicht in den Fehler verfallen, allgemeine Prinzipien der Realität aus reiner Vernunft deduzieren zu wollen. Wir brauchen keine Metaphysik, wenn wir von physikalischen Objekten sprechen wollen; d. h. wir brauchen keine Prinzipien *als wahr anzunehmen,* wenn wir über die Beobachtungen hinausgehen wollen. Solche Prinzipien haben vielmehr den Charakter von *Definitionen.* Wir sagen einfach, daß die Dinge unverändert weiterbestehen, wenn wir nicht hinblicken. Wir haben damit für unsere Sprache eine *Erweiterungsregel* eingeführt, die uns erlaubt, von beobachteten Dingen zu unbeobachteten überzugehen.

Aber darf man denn das? Natürlich muß man bei solchen Definitionen vorsichtig sein. Wenn mir ein Taschendieb meine Brieftasche stiehlt, während sie sich unbeobachtet in meiner Tasche befindet, kann ich sie nicht wieder hineindefinieren. Die genauere Definition oder Erweiterungsregel lautet: ich will annehmen, daß die *physikalischen Gesetze* für beobachtete und unbeobachtete Dinge die gleichen sind. Dann kann ich schließen, daß mein Haus auch in der Zwischenzeit an seinem Platz steht, wenn ich es morgens gesehen habe und abends wieder vorfinde; und ich kann gleichfalls schließen, daß meine Brieftasche gestohlen worden ist, wenn ich sie erst in meine Tasche gesteckt habe und nachher nicht mehr vorfinde. Manchmal kann man sogar auf diese Weise schließen, daß die Beobachtung stört, wie z. B. wenn man ein Thermometer in ein Wasserbad steckt; dann kann man ausrechnen, welche Temperatur das Wasserbad vor der Beobachtung hatte.

Das scheint alles sehr trivial zu sein; und doch ist es außerordentlich wichtig. Diese Überlegungen zeigen uns, daß, wenn wir über eine an sich existierende physikalische Welt sprechen wollen, die von unserer Beobachtung unabhängig besteht, wir zunächst eine bestimmte Sprachform wählen müssen. Diese Sprachform ist keineswegs durch die Wirklichkeit vorgeschrieben. Wenn es jemand vorzieht, zu sagen, daß die Dinge jedesmal verschwinden, wenn er nicht hinschaut, so hat er sich damit für eine andere Sprachform entschieden; d. h. er hat unsere obige Erweiterungsregel abgelehnt und durch eine andere ersetzt. Er darf nur nicht glauben, daß seine Welt inhaltlich von der unseren verschieden ist. Es gibt für die physikalische Welt eine Klasse von *gleichwertigen Beschreibungen,* die alle gleich wahr sind und sich nur durch die zugrunde liegenden Erweiterungsregeln unterscheiden. Die übliche realistische Sprachform ist nur die einfachste; d. h. sie ist einfacher in dem gleichen Sinn, wie das metrische System einfacher ist als das auf Zoll und Fuß aufgebaute System. Man kann sie das *Normalsystem* nennen. Daß heißt nicht, daß es keine Wahrheit gibt; es heißt nur, daß man wahre Aussagen auf kompliziertere Weise ausdrücken muß. Ein Sprachsystem zusammen mit seiner Erweiterungsregel ist wahr oder falsch; aber wenn man nicht sagt, welche Erweiterungsregel man benutzt hat, ist das System unvollständig, und man kann überhaupt nicht sagen, ob es wahr oder falsch ist.

Aber auch hier wieder müssen wir eine Vorsichtsmaßregel hinzufügen. Es läßt sich gar nicht a priori voraussagen, ob wir mit unserer Erweiterungsregel durchkommen können. In der klassischen Physik haben wir es stets als selbstverständlich angenommen, daß wir die physikalischen Gesetze von beobachteten Dingen auf unbeobachtete übertragen können. Aber ob sich diese Spracherweiterung widerspruchsfrei durchführen läßt, ist eine empirische Frage. Hier kommen wir an den Punkt, wo sich die Quantenphysik von der klassischen unterscheidet.

Man sagt gewöhnlich, daß wir in der Quantenphysik immer nur Koinzidenzen beobachten. Das ist auch richtig; nur fragt es sich, was für Dinge es eigentlich sind, die da koinzidieren. Ich will deshalb lieber den neutralen Namen *Phänomene* benutzen. Wenn man sagt, daß es Teilchen sind, die koinzidieren, geht man bereits über den Rahmen der Phänomene hinaus; man sagt damit nämlich, daß das, was wir streng lokalisiert beobachten, auch vorher streng lokalisiert war. Das heißt, man sagt damit etwas darüber aus, wie das Ding aussieht, wenn es nicht beobachtet wird. Solche unbeobachteten Dinge will ich *Interphänomene* nennen.

Es wäre irrtümlich, zu glauben, daß wir über Interphänomene nichts aussagen können. Wir können das sehr wohl; nur müssen wir Erweiterungsregeln zu unserer Sprache hinzufügen. Eine sehr zweckmäßige Erweiterungsregel ist z. B. die folgende: Der Wert der beobachteten Größe hat schon vor der Messung bestanden. Diese Regel läßt sich widerspruchsfrei durchführen, und es läßt sich zeigen, daß man damit die Korpuskelinterpretation eingeführt hat[2]. Freilich läßt sich dann ebenfalls zeigen, daß die Messung, die zwar die beobachtete Größe nicht gestört hat, dann eine jede kanonisch konjugierte Größe gestört hat. Die nach Heisenberg unvermeidliche Störung durch die Beobachtung ist damit sozusagen auf die konjugierte Größe abgeschoben worden. Aber es ist klar, daß damit der Korpuskelinterpretation ein scharf definierter Sinn zugeordnet wird, und daß man deshalb diese Interpretation nicht ein Bild nennen sollte. Sie ist so gut definiert wie jede Wirklichkeitsbeschreibung in der makroskopischen Physik, z. B. wie die realistische Sprache, in der wir sagen, daß Häuser auch dann existieren, wenn man sie nicht sieht.

Die Welleninterpretation läßt sich gleichfalls scharf definieren. Sie kommt darauf hinaus, daß man sagt, die unbeobachtete Größe besitzt gleichzeitig alle Eigenwerte, deren sie überhaupt fähig ist[3]. In einer solchen Definition liegt nichts Paradoxes.

Aber wenn man nun weitergeht und die so eingeführte Korpuskelinterpretation vollständig durchführen will, kommt man zu eigenartigen Schwierigkeiten. Man wird nämlich gezwungen, anzunehmen, daß es eine kausale Wirkung in die Ferne gibt, die sich ohne Zwischenfeld ausbreitet und den entfernten Ort in der Zeit Null erreicht. Ich meine hier die oft diskutierten Überlegungen, nach denen ein Teilchen an einem Schlitz sich verschieden verhält, je nachdem ein anderer Schlitz offen ist, usw. Ich habe diese Beziehungen als *kausale Anomalien* bezeichnet. Und man kann weiter zeigen, daß für die Welleninterpretation ebenfalls kausale Anomalien auftreten, wenn auch an ganz anderen Stellen. Wenn man geeignete Anordnungen mit Glasplatten benutzt, an denen ein Strahl reflektiert wird, während der andere hindurchgeht, kann man bekanntlich auf diese Weise schließen, daß eine Welle, die gerade am Mond angekommen ist, vernichtet wird, sowie man in einem irdischen Laboratorium eine passende Messung macht.

Man ist geneigt, solche Überlegungen als Unsinn abzulehnen. Aber das heißt das Kind mit dem Bad ausschütten. Denn es steckt eine tiefe physikalische Einsicht in solchen logischen Untersuchungen. Es steckt darin das Resultat, daß, wie man auch die Erweiterungsregeln der Sprache konstruiert, man keine Wirklichkeitsbeschreibung erhält, in der sich das Prinzip der Kausalität in normaler Form durchführen läßt; mit anderen Worten, daß es in der Klasse gleichwertiger Beschreibungen der Quantenphysik kein Normalsystem gibt. Dieses Resultat habe ich als *Prinzip der Anomalie* bezeichnet und an anderer Stelle ganz allgemein aus quantenmechanischen Voraussetzungen bewiesen[4]. Hier liegt der Grund, warum jede erschöpfende Wirklichkeitsbeschreibung der Quantenphysik zu unwillkommenen Konsequenzen führt, und warum der Physiker es oft vorzieht, sich zu weigern, über Interphänomene etwas auszusagen.

Gegen eine solche Weigerung ist auch gar nichts einzuwenden; nur soll man sich über den Grund klar sein. Der Grund ist nicht, daß Aussagen über Interphänomene nicht verifizierbar sind. Auch Aussagen über unbeobachtete Häuser sind unverifizierbar. Sondern der Grund ist, daß, wenn man quantenmechanische Interphänomene nach denselben Prinzipien konstruiert wie unbeobachtete Häuser, man in dem einen Fall zu kausalen Anomalien kommt und in dem anderen nicht. Wenn man in einem Experiment mit zwei Schlitzen für einen Elektronenstrahl ein Interferenzmuster erhalten würde, welches identisch wäre mit der genauen Überlagerung der Muster, die man für jeden Schlitz einzeln erhält, dann würde kein Physiker zögern, Elektronen als ganz gewöhnliche Körperteilchen anzusehen, die sich wie Tennisbälle durch den Raum fortpflanzen — auch wenn es nicht möglich sein sollte, das einzelne Elektron an dem Schlitz ohne Störung zu beobachten. Nur weil wir wissen, daß die Interferenzexperimente ganz andere Resultate zeigen, weigern wir uns, über diese Tennisbälle etwas auszusagen, solange wir sie nicht sehen.

In diesem Zusammenhang möchte ich noch eine weitere Gruppe von kausalen Anomalien erwähnen, deren Bedeutung in einigen neueren Arbeiten hervorgetreten ist. Nach Untersuchungen von Stückelberg und Feynman[5] läßt sich ein Positron als ein Elektron auffassen, das in der Zeit zurückläuft. Hier wird also eine Deutung der Interphänomene durchgeführt, bei der sogar die Zeitrichtung umgekehrt wird; d. h. in der Klasse der gleichwertigen

[2] PhGr, S. 132.
[3] PhGr, S. 144.
[4] PhGr, § 26.
[5] E. C. G. Stückelberg, Helv. physica Acta **14**, 588 [1941]; **15**, 23 [1942]; R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 749 [1949].

Beschreibungen ist die Zeitrichtung nicht mehr eine Invariante. Beobachtungsdaten können uns über die Zulässigkeit einer solchen Deutung nichts lehren; sie sind mit der einen wie mit der anderen Interpretation vereinbar. Und wie in allen derartigen Fällen hat jede der zulässigen Interpretationen neben ihren Nachteilen auch ihre besonderen Vorteile. Wenn man bereit ist, die Umkehr der Zeitrichtung anzunehmen, erkauft man damit den Vorteil, daß das plötzliche Auftauchen und Verschwinden von Elektron-Positron-Paaren eliminiert wird: es ist nur *ein* Elektron da, welches einen Teil seiner Weltlinie in negativer Zeit durchläuft und uns dadurch die Existenz eines Positrons vortäuscht. Hier wird also die *Genidentität*, d. h. die Identität eines Individuums entlang einer Weltlinie, als eine nichtinvariante Eigenschaft angesehen und damit als die Angelegenheit einer Definition, die in verschiedenen gleichwertigen Beschreibungen in verschiedener Weise gegeben wird. Gegen eine solche Deutung ist logisch nichts einzuwenden; im Gegenteil, sie stellt eine außerordentliche Bereicherung unseres quantenmechanischen Wissens dar und zeigt uns, daß das Prinzip der Anomalie sogar gewisse Umkehrungen des Ursache—Wirkungs-Zusammenhangs einschließt.

Mit diesen Überlegungen kommen wir zu dem Ergebnis, daß in der Quantenphysik eine eigenartige Verschiebung des Wirklichkeitsgehalts physikalischer Theorien vorliegt. Wenn wir die Wirklichkeit vollständig beschreiben wollen, genügt es nicht, eine einzige Beschreibung zu konstruieren. Erst mit der ganzen Klasse gleichwertiger Beschreibungen wird die Darstellung der physikalischen Wirklichkeit vollständig. Solange es ein Normalsystem gibt, wie in der klassischen Physik, genügt es, die Beschreibung in der Sprache des Normalsystems zu geben. Aber wenn es kein solches System gibt, enthält die Aussage, daß es keines gibt, selbst einen wesentlichen Zug der physikalischen Realität; und unsere Darstellung wäre unvollständig, wollten wir diesen Sachverhalt unterdrücken. Wir sind daher gezwungen, neben der physikalischen Sprache noch eine *Metasprache* zu benutzen, in der wir über die Klasse gleichwertiger Sprachen sprechen; und erst auf diese Weise können wir indirekt eine gewisse Eigentümlichkeit der physikalischen Welt ausdrücken.

Damit wird nun der Grund offensichtlich, warum wir in der Quantenphysik in Schwierigkeiten kommen, wenn wir über unbeobachtete Objekte sprechen wollen. Jede Aussage über unbeobachtete Objekte enthält implizit eine Aussage über kausale Beziehungen; und für quantenmechanische Objekte sind diese kausalen Beziehungen nicht von der einfachen Form, wie sie für klassische Objekte besteht. Wenn wir sagen, daß Häuser auch dann existieren, wenn man sie nicht sieht, dann haben wir damit etwas über die Kausalität ausgesagt; und wenn wir sagen, daß man sich Elektronen nicht als verkleinerte Tennisbälle vorstellen darf, so meinen wir damit, daß solche Teilchen sich nicht in den Rahmen einer Kausalität einordnen lassen, die das Nahwirkungsprinzip befriedigt. Dies ist die Antwort auf die obige Frage, ob die Materie aus räumlich lokalisierten Teilchen besteht: eine solche Aussage hat für sich allein gar keinen Sinn, sondern nur im Zusammenhang mit Aussagen über die Kausalstruktur; und da wir wissen, daß für quantenmechanische Erscheinungen die Kausalität andere Struktureigenschaften besitzt als für makroskopische Erscheinungen, können wir die Gedanken des klassischen Atomismus nicht auf die Quantenphysik übertragen.

Hier wird nun auch der Grund deutlich, warum es sich empfiehlt, in der Quantenmechanik an Stelle der üblichen zweiwertigen Logik eine dreiwertige Logik zu benutzen. Solche logischen Systeme, in denen das *tertium non datur* aufgegeben wird, sind schon seit ungefähr 30 Jahren bekannt[6]. Aber sie sind zunächst nur als logische Möglichkeiten konstruiert worden, die wie so viele andere mathematische Konstruktionen auf den Augenblick zu warten hatten, wo sich eine physikalische Anwendung für sie fand. Es scheint, daß in der Quantenmechanik zum erstenmal der Fall aufgetreten ist, daß die Physik von einer dreiwertigen Logik Gebrauch machen kann.

In der dreiwertigen Logik gibt es eine Kategorie *unbestimmt*, die zwischen Wahrheit und Falschheit liegt; und diese Kategorie läßt sich für die quantenmechanischen Interphänomene verwenden. Man sagt dann, daß der Wert der Größe vor der Messung unbestimmt ist; und damit läßt man es zugleich unbestimmt, ob es überhaupt einen einzigen definierten Wert gibt, welcher der ungemessenen Größe zugeschrieben werden kann, wenn man ihn auch nicht kennt. Die Frage, ob die Interphänomene aus Teilchen oder aus Wellen bestehen, ist damit gleichfalls als unbestimmt hingestellt. Durch diese Auffassung gelingt es, die kausalen Anomalien aus dem Gebiet der aussagbaren Sätze auszuschließen.

Selbstverständlich kann eine dreiwertige Logik nur dann als zweckmäßig für die Quantenphysik angesehen werden, wenn man sie auf die Interphäno-

[6] Die Literatur ist in PhGr, S. 161—162, angegeben.

mene bezieht. Für die beobachteten Größen, oder Phänomene, braucht man sie nicht, denn über diese lassen sich ja wahr-falsche Aussagen machen, d. h. Aussagen, die als wahr oder falsch entscheidbar sind. Dies ist von mehreren Physikern mißverstanden worden. Zum Beispiel schreibt Bohr: „Der Gebrauch einer dreiwertigen Logik . . . ist nicht geeignet, die Situation klarer zu beschreiben, da alle wohldefinierten experimentellen Tatsachen . . . in gewöhnlicher Sprache ausgedrückt werden müssen, welche die übliche Logik benutzt"[7]. Und Born schreibt: „Die mathematische Theorie, die völlig in der Lage ist, die tatsächlichen Beobachtungen zu erfassen, macht nur von der gewöhnlichen zweiwertigen Logik Gebrauch"[8]. Auch Pauli[9] hat ähnliche Äußerungen gemacht. Diese Bemerkungen über die logische Natur der beobachteten Tatsachen sind zweifellos richtig; aber sie treffen das Problem nicht. In der von mir vorgeschlagenen dreiwertigen Logik wird ja gerade die Beobachtungssprache zweiwertig belassen; die dreiwertige Logik wird nur für Interphänomene benutzt[10]. Hier aber erscheint sie unabweisbar. Denn sowie man über das unmittelbar Beobachtete hinausgehen will, treten sonst kausale Anomalien auf.

Es wird manchmal behauptet, daß man es ja nicht nötig habe, die Interphänomene in die Theorie einzubeziehen. Aber die Vertreter einer solchen Auffassung bleiben die Antwort darauf schuldig, warum man in der klassischen Physik die unbeobachteten Größen in die Theorie einbeziehen kann, während dies für die Quantenmechanik zu Schwierigkeiten führt. Mit andern Worten, die auf beobachtete Größen beschränkte Sprache ist nicht reich genug, um alles zu sagen, was man über die physikalische Welt weiß. Ich halte es darum nicht für richtig, zu sagen, daß man die Interphänomene aus der Theorie ausschließen kann. Zum Beispiel ist Bohrs Komplementaritätsprinzip eine Aussage über unbeobachtete Größen, wenn man es in der Form ausspricht: man kann die beobachteten Erscheinungen als Produkt von Wellen- oder Korpuskelvorgängen ansehen, und es gibt kein Experiment, welches zwischen diesen beiden Auffassungen entscheiden kann. Diese Aussage wird durch Heisenbergs Unbestimmtheitsprinzip gestützt; aber sie geht doch insofern über dieses Prinzip hinaus, das sich ja zunächst nur auf Meßresultate bezieht, als sie behauptet, daß es keinen Sinn hat, der ungemessenen Größe einen bestimmten Wert zuzuschreiben. Damit hat man aber eine metasprachliche Aussage gemacht, in deren Begründung man stillschweigend das Prinzip der Anomalie benutzt hat.

Um dies zu verstehen, denke man an die Einsteinsche Relativitätstheorie, in der man eine bestimmte Gleichzeitigkeitsdefinition benutzt, obwohl man nicht beweisen kann, daß diese Definition in irgendeinem Sinne die „wahre" Gleichzeitigkeit herstellt. Man kann das tun, weil diese Gleichzeitigkeitsdefinition zu vernünftigen Resultaten führt, nämlich zu einer Zeitordnung, in der das Kausalitätsprinzip nicht verletzt wird. Und es läßt sich sogar zeigen, daß das gleiche für eine gewisse Klasse von Gleichzeitigkeitsdefinitionen gilt, so daß die Auswahl einer bestimmten Definition eine willkürliche Konvention darstellt. In der Quantenmechanik weigert man sich dagegen, irgendeine bestimmte Definition für die Werte unbeobachteter Größen einzuführen, weil jede solche Definition zu kausalen Anomalien führt. Diese Behauptung ist selbst ein wichtiges physikalisches Resultat und sollte deshalb ihren Platz in der Objektsprache der Physik haben. Wenn man die dreiwertige Logik benutzt, kann man auch eine derartige Aussage in der Objektsprache formulieren; sie nimmt dann die Form einer logischen Formel an, die sich in den Zeichen der mathematischen Logik ausdrücken läßt und etwa besagt: Wenn eine quantenmechanische Größe einen gewissen Wert hat, oder nicht hat, dann ist der Wert einer kanonisch konjugierten Größe unbestimmt[11]. Wenn man aber die dreiwertige Logik ablehnt, wird man gezwungen, die Formulierung dieses Gedankens in die Metasprache zu verschieben, wodurch die Theorie eine logisch außerordentlich verwickelte Form erhält.

Um ein anderes Beispiel zu haben, denke man an eine Anordnung, in der ein Elektronenstrahl von sehr geringer Intensität auf eine Blende mit zwei parallelen Schlitzen fällt und ein Interferenzmuster auf einem dahintergestellten Schirm hervorbringt. Wir würden dann gern sagen: ein einzelnes Elektron, das den Schirm erreicht, ist entweder durch den einen oder durch den andern Schlitz gegangen. Wenn man dies

[7] N. Bohr, Dialectica **2**, 317 [1948]. Die Stelle ist von mir aus dem Englischen übersetzt worden.

[8] M. Born, Natural Philosophy of Cause and Chance, Oxford 1949, S. 107. Diese Stelle ist ebenfalls von mir übersetzt worden.

[9] W. Pauli, Dialectica **2**, 310 [1948].

[10] Dies gilt allerdings nicht für andere Versuche, die Quantenmechanik in einer mehrwertigen Logik darzustellen. Zum Beispiel bezieht sich die von G. Birkhoff und J. v. Neumann vorgeschlagene mehrwertige Logik der Quantenmechanik (Annals Math. **37**, 823 [1936]) auf Beobachtungsaussagen, und es ist deshalb schwer einzusehen, was mit einer solchen Logik für die Quantenmechanik gewonnen ist.

[11] PhGr. S. 173.

als eine Aussage der zweiwertigen Logik auffaßt, kommt man in kausale Anomalien hinein. Wenn man es aber als eine Aussage der dreiwertigen Logik interpretiert, sind die Anomalien ausgeschaltet[12]. Bohr und Heisenberg würden hier nur die Aussage zulassen: Wenn man an jedem Schlitz einen Beobachter aufgestellt hätte, dann hätte nur einer von beiden etwas beobachtet; freilich wäre dann auf dem Schirm nichts passiert. Es ist schwer einzusehen, warum es nun verboten sein soll, etwas Ähnliches für den Fall auszusagen, daß kein Beobachter an den Schlitzen aufgestellt ist und erst auf dem Schirm eine Beobachtung gemacht wird. Wenn man die dreiwertige Logik benutzt, ist eine derartige Aussage statthaft.

Obwohl die Beobachtungssprache zweiwertig ist, steht sie in einem logischen Zusammenhang mit der allgemeineren dreiwertigen Sprache, die auch die Interphänomene umschließt. In jeder Logik gibt es Aussagen von beschränktem Wahrheitsbereich, die sich aus Elementaraussagen eines allgemeineren Wahrheitsbereiches aufbauen lassen. Zum Beispiel kann man in der zweiwertigen Logik durch geeignete Kombination von Elementaraussagen einwertige Aussagen konstruieren, wie die Tautologien, die nur wahr sein können. Ebenso kann man in der dreiwertigen Logik Ausagen konstruieren, die nur wahr oder falsch sein können und darum zweiwertig sind. Ich habe an anderer Stelle[13] gezeigt, daß gerade diejenigen Aussagen, die wir physikalische Gesetze nennen, in diese Kategorie fallen. Die zweiwertige Sprache der Beobachtungsvoraussage und der Mathematik solcher Aussagen erscheint hier also als eine natürliche Konsequenz in einem allgemeineren logischen System, welches auch unbeobachtete Größen umschließt.

Endlich noch eine Bemerkung über die sogenannte Unentbehrlichkeit der zweiwertigen Logik. Wenn man die Theorie der dreiwertigen Logik durchführt, benutzt man dazu eine Metasprache, die selbst zweiwertig ist. Darin liegt aber kein Zirkelschluß. Vielmehr ist dies ein erlaubtes Verfahren, welches zweckmäßig erscheint, weil wir an den Gebrauch der zweiwertigen Logik nun einmal gewöhnt sind. Dieses Verfahren ist auch gänzlich harmlos, weil man zeigen kann, daß alle logischen Systeme ineinander transformierbar sind. Und es ist ganz gewiß nicht richtig, deshalb die dreiwertige Logik als ein „Spiel mit Symbolen" zu bezeichnen. Der Gebrauch dieser Symbole bringt für den, der sich damit länger beschäftigt, genau soviel Anschaulichkeit und direktes Verstehen mit sich, wie dies von der nicht-euklidischen Geometrie gilt, die ja auch mit der Welt unserer täglichen Umgebung nicht vereinbar ist[14].

Dieser Gedanke führt uns in ein weiteres Problem. Man hat die Frage aufgeworfen, ob die Logik einer Sprache eine Angelegenheit willkürlicher Konvention ist, oder ob sie irgendwie die Struktur der Welt zum Ausdruck bringt, auf die sich die Sprache bezieht. Diese Frage läßt sich nicht mit „ja" oder „nein" beantworten, ehe man ihr eine präzisere Form gegeben hat. Da alle logischen Systeme ineinander transformierbar sind, kann man jede Welt mit jeder Logik beschreiben, und insofern drückt also die Logik keinen Zug der physikalischen Welt aus. Wenn man aber noch weitere Postulate hinzunimmt, wird es anders. Zum Beispiel wenn man verlangt, daß für die Interphänomene keine kausalen Anomalien aussagbar sein sollen, wird man gezwungen, in der Quantenmechanik eine dreiwertige Logik zu benutzen, während das gleiche Postulat für die makroskopische Physik eine zweiwertige Logik erlaubt. Dieses Resultat zeigt, daß die Logik einer Sprache unter gewissen Umständen die Struktur der physikalischen Wirklichkeit widerspiegeln kann; sie wird das immer dann tun, wenn man sie mit gewissen anderen Prinzipien verbindet und von der Sprache verlangt, daß sie dieses System von Prinzipien befriedigt. In diesem Sinne kann man sagen, daß die dreiwertige Logik der quantenmechanischen Sprache diejenige Form verleiht, welche sie zu einem adäquaten Ausdruck der physikalischen Wirklichkeit macht.

Ich möchte diese kurze Darstellung der quantenmechanischen Problemlage mit einer persönlichen Bemerkung beschließen. Seit vielen Jahren ist dies das erstemal, daß ich meine Gedanken zur Philosophie der Physik wieder in einer deutschen Zeitschrift darlege. Es ist mir eine besondere Freude, dies im Rahmen einer Festschrift für meinen verehrten Freund Erich Regener zu tun. Herr Regener war einer der ersten, die meinen Arbeiten zur Philosophie der Physik ein warmes Interesse entgegengebracht haben; und ich bin ihm zu großem Dank verpflichtet für die mannigfache Förderung meiner Arbeiten zu einer Zeit, als die wissenschaftliche Philosophie noch um ihre Existenzberechtigung zu kämpfen hatte. In Bewunderung seiner Leistungen für die Physik und in Dankbarkeit für sein Eintreten für eine Philosophie, die in enger Zusammenarbeit mit der Physik fortschreitet, möchte ich deshalb Herrn Regener meine herzlichsten Wünsche zu seinem 70. Geburtstag aussprechen.

[12] PhGr, S. 177—178.
[13] PhGr, S. 174.
[14] Damit ist eine Frage beantwortet, die Born erwähnt hat[8], S. 108.

Die Maxima der Auslösekurve der kosmischen Ultrastrahlschauer

Von H. THURN* und W. BOTHE

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

(Z. Naturforschg. **6 a**, 576—591 [1951]; eingegangen am 30. Juni 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

In Fortsetzung der Versuche von Schmeiser und Bothe[3—5] werden die Schauer des 2. und 3. Maximums der Schauerauslösekurve von Blei mit einer neuen Koinzidenz- und Antikoinzidenz-Anordnung genauer untersucht. Ergebnisse: Die Schauer entstehen nicht unmittelbar, sondern stufen- oder kaskadenartig aus einer Primärstrahlung, können jedoch keine Elektron-Photon-Kaskaden sein, weil sie hierfür zu eng und zu durchdringend sind; ihre Absorptionslänge in Blei beträgt rd. 100 g/cm². Ihre maximale Häufigkeit unter Blei ist höchstens um eine Größenordnung geringer als die der μ-Mesonen. Die Schauer des 2. Maximums werden durch geladene Teilchen, vermutlich μ-Mesonen, erzeugt und bestehen wahrscheinlich aus einem geladenen Teilchen (etwa dem auslösenden Meson) und einer Anzahl neutraler Teilchen von vorläufig unbekannter Art. Die Schauer des 3. Maximums werden durch eine neutrale Strahlung (möglicherweise neutrale μ-Mesonen) erzeugt und enthalten wahrscheinlich zwei geladene (vermutlich Mesonen) und vielleicht noch eine Anzahl neutraler Teilchen. Die Lage des 3. Maximums hängt von dem auf Meeresniveau *reduzierten* Luftdruck in der Weise ab, daß eine Luftdruckzunahme von 1 cm Hg das 3. Maximum um 1,6 cm Pb nach kleineren Dicken verschiebt. Mit anderen atmosphärischen Faktoren, auch solchen der oberen Atmosphäre, scheint ein Zusammenhang nur so weit zu bestehen, wie diese mit dem reduzierten Luftdruck zusammenhängen. Filter, die sich einige Meter über dem Schauerstrahler befinden, haben dagegen keinen Einfluß auf die Lage des 3. Maximums. Eine sichere Deutung hierfür kann noch nicht gegeben werden.

1. Ziel der Untersuchung

Schaltet man zwei oder mehr nebeneinander liegende Zählrohre in Koinzidenz und bringt darüber eine Materieschicht an, so können die in der Schicht entstehenden Ultrastrahlschauer als Koinzidenzen nachgewiesen werden. Trägt man die Häufigkeit dieser Koinzidenzen als Funktion der Schichtdicke des Schauerstrahlers auf, so erhält man die „Auslösekurve" oder „Rossi-Kurve". Rossi fand, daß diese Kurve, z. B. mit Blei als Schauerstrahler, ein Maximum bei einer Bleidicke von 17—35 g/cm² hat, je nach den geometrischen Verhältnissen. Dieses Maximum hat seine vollständige Deutung gefunden in den aus Elektronen und Photonen bestehenden „Kaskadenschauern".

Im Jahre 1934 fanden Ackemann[1] und Hummel[2], daß die Auslösekurve bei größeren Bleidicken (rd. 180 g/cm²) ein zweites Maximum hat. Dieses wurde 1937—39 eingehender untersucht von Schmeiser und Bothe[3—5], die dabei, auf Grund der damaligen Kenntnisse über die kosmische Ultrastrahlung, zu folgenden Schlüssen kamen. 1. Die für das 2. Maximum verantwortlichen Schauer bestehen nur aus wenigen ionisierenden Teilchen. 2. Die Schauerteilchen sind nicht Elektronen, sondern wahrscheinlich Mesonen. 3. Die Divergenzwinkel dieser Schauer sind klein, nämlich höchstens 10—15°. 4. Die diese Schauer auslösende Strahlung ist überwiegend eine ionisierende und gehört zur harten Komponente der kosmischen Strahlung. 5. Der Wirkungsquerschnitt für die Schauererzeugung ist etwa proportional der Ordnungszahl Z des Schauerstrahlers (während für die Schauer des 1. Maximums ungefähre Proportionalität mit Z^2 gilt).

Die Existenz des 2. Maximums wurde noch von anderen Seiten bestätigt[6 16.16a], während eine Anzahl

* Diss. Heidelberg.

[1] M. Ackemann, Naturwiss. **22**, 169 [1934].

[2] J. N. Hummel, Naturwiss. **22**, 170 [1934].

[3] K. Schmeiser u. W. Bothe, Ann. Physik **32**, 161 [1938].

[4] K. Schmeiser, Z. Physik **112**, 501 [1939].

[5] K. Schmeiser, Z. Physik **110**, 443 [1938].

[6] A. Drigo, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **5**, 88 [1934] und **6**, 529 [1935].

[7] H. Maas, Ann. Physik **27**, 507 [1936].

[8] J. A. Priebsch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **145**, 101 [1936].

weiterer Autoren[17–25] das 2. Maximum nicht finden konnten und für die positiven Ergebnisse der ersteren Autoren teilweise recht triviale Deutungen zu geben versuchten.

1936 wurde von Priebsch[8] noch ein 3. Maximum der Auslösekurve von Blei bei rd. 300 g/cm² beobachtet. Die Existenz des 3. Maximums wurde bestätigt von Clay und Mitarbeitern[12,15] sowie von Fenyves und Haiman[26]. Im einzelnen traten aber auch hier Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Autoren auf. Genaueres über Entstehung und Eigenschaften der Schauer des 3. Maximums war bisher nicht bekannt.

Der Nachweis der Schauer des 2. und 3. Maximums ist im Prinzip auch ohne Koinzidenzen möglich, indem man mit einem einzigen Zählrohr die Absorptionskurve der Ultrastrahlung aufnimmt. Da die Treffwahrscheinlichkeit für einen Schauer größer ist als für ein Einzelteilchen, treten in der Absorptionskurve mehr oder weniger deutliche Buckel an den Stellen des 2. und 3. Maximums auf[7,12,26,27].

Während das 1. Maximum keine wesentlichen Probleme mehr zu bieten scheint, sind die Prozesse, die zum 2. und 3. Maximum führen, noch völlig unbekannt. Deshalb, und in Anbetracht der teilweise widersprechenden Ergebnisse anderer Autoren, wurden die durch den Krieg unterbrochenen Koinzidenzuntersuchungen[3–5] mit erheblich verbesserter Apparatur wieder aufgenommen und auf das 3. Maximum ausgedehnt. Der wesentliche Fortschritt besteht darin, daß die Ergiebigkeit der Anordnung, also die Häufigkeit der beobachteten Ereignisse, um mehr als eine Größenordnung gesteigert werden konnte. Dies brachte nicht nur eine viel höhere Meßgenauigkeit mit sich, sondern auch noch den Vorteil größerer Beweglichkeit, so daß der Einfluß rasch veränderlicher äußerer Faktoren, z. B. des Luftdruckes, sicherer erfaßt werden konnte.

Im folgenden wird nur über reine Zählrohrmessungen berichtet. Ergänzende Untersuchungen nach anderen Methoden sind noch nicht abgeschlossen.

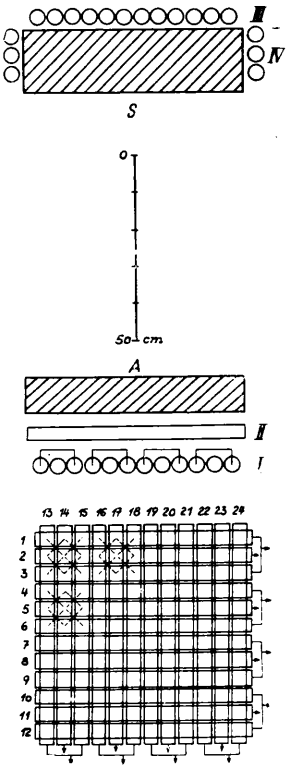


Abb. 1. Allgemeine Versuchsanordnung.

2. Allgemeine Versuchsanordnung (Abb. 1)

Ein verstrebtes Holzgestell aus vier Pfosten von 11×11 cm und zwei Querbalken von 11×15 cm trug auf vier U-Eisenschienen (4×4×4×0,5 cm) den Schauerstrahler S

[9] J. Clay, A. van Gemert u. J. T. Wiersma, Physica **3**, 627 [1936].
[10] R. H. Woodward, Physic. Rev. **49**, 711 [1936].
[11] H. de Vos, Nature [London] **145**, 387 [1940].
[12] J. Clay, A. Venema u. K. H. Jonker, Physica **7**, 673 [1940].
[13] L. Broussard u. A. Graver, Physic. Rev. **60**, 413 [1941].
[14] M. Conversi, Physic. Rev. **70**, 749 [1950].
[15] J. Clay u. W. L. Scheen, Physica **14**, 489 [1948].
[16] J. Clay u. G. Klein, Physica **16**, 278 [1950].
[16a] P. K. Sen Chaudhury, Physic. Rev. **81**, 274 [1951].
[17] A. Schwegler, Z. Physik **101**, 93 [1936].
[18] W. M. Nielsen, J. E. Morgan u. K. Z. Morgan, Rev. mod. Physics **11**, 287 [1939].
[19] P. Auger, R. Maze, P. Ehrenfest u. A. Freon, J. Physique Radium **10**, 1 [1939].
[20] W. M. Nielsen, J. E. Morgan u. K. Z. Morgan, Physic. Rev. **65**, 995 [1939].
[21] J. Clay, Rev. mod. Physics **11**, 281 [1939].
[22] G. O. Altmann, H. N. Walker u. V. F. Heß, Physic. Rev. **58**, 1011 [1940].
[23] E. P. George, J. Janossy u. M. McCaig, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **180**, 219 [1942].
[24] M. Forro u. Z. Ozorai, Naturwiss. **31**, 140 [1943].
[25] Z. Ozorai, Z. Physik **122**, 413 [1944].
[26] E. Fenyves u. O. Haiman, Nature [London] **165**, 244 [1950].
[27] Dies gilt natürlich nicht mehr, wenn der Öffnungswinkel des Nachweisinstrumentes groß gegen den Öffnungswinkel der Schauer ist. Daher konnten R. G. Heyland u. W. E. Duncanson, Nature [London] **167**, 895 [1951], mit breiten Lagen parallelgeschalteter Zählrohre keine Buckel in der Absorptionskurve finden.

Lage I Lage II	1 + 3 | 2 13 + 15 | 14	1 + 3 | 2 13 + 17 | 15	1 + 5 | 3 13 + 17 | 15	1 + 5 | 3 13 + 21 | 17	1 + 9 | 5 13 + 21 | 17
Mittl. Winkel	3,°4	5,°3	6,°8	10,°7	12,°7

Tab. 1. Zählrohrgruppierungen.

aus Blei mit einer Fläche von 60×60 cm und variabler Dicke. Unter dem Schauerstrahler waren zwei gekreuzte Zählrohrlagen von je 12 Zählrohren angebracht. Lage I hatte 100 cm, Lage II 93 cm Abstand von der Unterseite des Schauerstrahlers. Die Messingzählrohre hatten 4 cm Innendurchmesser, 0,1 cm Wandstärke und 57 oder 60 cm Länge, die Füllung war 30 Torr Argon + 20 Torr Alkoholdampf. Der Achsenabstand benachbarter Zählrohre war 4,5 cm. Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählröhre wurde in der üblichen Weise zu 98,3% bestimmt. Zwischen je zwei Zählrohren waren geerdete Abschirmbleche angebracht, um gegenseitige Influenzierung zu verhindern.

Das Meßprinzip sei an dem in Abb. 1 gezeichneten Fall erläutert. Im allgemeinen wurden Zweistrahl-Koinzidenzen gemessen (Messung von Dreistrahl-Koinzidenzen s. Ziff. 12), und zwar in Form von Vierfach-Koinzidenzen zwischen je zwei Zählrohren der Lagen I und II. Die Bedingung für das Zustandekommen einer solchen Vierfachkoinzidenz ist offenbar, daß von den vier Flächenquadraten, die den oberen und unteren beiden Zählrohren gemeinsam sind, zwei diagonal gelegene gleichzeitig getroffen werden. Um nun die gesamte Zählfläche möglichst vollständig und mit möglichst geringem Aufwand an Verstärkern auszunutzen, wurden jeweils von drei äquidistanten Zählrohren einer Lage die beiden äußeren parallel und das mittlere damit in Koinzidenz geschaltet. Abb. 1 illustriert den übersichtlichsten Fall, bei dem die drei Zählrohre einer solchen Gruppe unmittelbar benachbart sind. Durch gestrichelte Linien sind die Quadratkombinationen angedeutet, die bei dieser Schaltung zur Wirkung kommen. Eine Koinzidenz zwischen einer solchen Quadratkombination zeigt einen Schauer von mindestens zwei Strahlen an, dessen Öffnungswinkel durch den Abstand der beiden Auftreffstellen voneinander und vom Schauerstrahler bestimmt ist. Man sieht, daß der Winkelbereich der so erfaßten Schauer nach oben eng begrenzt ist, im Gegensatz zu den älteren Anordnungen, die nur eine Lage von parallelen Zählrohren benutzten. Dies bedeutet einen grundsätzlichen Vorteil dieses Prinzips der gekreuzten Zählrohre, das in einfacherer Form schon von Clay und Mitarbeitern angewandt wurde.

Schauer mit größerem Öffnungswinkel werden in entsprechender Weise erfaßt, indem man je drei weiter voneinander entfernte Zählrohre zu einer Gruppe zusammenfaßt, so daß die einzelnen Gruppen sich überlappen. Dies wird durch einfaches Umschalten erreicht. Die im folgenden benutzten Gruppierungen sind in Tab. 1 in leicht verständlicher Weise zusammengefaßt. Die Numerierung der Zählrohre ist wie in Abb. 1; von je vier Gruppen einer Zählrohrlage ist nur die erste angegeben. Tab. 1 enthält weiter die entsprechenden mittleren Divergenzwinkel. Die Gesamtbreite der Winkelverteilung beträgt in allen Fällen rd. 7°. Jedoch hat die geometrische Treffwahrscheinlichkeit für Zweistrahlschauer als Funktion des Schauerwinkels eine scharfe Spitze nahe dem mittleren, durch die Quadratlagen bestimmten Winkel. Die Gesamtzahl der Quadratkombinationen ist für alle fünf Winkel dieselbe, nämlich 128. Ebenso sind die totale wirksame Fläche F für den einen der beiden Schauerstrahlen und der mittlere wirksame Raumwinkel Ω für den anderen Strahl für alle Gruppierungen dieselben. Daher sind die Messungen für die verschiedenen Divergenzwinkel unmittelbar vergleichbar. Man findet

$$F = 12^2 \cdot 4^2 = 2304\ \mathrm{cm}^2,$$

$$\Omega = \frac{16}{9} \frac{4^2}{100 \cdot 93} = 3{,}06 \cdot 10^{-3}.$$

Der Faktor 16/9 in Ω ist die mittlere Zahl der Quadrate, mit denen ein Quadrat kombinieren kann.

Für die Untersuchung der schauerauslösenden Strahlung wurde noch eine weitere Zählrohrlage III über oder im Innern des Schauerstrahlers angebracht. Diese konnte in verschiedener Weise in Koinzidenz oder Antikoinzidenz zu den Lagen I + II geschaltet werden; hierüber s. Ziff. 7. Schließlich wurden gelegentlich noch Antikoinzidenzzählrohre IV (Abb. 1) angebracht, um seitlich in den Schauerstrahler eintretende ionisierende Teilchen unwirksam zu machen (Ziff. 5).

Die Apparatur war erst im Kellergeschoß (rd. 110 m ü. M.), dann im Dachgeschoß des Universitätsinstitutes aufgestellt, beide Male so, daß der Schauerstrahler sich 1 m unter der untersten Decke befand. Im Kellergeschoß betrug die Gesamtdicke der darüberliegenden Decken 290 g/cm², im Dachgeschoß nur 30 g/cm².

3. Die Verstärkerschaltungen

Abb. 2 zeigt das Blockschema der Schaltung. Von dem unteren Teil des Schemas mit der Zählrohrlage III sei zunächst abgesehen. Die positive Zählspannung lag an den Zählrohrdrähten. Die Zählrohrimpulse wurden zunächst durch einen Multivibrator nach dem von Maier-Leibnitz[28] angegebenen Prinzip in negative Rechteckimpulse von konstanter Höhe und Breite umgeformt. Zur Aussonderung der Vierfach-

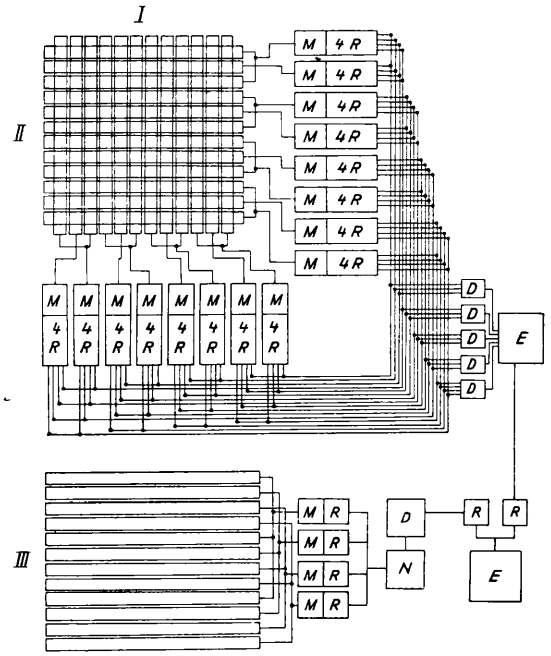


Abb. 2. Blockschema der Verstärkerschaltungen. M = Multivibrator, R = Rossi-Röhre, D = Diskriminator, N = Nachverstärker, E = Endmultivibrator mit Zählwerk.

Koinzidenzen wurde die von Rossi angegebene Schaltung benutzt. Die Rechteckimpulse jedes Eingangs-Multivibrators wurden einer von vier „Rossi-Röhren" zugeführt, die gemeinsamen Anodenwiderstand hatten. Nur wenn alle vier Rossi-Röhren gleichzeitig gesperrt wurden, erfolgte am Ausgang ein kräftiger Impuls. Um alle gewünschten Koinzidenzmöglichkeiten zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren. Jeder der 16 Eingangs-Multivibratoren war anodenseitig an die Gitter von vier Rossi-Röhren angekoppelt, von denen jedoch nur eine einen Anodenwiderstand hatte, die übrigen drei hatten ihre Anodenwiderstände in je einem der damit in Vierfach-Koinzidenz geschalteten Verstärker.

[28] H. Maier-Leibnitz, Rev. Sci. Instruments **19**, 500 [1948].

Eine Gruppe von vier Rossi-Röhren liefert unvermeidlich auch schon bei einer Dreifach-Koinzidenz Impulse, die zwar viel schwächer sind als die Vierfach-Impulse, aber doch ausgeschieden werden müssen. Hierzu dienen Diskriminatorstufen. Es erwies sich als zweckmäßig, nicht alle 16 Koinzidenzimpulse über einen und denselben Diskriminator zu leiten, sondern sie auf 5 Diskriminatorröhren zu verteilen, damit die Schaltung sicher arbeitet und nicht ein Teil der Koinzidenzimpulse unterschlagen wird. Die aus den Diskriminatoren kommenden Impulse wurden einem gemeinsamen Endmultivibrator zugeführt, der über eine weitere Pentode ein Zählwerk betätigte.

Zur Kontrolle dieser komplizierten Anordnung wurde ein Prüfsystem ausgearbeitet, das ein Versagen eines Verstärkerteiles oder eines Zählrohres sofort erkennen ließ. Die Zählrohre wurden übrigens regelmäßig nach höchstens 10^8 Zählstößen (bei 1600/min) durch neue ersetzt. Die ganze Anordnung erwies sich so als sehr betriebssicher, obwohl sie rd. 110, später bei Mitbenutzung der Zählrohre III und IV sogar 150 Röhren enthielt.

Das Auflösungsvermögen der Koinzidenzschaltung wurde in bekannter Weise aus den Zufallskoinzidenzen zwischen zwei weit entfernten Zählrohren bestimmt. Die Auflösezeit war hauptsächlich durch die Zeitkonstante der Rossi-Stufe bestimmt. Betrug diese $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec, so war die Auflösezeit $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ sec, und dies erwies sich gerade als lang genug, daß keine wirklichen Koinzidenzen der Messung entgingen. Zur Sicherheit wurde mit einer Auflösezeit von $5 \cdot 10^{-6}$ sec gearbeitet. Diese Zeit war immer noch kurz genug, so daß bei den Hauptmessungen die Zufallskoinzidenzen aller Art vernachlässigt werden konnten.

4. Vorversuche

Die ersten Versuche galten der Frage, ob das 2. Maximum überhaupt existiert. Bei den Versuchen von Schmeiser und Bothe[3] war der Schauerstrahler nicht quaderförmig, sondern nach oben hin stufenförmig verbreitert. Es ist behauptet worden[23], daß durch diese Stufe das 2. Maximum vorgetäuscht wurde, obwohl dieser Einwand schon von Schmeiser und Bothe selbst widerlegt worden ist. Bei allen hier beschriebenen Versuchen wurde der Schauerstrahler stufenfrei mit senkrechten Seitenwänden aufgeschichtet. Schon die ersten kurzen Meßreihen zeigten einwandfrei das 2. Maximum in der erwarteten Höhe.

Von anderer Seite ist vermutet worden, daß das 2. Maximum einen Störeffekt darstellt, der durch das Holzgestell der Anordnung in irgendeiner Weise ver-

ursacht wird. Dies wurde in der Weise geprüft, daß von den Zählrohren in I und II nur eine „Sechsergruppe" (3 unten, 3 oben) angeschaltet wurde. Dann hätte eine Gruppe neben einem der Holzpfosten das 2. Maximum deutlicher zeigen müssen als eine Gruppe in der Mitte. Das Umgekehrte war der Fall. Die Rand- und Eckgruppen ergaben sogar ein etwas flacheres 2. Maximum; dies mag seinen Grund teils darin haben, daß die vertikale Schauerrichtung bevorzugt ist, teils darin, daß infolge des teilweise schrägen Strahlenganges im Schauerstrahler das Maximum verschmiert wird. Wurden neben die angeschalteten Gruppen beiderseits dicke Holzbalken gelegt, so erhöhte sich nur der Untergrund um einen *konstanten* Betrag (durch Kaskadenschauer aus den Balken), die Form der Auslösekurve und die Höhe des 2. Maximums blieben ungeändert.

Hiermit dürfte erneut sichergestellt sein, daß das 2. Maximum durch Schauer aus dem Bleistrahler hervorgerufen wird. Erst recht lassen die jetzt zu beschreibenden Hauptversuche keinen Zweifel hierüber.

5. Die Auslösekurve bei verschiedenen Schauerwinkeln im Keller[29]

Mit allen 24 Zählrohren in den in Tab. 1 angegebenen Gruppierungen wurden im Kellergeschoß die 5 Kurven der Abb. 3a erhalten (die entsprechenden Kurven für das Dachgeschoß, Abb. 3b, werden in Ziff. 9 und 10 behandelt). Die zugehörigen mittleren Schauerwinkel sind angeschrieben. Es treten 3 deutliche Maxima auf.

Das 1. Maximum rührt von den Elektronenschauern her, die über dem Meeresniveau noch überwiegend zur weichen Komponente der kosmischen Strahlung gehören. Infolge der Vorfilterung durch die Institutsdecken ist daher das 1. Maximum im Keller relativ niedrig.

Das 2. Maximum liegt hier durchgängig bei 15 cm Pb, während Schmeiser und Bothe[3] es bei rd. 17 cm Pb fanden. Der Unterschied beruht nicht ganz auf Meßfehlern, er rührt im wesentlichen daher, daß bei unseren Messungen schon die Zimmerdecke zum Teil als Schauerstrahler mitwirkte. Schaltet man die Deckenschauer aus, so rückt das 2. Maximum um rd. 1 cm Pb nach rechts (vgl. Ziff. 7). Die Lage des 2. Max. erwies sich zeitlich als völlig konstant, insbesondere unabhängig von meteorologischen Faktoren. Für

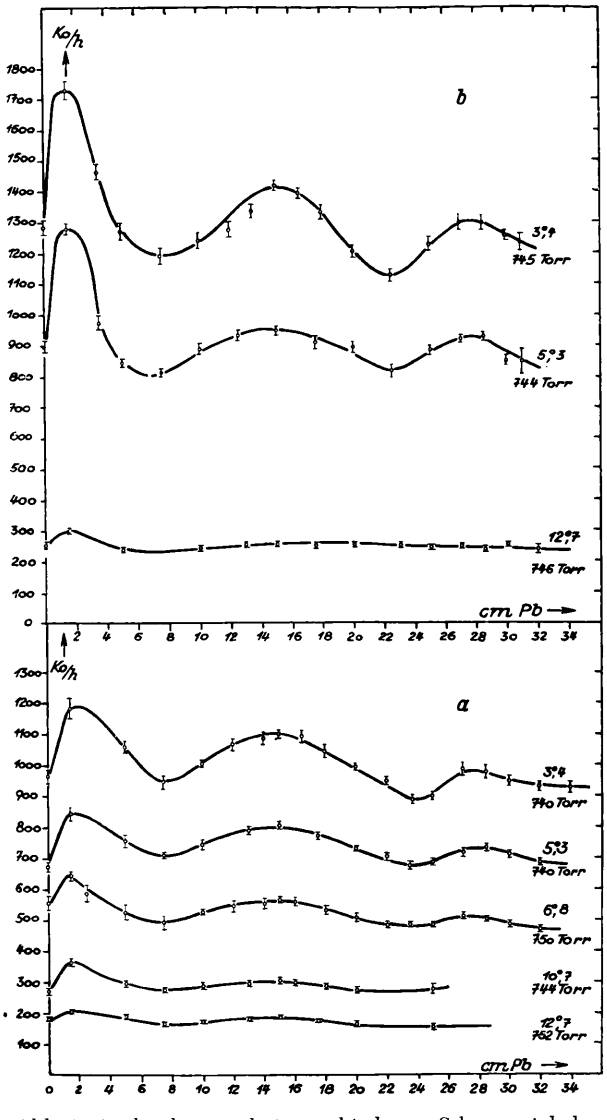


Abb. 3. Auslösekurven bei verschiedenen Schauerwinkeln. a im Kellergeschoß, b im Dachgeschoß.

den Schauerwinkel 3°6 beträgt die Höhe des 2. Max. über dem vorhergehenden Minimum gerade das 16-fache derjenigen, die mit einer einzigen Sechsergruppe (Ziff. 4) beobachtet wurde. Dies zeigt schon, daß die 16 Sechsergruppen unabhängig arbeiten, d. h. daß die Schauer so eng und/oder so strahlenarm sind, daß sie jeweils nur eine Sechsergruppe betätigen; andernfalls müßte das 2. Maximum jetzt niedriger sein. Mit wachsendem Schauerwinkel nimmt nach Abb. 3 die Höhe des 2. Maximums wesentlich rascher ab als die des 1. Maximums, die Schauer sind also wesentlich enger als die Elektronenschauer, wie ebenfalls schon früher[3] festgestellt.

[29] Über die Ergebnisse von Ziff. 5—8 wurde schon kurz berichtet[30].

[30] W. Bothe u. H. Thurn, Physic. Rev. **79**, 544 [1950].

Das 3. Maximum ist meist niedriger als das 2. und nimmt mit wachsendem Winkel eher noch rascher ab als dieses. Auch hier handelt es sich also um „enge Schauer". Die Lage des 3. Maximums hängt, im Gegensatz zum 2. Maximum, stark vom Barometerstand ab, wie schon Abb. 3 erkennen läßt. Dieser Barometereffekt wird in Ziff. 8 noch ausführlicher behandelt.

Einige Messungen wurden noch in der Weise gemacht, daß an den Seitenflächen des Schauerstrahlers die Antikoinzidenzzähler IV angebracht wurden (Abb. 1). Dies änderte praktisch nichts an dem Kurvenverlauf, nur der Untergrund wurde schwächer. Dies zeigt, daß die in die Seitenflächen eintretenden ionisierenden Strahlen nicht zur Erklärung des 2. und 3. Maximums herangezogen werden können.

6. Winkelverteilung und Häufigkeit der engen Schauer im Keller

Der ziemlich hohe Nulleffekt und der allgemeine Untergrund rühren teils von Seitenschauern her, die durch den Schauerstrahler nicht beeinflußt werden, teils von Deckenschauern, die durch den Schauerstrahler in schwer zu übersehender Weise verändert werden. Daher ist eine exakte Zerlegung der Kurven Abb. 3 in ihre 4—5 Komponenten nicht möglich. Um wenigstens ein grobes Maß für die Häufigkeit der engen Schauer zu gewinnen, wurde für jeden Winkel die Höhe des 2. und 3. Max. über dem vorausgehenden Minimum abgelesen. Diese Höhen, in Koinz./h, sind in Abb. 4 a und c aufgetragen; sie stellen offenbar nur eine untere Grenze für die Häufigkeit der tatsächlich beobachteten Schauer dar. Die Winkelabhängigkeit kann, wie man sieht, in grober Näherung durch Exponentialfunktionen dargestellt werden. Die Bedeutung dieser Funktionen ist offenbar folgende. Ist ϑ der Öffnungswinkel, φ das Azimut eines Zweistrahlschauers, $N(\vartheta)\,\mathrm{d}\Omega = N(\vartheta)\,\mathrm{d}\cos\vartheta \cdot \mathrm{d}\varphi$ die relative Häufigkeit der Schauer, bei denen der eine Strahl in das Raumwinkelelement $\mathrm{d}\Omega$ relativ zum anderen fällt, so wird $N(\vartheta)$, die „Schauerhäufigkeit pro Raumwinkeleinheit", durch die Kurven a und c der Abb. 4 wiedergegeben.

Diese Kurven stellen aber noch nicht ganz die Winkelverteilung der engen Schauer selbst dar. Wie früher[3] gezeigt, sind die aus dem Schauerstrahler kommenden engen Schauer im allgemeinen von weicheren Tertiärstrahlen, vermutlich Stoßelektronen, begleitet, die eine breitere Winkelverteilung haben und daher eine zu große Winkeldivergenz vortäuschen. Diese Tertiärelektronen können praktisch ausgeschaltet werden, indem man die Zählrohre mit einem 1 cm Pb-Absorber bedeckt[31]. Solche Messungen wurden für die beiden Winkel $\vartheta = 5{,}^\circ3$ und $12{,}^\circ7$ durchgeführt (Abb. 5). Bei so großen Zählerabständen können auch Stoßelektronen aus dem *Absorber* keine zu-

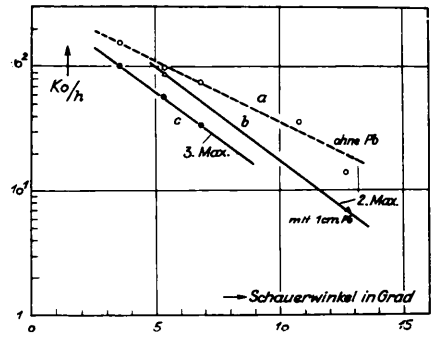


Abb. 4. Winkelverteilung der Schauer des 2. und 3. Max.

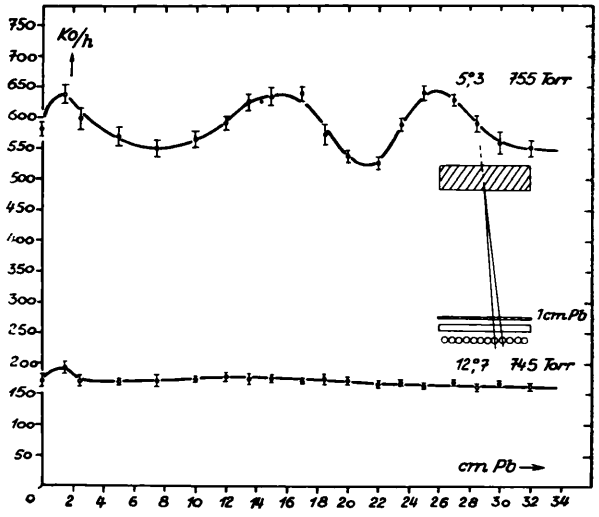


Abb. 5. Auslösekurven mit 1 cm Bleifilter über den unteren Zählrohren.

sätzlichen Koinzidenzen hervorrufen[32]. Bei $5{,}^\circ3$ war das 1. Maximum wesentlich niedriger (Absorption der Elektronenschauer), das 2. Maximum etwa ebenso hoch und das 3. Maximum höher als in der entsprechenden Kurve von Abb. 4; letzteres braucht nicht mit dem Absorber zusammenzuhängen, da die Höhe des 3. Maximums auch sonst anscheinend unsystematische

[31] W. E. Hazen, Physic. Rev. **64**, 7 [1943].
[32] W. W. Brown, A. S. McKay u. E. D. Palmatier, Physic. Rev. **76**, 506 [1949].

Schwankungen zeigte. In der Kurve für 12,7 war das 2. Maximum fast ganz, das 3. vollständig verschwunden. Die wahre Verteilung der Schauerwinkel wird daher etwa durch die ausgezogenen Geraden b und c der Abb. 4 wiedergegeben. Diese ergeben

$$N(\vartheta) = N_0 e^{-\vartheta/\vartheta_0}; \quad \vartheta_0 \approx 3^0;$$

$N_0 = 500/\text{h}$ für das 2. Max.;

$N_0 = 350/\text{h}$ für das 3. Max.

Es sei nun $n(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta$ die gesuchte Zahl der Zweistrahlschauer pro cm² und Stunde, deren Öffnungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ liegt. Dann ist die beobachtete Zahl pro Stunde offenbar

$$N(\vartheta) = n(\vartheta)\, F\, \Omega / (2\pi\vartheta),$$

wo $F = 2304$ cm² die gesamte gemeinsame Zählfläche der Lagen I und II und $\Omega = 3{,}06 \cdot 10^{-3}$ der gesamte mittlere Raumwinkel ist, der dem einen Schauerstrahl zur Verfügung steht, wenn der andere ein bestimmtes empfindliches Quadrat trifft (Ziff. 2). Damit wird

$$n(\vartheta) = \frac{2\pi\vartheta\, N(\vartheta)}{F\,\Omega} = \frac{2\pi N_0}{F\,\Omega}\,\vartheta\, e^{-\vartheta/\vartheta_0} \qquad (1)$$

und die Gesamthäufigkeit

$$n_s = \int n\,\mathrm{d}\vartheta = \frac{2\pi N_0 \vartheta_0^2}{F\,\Omega}. \qquad (2)$$

Mit den obigen experimentellen Werten von N_0 und ϑ_0 wird für die Schauer des 2. Max. $n_s = 1{,}2/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. Statt der Exponentialfunktion kann man auch fast ebenso gut eine Gauß-Funktion an die Beobachtungen anpassen. Die entsprechende Rechnung ergibt dann praktisch denselben Wert n_s.

Dennoch ist diese Berechnung recht unsicher, u. a. deshalb, weil dabei vorausgesetzt ist: $\Omega \ll \vartheta^2$, was nicht annähernd zutrifft. Deshalb wurde noch eine unabhängige Bestimmung von n_s durch einen „Monte Carlo"-Versuch vorgenommen: eine große Zahl von Metalldrähten, deren Längen nach dem Gesetz (1) verteilt waren, wurde wiederholt ungeordnet auf eine Nachzeichnung der gekreuzten Zählrohrlagen geworfen und die Zahl der „Koinzidenzen" zwischen den Drahtenden festgestellt, und zwar für die verschiedenen Zählrohranordnungen der Tab. 1. Man erhielt die Kurve b der Abb. 4 mit den richtigen Ordinaten, wenn insgesamt 4000 Drähte geworfen wurden, d. h. 4000 Schauer/h trafen die Zählrohrlage, oder $n_s = 1{,}4/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. Diese n_s sind, wie oben bemerkt, Minimalwerte. Man kann rechnen mit rd. 2 Schauern /cm² · h im 2. Maximum im Kellergeschoß. Die Schauer des 3. Maximums sind durchschnittlich etwas weniger häufig.

Diese Berechnung setzt voraus, daß 1. die Schauer nicht mehr als zwei Strahlen enthalten, und daß 2. die Zählrohre auf jeden durchgehenden Schauerstrahl ansprechen. Andernfalls kann das Ergebnis leicht nachträglich umgedeutet werden. Die beiden erwähnten Punkte werden w. u. noch eingehender geprüft (Ziff. 12 und 13).

7. Die schauerauslösenden Strahlungen

Um etwas über die Natur der einfallenden Strahlungen zu erfahren, die im Blei die Schauer des 1., 2. und 3. Maximums hervorrufen, wurde die Anordnung ergänzt durch die Zählrohrlage III über dem Schauerstrahler (Abb. 1). Diese bestand ebenfalls aus 12 Zählrohren derselben Art und Größe wie in den Lagen I und II. Von diesen wurden je drei in einem Abstande von je 18 cm parallelgeschaltet und an einen Multivibrator gekoppelt, wie im unteren Teil des Blockschemas Abb. 2 dargestellt. Diese 4 Dreiergruppen konnten nun durch entsprechende Einstellung der Diskriminatoren in verschiedener Weise mit den Vierfach-Koinzidenzen der Lagen I + II in Koinzidenz, und außerdem auch in Antikoinzidenz geschaltet werden. Dabei wurden die Zeitkonstanten der Zählrohre III etwas größer als bei I + II gewählt, damit möglichst keine Koinzidenzen oder Antikoinzidenzen verlorengingen. Es wurden folgende drei Schaltungen benutzt:

a) Angezeigt wurden nur Fünffach-Koinzidenzen, die durch Koinzidenz einer und *nur* einer Dreiergruppe in III mit I + II entstanden. Bei den großen Zählrohrabständen innerhalb einer Dreiergruppe bedeutet das praktisch, daß die beobachteten Schauer durch einen *ionisierenden Einzel*strahl ausgelöst wurden. Mit dieser Schaltung wurden die Kurven a_1 und a_2 der Abb. 6 erhalten.

b) Angezeigt wurden Siebenfach-Koinzidenzen, die durch Koinzidenz von mindestens dreien der vier Dreiergruppen in III mit I + II entstanden. So erhält man die Schauer, die durch einfallende Schauer von *mindestens drei ionisierenden* Teilchen ausgelöst werden. Das Ergebnis für den Winkel 3,6 zeigt Kurve b der Abb. 6.

c) Alle Zählrohre III wurden in Antikoinzidenz zu I + II geschaltet; hierzu war noch eine Umkehrstufe in den Ausgang von III eingeschaltet. Auf diese Weise wurden, abgesehen von den Seitenschauern, nur solche Schauer erfaßt, die im Blei durch *nichtionisierende*

Strahlen ausgelöst wurden. Das Ergebnis für den Schauerwinkel 3°6 ist in Kurve c der Abb. 6 wiedergegeben.

Wie Abb. 6 zeigt, ist es durch diese Versuche gelungen, jedes der 3 Maxima von den beiden anderen zu isolieren. Das 1. Maximum tritt nur in der Kurve b auf. Dies ist so zu deuten, daß die im Blei entstehenden Elektronenkaskaden nur Weiterentwicklungen der von oben auffallenden Kaskaden sind. Diese entstehen in leichtatomigen Materialien und dürften nach Durchlaufen der Betondecken schon fast abgestorben

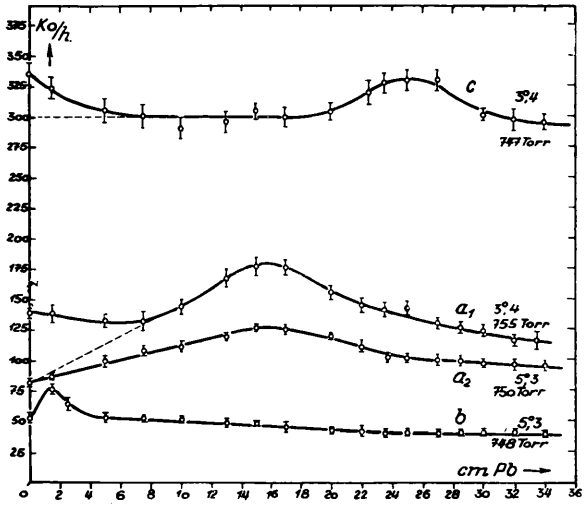


Abb. 6. Auslösekurven für verschiedene Primärstrahlungen: a_1, a_2 für geladene Einzelstrahlen; b für einfallende Schauer; c für neutrale Primärstrahlung.

sein, sie können sich aber im Blei erneut multiplizieren, weil die „kritische Energie" im Blei wesentlich tiefer liegt als im Beton[33].

Das 2. Maximum findet sich nur in den beiden a-Kurven der Abb. 6. Hier kann das 2. Maximum nur durch ionisierende Einzelteilchen verursacht sein. Nichtionisierende Strahlen und teilchenreiche Schauer kommen als Auslösende nicht in Frage, wie die Kurven b und c zeigen[34]. In den a-Kurven ist das 2. Maximum deutlich flacher als in den entsprechenden Kurven der Abb. 3. Es ist schwer, mit Sicherheit zu entscheiden, ob dieser Unterschied apparative Ursachen hat. Andernfalls wäre zu schließen, daß der auslösende Strahl noch von einem zweiten ionisierenden Strahl begleitet sein kann. Auch nichtionisierende Begleitstrahlen sind natürlich nicht ausgeschlossen.

Die Kurve a_1 enthält offenbar noch eine Komponente, die mit zunehmender Dicke des Schauerstrahlers monoton abnimmt und bei rd. 8 cm Pb praktisch verschwunden ist. Dies erklärt sich zwanglos daraus, daß schon von der Zimmerdecke enge Schauer kommen, die dann in dem eigentlichen Schauerstrahler absorbiert werden. Im Falle der Kurve a_1 konnten sehr enge Deckenschauer zur Wirkung kommen, deren beide Partner durch ein und dasselbe Zählrohr III gingen und deshalb angezeigt wurden. Bei dem größeren Winkel der Kurve a_2 war dies nicht mehr möglich, es mußten zwei Zählrohre III durchlaufen werden, so daß hier die Deckenschauer ausgeschieden wurden.

Die Deckenschauer liefern auch die Erklärung dafür, daß in den a-Kurven das 2. Maximum bei 16 cm, in Abb. 3 dagegen bei 15 cm Pb liegt. Ohne die Zählrohre III werden einige Deckenschauer des 2. Maximums mitgemessen. Die Decke wirkt zum Teil schon als Schauerstrahler mit, das 2. Maximum rückt daher scheinbar zu kleineren Dicken. Die wirkliche Lage des 2. Maximums ist demnach bei 16 cm Pb.

Das 3. Maximum schließlich tritt nur in der Kurve c der Abb. 6 auf, kann also nur durch nichtionisierende Auslösende entstanden sein. Es ist deutlich flacher als in Abb. 3; hierfür kann eine sichere Deutung vorerst nicht gegeben werden. Der schwache Abfall am Anfang der Kurve c erklärt sich zwanglos durch Decken- und Seitenschauer.

8. Der Barometereffekt im 3. Maximum

Während das 2. Maximum immer an derselben Stelle gefunden wurde, schwankte die Lage des 3. Maximums in ziemlich weiten Grenzen. Tab. 2 ist eine Zusammenstellung *aller* Messungen, aus denen die Lage des 3. Maximums mit ausreichender Genauigkeit entnommen werden konnte. Die Versuchsbedingungen und einige atmosphärische Daten sind angegeben; die letzteren wurden dem „Täglichen Wetterbericht" des deutschen Wetterdienstes für Heidelberg entnommen. Die hiernach gezeichnete Abb. 7 zeigt, daß ein streng gesetzmäßiger Zusammenhang besteht zwischen dem auf Meeresniveau reduzierten Barometerstand B [cm Hg] und der Lage

[33] B. Rossi u. K. Greisen, Rev. mod. Physics **13**, 240 [1941].

[34] In der Lage der Meßpunkte um 16 cm Pb bei Kurve c könnte man vielleicht noch eine schwache Andeutung des 2. Maximums erkennen, was sich aber ohne weiteres daraus erklären würde, daß durch die engen Zwischenräume zwischen den Zählrohren III doch noch einzelne Ionisierende dringen konnten, ohne Antikoinzidenzen hervorzurufen.

A	B	C	D	E	F	G	H					
	Art der Messung	Winkel	Lage d. 3. Max. cm Pb	Luftdruck Torr	Bodentemp. °C	Luftfeuchte g/m³	500 mb-Fläche		225 mb-Fläche		96 mb-Fläche	
							Höhe m	Temp. °C	Höhe m	Temp. °C	Höhe m	Temp. °C
1	Antiko. Seitenzählr. z. 4-f.-Ko. I + II (Keller)	3°4	29,0	735	+ 4	6,40	5320	— 30	10800	0	16300	+ 10
2	4-fach-Koinz. I + II (Keller)	3°4	28,0	740	+ 13	7,05	5490	— 20	10840	— 22	16390	— 44
3	4-fach-Koinz. I + II (Keller)	5°3	28,5	740	+ 8	5,10	5290	— 28	10660	— 42	16320	— 42
4	4-fach-Ko. I + II (Dachgeschoß)	5°3	28,0	744	— 2	6,00	5365	— 25	10715	+ 4	16230	+ 8
5	4-fach-Ko. I + II (Dachgeschoß)	3°4	27,6	745	+ 1	6,40	5300	— 37	10530	+ 3	16220	+ 8
6	4-fach-Koinz. I + II (Keller)	6°8	27,0	750	+ 17	7,80	5590	— 21	10980	+ 3	16460	— 48
7	4-f.-Ko. I + II Kontrolle (Keller)	3°4	27,0	750	+ 11	7,30	5710	— 22	11230	+ 8	16470	+ 8
8	4-f.-Ko. I + II mit 1 cm Pb-Abs. (Keller)	5°3	25,8	755	+ 21	8,45	5690	— 13	11220	+ 3	16690	+ 3
9	Antiko. III zu 4-f.-Ko. I + II (Keller)	3°4	26,0	755	+ 11	4,77	5590	— 22	10890	+ 9	16220	+ 6

Tab. 2. Lage des 3. Maximums.

des 3. Maximums M [cm Pb] [35], nämlich

$$M = 26{,}8 - 1{,}6\,(B - 76),$$

oder: 1 g Luft ist 1,34 g Blei „äquivalent". Auch zu der absoluten Bodenfeuchtigkeit besteht eine gewisse Korrelation, die aber bei weitem nicht so streng ist.

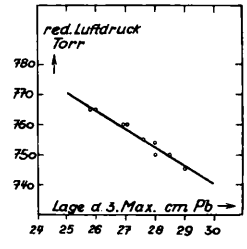


Abb. 7. Abhängigkeit der Lage des 3. Maximums vom reduzierten Luftdruck.

Ein Zusammenhang mit der Bodentemperatur ist nicht erkennbar.

Trägt man die Lage des 3. Maximums gegen die Höhe oder die Temperatur der Isobarenflächen auf, so ist schon für 500 mb die Korrelation deutlich schwächer als in Abb. 7, und bei 96 mb verschwindet sie ganz. Es wurde noch versucht, ob man durch Berücksichtigung der jahreszeitlichen Schwankungen in der Höhe der Isobarenflächen zu einer stärkeren Korrelation kommen kann. Für die 96 mb-Fläche erreicht man zwar eine kleine Verbesserung, aber bei weitem nicht einen so eindeutigen Zusammenhang wie mit dem Bodenluftdruck. Hiernach scheint also von allen atmosphärischen Faktoren allein der Bodenluftdruck mit der Lage des 3. Maximums direkt gekoppelt zu sein.

Ob für die *Höhe* des 2. und 3. Maximums ein Barometereffekt existiert, konnte mit der hier erreichten Meßgenauigkeit nicht entschieden werden.

9. Einfluß der Vorfilterung auf die Lage der Maxima

Um weitere Einblicke in den Entstehungsmechanismus der engen Schauer zu gewinnen, wurden vergleichende Messungen mit verschiedenen und verschieden angeordneten Materieschichten über der Gesamtanordnung gemacht.

[35] Qualitative Angaben über einen Barometereffekt im 3. Maximum machen auch Fenyves u. Haiman [26].

a) Die Apparatur befand sich im Keller unter Betondecken von insgesamt 290 g/cm², wie bei den Messungen von Ziff. 5. Diese Vorfilterung wurde jetzt *erhöht*, indem auf die unterste Decke, 1 m über dem Schauerstrahler, eine zusätzliche Schicht von Graphit von 43 g/cm² gelegt wurde. Die Schicht war genügend ausgedehnt, um den ganzen Raumwinkelbereich der Apparatur zu bedecken. Diese Schicht bewirkte eine gerade noch erkennbare Verschiebung sowohl des 2. als auch des 3. Maximums um 0,5 bis 1 cm Pb zu kleineren Dicken.

Würde die Graphitschicht ebenso wirken wie eine äquivalente Luftmasse, so wäre nach Ziff. 8 eine Verschiebung des 3. Maximums um 5 cm Pb nach links zu erwarten gewesen. Die beobachtete Verschiebung ist viel kleiner und kann trivial gedeutet werden: Schon die unterste Decke wirkt, wenn auch nicht mit ihrer vollen Stärke, als ein Teil des Schauerstrahlers, wie in Ziff. 7 gezeigt, und drückt daher die Maxima etwas nach links. Dieser Effekt muß natürlich bei Verstärkung der Decke noch stärker auftreten, und zwar sowohl beim 2. als beim 3. Maximum, wie auch beobachtet wurde.

b) Um die Vorfilterung zu *verringern*, wurde die Apparatur aus dem Keller in das Dachgeschoß verbracht; hier befanden sich nur rd. 30 g/cm² leichtes Deckenmaterial 1 m weit über dem Schauerstrahler. Es wurden die der Abb. 3a entsprechenden Kurven Abb. 3b aufgenommen. Die Maxima liegen an denselben Stellen, wo sie im Kellergeschoß bei gleichem Barometerstand gelegen hätten. Wenn die zwischenliegenden Decken von 260 g/cm² ebenso wirken würden wie eine entsprechende Änderung des Luftdruckes, so müßte das 3. Maximum jetzt weit außerhalb des Meßbereiches liegen.

c) Die Apparatur befand sich wieder im Dachgeschoß. Die Zimmerdecke wurde verstärkt, aber nicht wie bei Versuch a) mit Graphit, sondern mit 5 cm Blei in genügender Ausdehnung. Außerdem waren jetzt über dem Schauerstrahler die Zählrohre III angebracht und mit I + II in Antikoinzidenz geschaltet, wie bei dem Versuch Ziff. 7c. Die Anordnung und das Ergebnis der Messung ist in Abb. 8a gezeigt. Das 3. Maximum ist gegenüber der dem Barometerstand entsprechenden Normallage um 1,7 cm Pb nach links verschoben. Diese Verschiebung kann nicht wie bei Versuch a) trivial gedeutet werden, weil die Deckenschauer jetzt durch Antikoinzidenzen ausgeschaltet sind. Andererseits sieht man jedoch, daß das Pb-Filter nicht mit seiner vollen Dicke, sondern nur mit $^1/_3$ seiner Dicke dem Schauerstrahler zuzurechnen ist.

d) Der Versuch c) wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß das 5-cm-Pb-Filter jetzt nicht über der Zimmerdecke, sondern unmittelbar über den Antikoinzidenzzählern III angebracht wurde. Anordnung und Ergebnis zeigt Abb. 8b. Der Barometerstand war praktisch derselbe wie beim Versuch c). Die Verschiebung des 3. Maximums beträgt jetzt 4,5 cm Pb, also fast die volle Filterdicke.

In diesem Zusammenhang ist noch besonders bemerkenswert, daß Priebsch[8] sogar in einer Höhe von 2300 m ü. M. (lokaler Luftdruck 580 Torr) das 3. Maximum an derselben Stelle beobachtet hat, wo es in Heidelberg gefunden worden wäre.

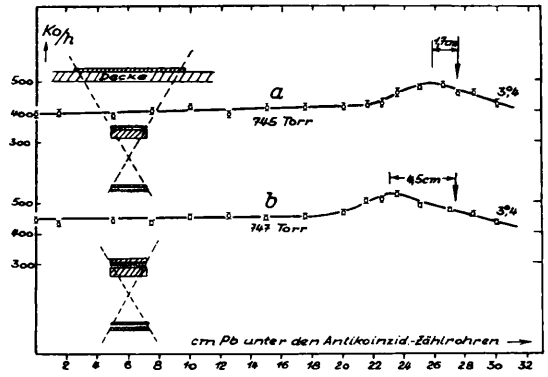


Abb. 8. Auslösekurven für neutrale Primärstrahlen bei verschiedener Anordnung eines 5-cm-Blei-Primärfilters.

Die Gesamtheit dieser Versuche, zusammen mit dem Barometereffekt (Ziff. 8), besagt, daß für die Lage des 3. Maximums nicht allein die Gesamtmasse der über der Apparatur liegenden Materie entscheidend ist, sondern auch ihre vertikale Verteilung. Dies ist ein Hinweis darauf, daß instabile Teilchen von kurzer Lebensdauer an den Vorgängen beteiligt sind.

Der Versuch d) ist noch in anderer Hinsicht interessant. Durch die Zählrohre III werden alle Schauer ausgeschieden, die in dem 5-cm-Pb-Filter entstehen. Trotzdem ist das Ergebnis praktisch dasselbe, wie wenn die Zählrohre III *über* dem Filter gelegen hätten, d. h. das 3. Maximum liegt bei fast derselben *Gesamt*dicke Pb. Hieraus kann man schließen, daß in den obersten 5 cm des Schauerstrahlers fast keine Schauer des 3. Maximums entstehen, daß aber die Qualität der auslösenden nichtionisierenden Strahlung eine Änderung erfährt.

Schließlich ist am Versuch d) noch bemerkenswert, daß wiederum, wie in Ziff. 7c, das 2. Maximum nicht auftritt, weder an der ursprünglichen noch an einer anderen Stelle.

10. Einfluß der Vorfilterung auf die Höhe der Maxima; Absorbierbarkeit der schauerauslösenden Strahlungen

Aus den Kurven Abb. 3 ergibt sich, daß im Kellergeschoß das 2. und 3. Maximum im Mittel um rd. $^1/_3$ niedriger ist als im Dachgeschoß. Ein Unterschied im Verhalten der beiden Maxima konnte nicht sicher festgestellt werden. Ebenso war das Verhältnis für die verschiedenen Schauerwinkel praktisch dasselbe, die Winkelverteilung war also oben und unten praktisch dieselbe.

Eine Absorption um 33% durch 260 g/cm² Deckenmaterial entspricht einer Absorptionslänge von 650 g/cm². Dies ist eher eine untere Grenze, weil im Kellergeschoß die auslösenden Strahlen zum großen Teil noch sehr dicke Seitenwände schräg zu durchsetzen hatten. In jedem Falle ist diese Absorptionslänge viel größer als die der weichen Komponente der Ultrastrahlung, die etwa 150 g/cm² beträgt[36]. Die Schauer des 2. und 3. Maximums müssen also irgendwie aus der harten (oder einer noch unbekannten) Komponente entstehen, wie früher[3] schon in bezug auf das 2. Maximum geschlossen wurde.

11. Die Absorbierbarkeit der Schauer

Früher[3] war nur die Absorptionskurve für die *Gesamt*strahlung im 2. Maximum, also einschließlich des Untergrundes gemessen worden. Jetzt wurden die vollständigen Auslösekurven aufgenommen, nachdem verschieden starke Bleiabsorber A (Abb. 1) über den Zählrohren I + II angebracht waren. Die Absorber begannen 2 cm über den Zählrohren, als Schauerwinkel wurde 5,3 gewählt. Unter diesen Bedingungen können Stoßelektronen aus dem Absorber praktisch nicht zu den beobachteten Koinzidenzen beitragen[32]. Abb. 9 zeigt die Ergebnisse. Für die Höhe des 2. und 3. Maximums leitet man hieraus etwa dieselbe Absorptionslänge von 9 cm Pb = 100 g/cm² ab, für das 1. Maximum dagegen nur rd. 36 g/cm², in Übereinstimmung mit früheren Messungen[37]. Die Schauer des 2. und 3. Maximums sind also rd. dreimal so durchdringend wie die Elektronenkaskaden. Könnte man annehmen, daß die beiden Partner eines Schauers gleich durchdringend sind, so müßte jeder eine Absorptionslänge von 200 g/cm² haben. Allgemeiner ist zu schließen, daß die Absorptionslänge für beide Partner $>$ 100 g/cm², und für einen von ihnen $>$ 200 g/cm² sein muß (es addieren sich die Absorptions*koeffizienten* der beiden Partner).

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse läßt es ziemlich ausgeschlossen erscheinen, daß die engen Schauer aus Elektronen und/oder Photonen bestehen, wie schon früher[3] geschlossen.

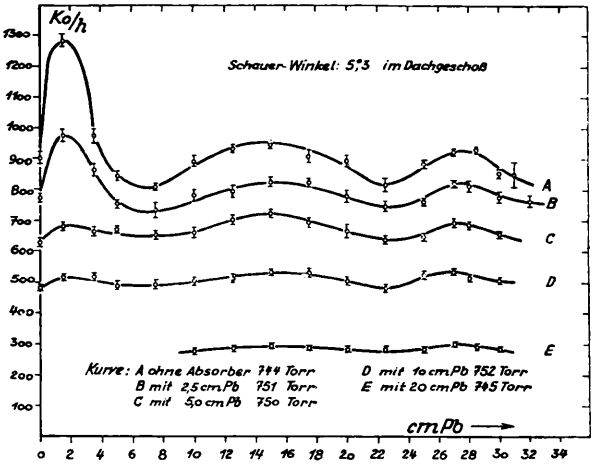


Abb. 9. Auslösekurven mit Bleiabsorbern über den unteren Zählrohren.

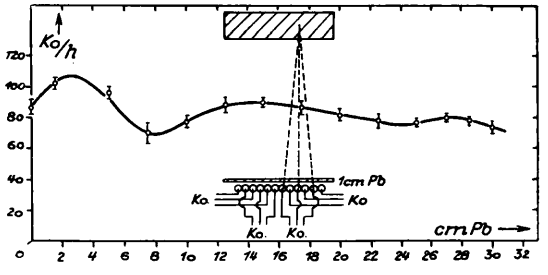


Abb. 10. Auslösekurve mit Dreistrahl-Koinzidenzen.

12. Mehrstrahlschauer

Priebsch[8] hat das 2. und 3. Maximum beobachtet mit drei in Dreifach-Koinzidenz geschalteten Zählrohren unter dem Schauerstrahler. Clay und Mitarbeiter[15] haben dies hinsichtlich des 2. Maximums bestätigt. Wir haben entsprechende Messungen gemacht, jedoch mit dem Unterschied, daß die Zählrohre mit einem 1 cm starken Bleifilter bedeckt waren, um weiche Tertiärteilchen (Elektronen) auszuschalten, durch die Dreistrahlschauer vorgetäuscht werden könnten. Die Anordnung und das Ergebnis zeigt Abb. 10. 12 parallele Zählrohre wurden zu je dreien mit 9 cm Abstand in Dreifach-Koinzidenz geschaltet. Das Bleifilter lag 2 cm über den Zählrohren; Tertiär-

[36] B. Rossi, Rev. mod. Physics **20**, 537 [1948].
[37] J. Janossy, Cosmic Rays, Oxford 1948, S. 233.

elektronen aus dem Absorber sollten bei dieser Anordnung nicht stören, weil sie unter nahezu 90° ausgelöst sein müßten, also nur sehr kleine Energie hätten[23]. In der so gemessenen Auslösekurve (Abb. 10) ist das 2. Maximum noch gut ausgeprägt. Ein Vergleich mit den Zweifach-Koinzidenzen und eine einfache Überschlagsrechnung führen zu dem Ergebnis, daß größenordnungsmäßig alle Schauer des 2. Maximums aus drei oder mehr Strahlen bestehen müssen, falls alle Schauerteilchen geladen sind (andernfalls noch mehr). In diesem Punkte sind also die früheren Ergebnisse zu korrigieren.

Das 3. Maximum ist in Abb. 10 nur noch schwach angedeutet. Immerhin ist damit zu rechnen, daß die Schauer des 3. Maximums wenigstens zu einem gewissen Bruchteil aus mehr als zwei Strahlen bestehen.

13. Natur der Schauerstrahlen

Bisher liegt noch kein Experiment vor, das Aufschluß darüber geben könnte, ob die Schauer des 2. und 3. Maximums aus geladenen (direkt ionisierenden) oder neutralen (nur indirekt ionisierenden) Teilchen, oder beiden bestehen.

a) Einen Anhalt hierfür gewinnt man, wenn man die Ansprechwahrscheinlichkeit w der Zählrohre auf die Schauerstrahlen untersucht. Für geladene Strahlen ist $w = 1$. Für neutrale Strahlen muß $w < 1$, wahrscheinlich sogar $w \ll 1$ sein. Zwei in der Strahlrichtung hintereinander angeordnete und parallel verbundene Zählrohre müssen daher für geladene Teilchen dieselbe, für ungeladene jedoch eine um den Faktor $(2 - w)$ größere Ansprechwahrscheinlichkeit haben als ein einzelnes Zählrohr. Aus dieser Überlegung heraus wurde der folgende Versuch gemacht (Abb. 11). 16 Messingzählrohre von wiederum 60 cm Länge und 1 mm Wandstärke, aber nur 2 cm Durchmesser, wurden in zwei *parallelen* Lagen von je 8 untereinander an die Stelle der früheren gekreuzten Zählrohrlagen I + II gebracht. Von den 8 oberen Zählrohren wurden je 2, durch ein Zählrohr und 1 cm Blei getrennte, in Zweifach-Koinzidenz geschaltet. Die unteren 8 Zählrohre blieben entweder außer Betrieb, oder sie wurden einzeln mit dem jeweils darüberliegenden Zählrohr parallelgeschaltet. Die erhaltenen Kurven zeigt Abb. 11. Wie man sieht, bewirkt das Zuschalten der unteren Zählrohre, daß das 2. Maximum etwa 2,4-mal so hoch wird, während das 3. Maximum nur wenig erhöht wird. Hierbei ist zu beachten, daß eine geringe Zunahme der Koinzidenzhäufigkeit auch bei ionisierenden Strahlen schon zu erwarten wäre, weil für die schräg verlaufenden Strahlen die Zählfläche etwas vergrößert wird. Aber selbst wenn man dies berücksichtigt, zeigt der Versuch, daß zumindest die Schauer des 2. Maximums neutrale Teilchen enthalten müssen.

Allgemeiner kann man folgende grobe Überlegung anstellen. Ein Schauer bestehe aus n_e geladenen und n_0 neutralen Teilchen. Für die letzteren sei $w \ll 1$ die Ansprechwahrscheinlichkeit *eines* Zählrohres. Trifft ein geladenes oder neutrales Schauerteilchen eines der oberen Zählrohre, so sei die Wahrscheinlichkeit p, daß ein weiteres geladenes oder neutrales Teilchen desselben Schauers das andere, in Koinzidenz geschaltete Zählrohr trifft, stets dieselbe und $\ll 1$. Dann ist das Verhältnis der beobachteten Koinzidenzen mit und ohne untere Zählrohre

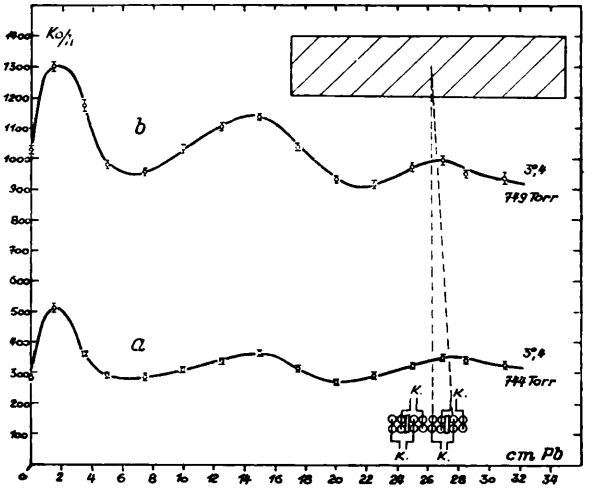


Abb. 11. Auslösekurven mit einfacher (a) und doppelter (b) Zählrohrlage.

$$R = \frac{n_e (n_e - 1) + 2 n_e n_0 w + 4 n_0 (n_0 - 1) w^2}{n_e (n_e - 1) + n_e n_0 w + n_0 (n_0 - 1) w^2} \quad . \tag{3}$$

Im Zähler wie im Nenner bezieht sich das 1., 2. und 3. Glied auf Koinzidenzen durch 2 geladene, bzw. 1 geladenes + 1 neutrales, bzw. 2 neutrale Teilchen. Dies gilt streng, solange $n_e p$ und $n_0 w p \ll 1$ sind, aber qualitativ auch noch, wenn diese Größen ≈ 1 sind.

Ist z. B. $n_e = 1$, so wird

$$R = \frac{2 + 4 (n_0 - 1) w}{1 + (n_0 - 1) w} \quad .$$

Es muß natürlich mindestens $n_0 = 1$ sein. Aber der Wert $R \approx 2{,}4$ für das 2. Maximum ist auch verträg-

lich mit einem ziemlich großen n_0, wenn w so klein ist, daß $n_0 w$ von der Größenordnung 1/2 ist. Ein so hoher Wert von $n_0 w$ wird sogar gefordert durch die relativ große Häufigkeit der Dreifach-Koinzidenzen (Ziff. 12). Die Versuchsergebnisse sind also sämtlich vereinbar mit der Annahme, daß die Schauer des 2. Maximums zusammengesetzt sind aus dem geladenen Primärteilchen und einer größeren Zahl von neutralen Teilchen, die von diesem ausgelöst wurden.

Werte $n_e > 1$ würden zwar ebenfalls nicht im Widerspruch zu unseren Versuchsergebnissen stehen, es müßte nur auch n_0 noch größer angenommen werden. Aber die Ergebnisse von Nebelkammerversuchen scheinen schwer mit $n_e > 1$ vereinbar (Ziff. 14).

Mit $n_e = 0$ andererseits würde die obige Gl. (3) $R = 4$ ergeben, was sicher zu hoch ist. Ein Wert $E \approx 2{,}4$ mit lauter neutralen Teilchen wäre nur möglich, wenn entweder die Ansprechwahrscheinlichkeit w nicht viel kleiner als 1, oder n_0 unwahrscheinlich groß wäre (es müßte $n_0 w p \approx 1$ sein).

Ein Wert $R \approx 1$, wie für die Schauer des 3. Maximums beobachtet, wäre nach Gl. (3) nur möglich mit $n_e \geq 2$. Ganz ist zwar $n_e = 0$ oder 1 nicht auszuschließen, aber dann müßte, entgegen unserer Voraussetzung, $n_0 w p$ wesentlich > 1 sein, was wiederum wenig wahrscheinlich ist. Andererseits ist aber auch $n_e > 2$ nicht sehr wahrscheinlich, wegen der relativ geringen Häufigkeit der Dreifach-Koinzidenzen (Ziff. 12). Die Schauer des 3. Maximums enthalten also wahrscheinlich zwei geladene Teilchen; daneben können sie auch eine gewisse Zahl n_0 von neutralen Teilchen enthalten, doch muß $n_0 w$ wesentlich kleiner als 1 sein, damit der Wert $R = 1$ nicht zu sehr überschritten wird. Hierfür spricht auch wiederum die vergleichsweise geringe Häufigkeit der Dreifach-Koinzidenzen (Ziff. 12).

Genauere Rechnungen über diese Fragen erscheinen vorläufig nicht lohnend.

b) An dieser Stelle sei noch folgender Versuch erwähnt. Die Zählrohre III wurden in Antikoinzidenz zu I + II geschaltet. Unter III befanden sich konstant 5 cm Blei, darüber variable Bleischichten von 0 bis 30 cm (umgekehrt wie bei dem Versuch Ziff. 9 d). Die so gemessene Kurve verlief völlig horizontal, Maxima waren weder an den ursprünglichen Stellen des 2. und 3. Maximums, noch an anderen Stellen zu erkennen. Dieser Versuch bestätigt, daß die in der oberen Bleischicht entstehenden Schauer des 2. und 3. Maximums mindestens ein geladenes Teilchen (oder eine unwahrscheinlich große Zahl neutraler Teilchen) enthalten müssen.

14. Diskussion

Die Gesamtheit der beschriebenen Versuche reicht noch nicht aus, um die Prozesse, die zum Auftreten des 2. und 3. Maximums führen, vollständig zu klären und die beteiligten Teilchen eindeutig zu identifizieren. Doch gewähren diese Versuche wichtige Einblicke in die Genetik der Schauer des 2. und 3. Maximums.

Der auffallendste Zug am 2. und 3. Maximum ist ihre Schärfe. Diese wäre unverständlich, wenn es sich um eine direkte Umwandlung des Primärteilchens in einen Schauer handelte (Abb. 12 a), denn die Auslösekurve solcher Schauer wäre vom Typ $x \exp(-\alpha x)$

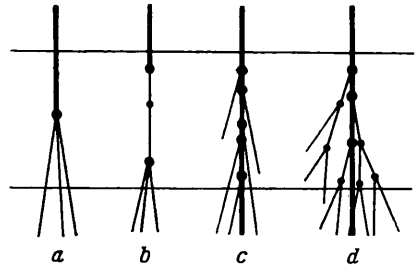


Abb. 12. Verschiedene Arten der direkten und indirekten Schauererzeugung (schematisch).

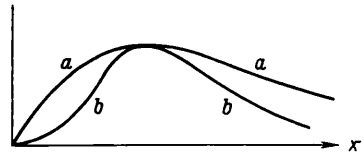


Abb. 13. Schematische Auslösekurven für direkte (a) und indirekte (b) Schauererzeugung.

(x = Bleidicke, Abb. 13 a); „Typ" soll dabei heißen, daß der Übersichtlichkeit wegen die Absorbierbarkeit von Primär- und Sekundärstrahlen gleich angenommen wird. Das Maximum dieser Kurve ist zu flach. Vielmehr muß die Auslösekurve von dem Typ Abb. 13 b sein, den man etwa beschreiben kann durch eine Funktion $x^n \exp(-\alpha x)$ mit $n > 1$. Eine solche Kurve kann auf verschiedene Weise zustande kommen:

a) Ein Schauer entsteht zwar als Ganzes auf einmal, aber nicht unmittelbar aus der Primärstrahlung, sondern auf dem Wege über n einfache Zwischenstrahlungen (Abb. 12 b). Dann ist eine Kurve vom Typ $x^{n+1} \exp(-\alpha x)$ zu erwarten. Die Rolle der „Zwischenstrahlung" kann natürlich auch von der Primärstrahlung selbst übernommen werden, indem sie ihre Qualität oder ihre Energie ändert.

b) Das Primärteilchen erzeugt auf seinem Wege fortlaufend einzelne Sekundäre, die in ihrer Gesamt-

heit den Schauer bilden (Abb. 12c). Die Zahl der austretenden Sekundären ist dann vom Typ $x \exp(-\alpha x)$, ebenso auch die Häufigkeit der Koinzidenzen zwischen dem Primären und einem Sekundären. Dagegen ist offenbar die Häufigkeit der Koinzidenzen zwischen zwei Sekundären ungefähr vom Typ $x^2 \exp(-\alpha x)$.

c) Die unter b) angenommenen Sekundären erzeugen noch Kaskadenschauer (Abb. 12d). Für einen isolierten solchen Schauer wird die Auslösekurve etwa vom Typ $x^n \exp(-\alpha x)$ sein, mit $n \geq 1$. Die resultierende Auslösekurve wird dann etwa vom Typ $x^{n+2} \exp(-\alpha x)$ sein.

d) Weitere Möglichkeiten ergeben sich, wenn man annimmt, daß instabile Teilchen mit sehr kurzer Lebensdauer im Spiel sind. Von solchen Deutungsmöglichkeiten wird man zunächst nur möglichst sparsam Gebrauch machen. Ausgeschlossen ist dabei jedenfalls eine direkte Schauerbildung durch ein zur Ruhe gekommenes Teilchen, weil die beobachteten Schauer dafür zu eng sind.

Wir mustern nun aus diesen Gesichtspunkten das experimentelle Material über die Schauer des 2. Max. Nach Ziff. 7 und 10 werden sie durch geladene Teilchen ausgelöst, deren Durchdringungsvermögen so groß ist, daß es nicht Elektronen sein können. Für die Frage nach den auslösenden Teilchen ist weiter die absolute Häufigkeit der beobachteten Schauer von Wichtigkeit. Diese wurde in Ziff. 6 zu rd. $2/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ermittelt unter der Voraussetzung, daß die Schauer aus zwei geladenen Teilchen bestehen. Die Zahl der μ-Mesonen in dem Raumwinkel, den der Schauerstrahler den Zählrohren I + II darbietet, ist[36] rd. $8/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$, d. h. ein Schauer kommt auf rd. 4 μ-Mesonen.

Nach Ziff. 13 ist es jedoch viel wahrscheinlicher, daß die Schauer des 2. Maximums nur 1 geladenes und eine gewisse Zahl n_0 von neutralen Teilchen mit der Ansprechwahrscheinlichkeit $w \ll 1$ enthalten. In der Tat sprechen die von anderer Seite angestellten Nebelkammerversuche[38–45], soweit sie einen Vergleich mit unseren Zählrohrversuchen zulassen, in ihrer Gesamtheit dafür, daß die mittlere Zahl der geladenen Teilchen in den Schauern des 2. Maximums nicht wesentlich größer als 1 sein kann: enge Paare ionisierender Teilchen aus Blei wurden zwar beobachtet, aber ihre Häufigkeit relativ zu der der μ-Mesonen bleibt, bei Berücksichtigung aller geometrischen Faktoren, um etwa eine Größenordnung hinter der hier gemessenen Schauerhäufigkeit zurück[46]. Nimmt man also nur *ein* geladenes Teilchen an, und ist $n_0 w < 1$, so muß die wirkliche Häufigkeit der Schauer sogar noch größer sein als oben angegeben. Jedenfalls wird aber $n_0 w$ nicht $\gg 1$ sein. Daher ist das Häufigkeitsverhältnis Schauer : μ-Mesonen mindestens von der Größenordnung 1/10. Dies läßt es ziemlich ausgeschlossen erscheinen, daß die auslösenden Teilchen π-Mesonen oder Protonen sind. Die π-Mesonen und die primären Protonen[47] sind im Meeresniveau zu selten, die sekundären, aus Kernzertrümmerungen („Sternen") stammenden Protonen haben zu kleine Energie. Es kommen also nur noch die μ-Mesonen in Betracht, und zwar scheinen diese als durchgehende Bestandteile der Schauer während ihres ganzen Aufbaues aufzutreten. Dies zeigen die Versuche Ziff. 9d und Ziff. 13b, bei denen Antikoinzidenz-Zählrohre in den Schauerstrahler eingebaut waren; das Verschwinden des 2. Maximums ist so zu deuten, daß die Schauer während ihrer vertikalen Entwicklung ständig ein ionisierendes Teilchen enthalten müssen. Hiernach und auf Grund von Ziff. 13a ist es am wahrscheinlichsten, daß die Schauer des 2. Maximums aus den gewöhnlichen μ-Mesonen und einer größeren Zahl von größtenteils neutralen Sekundärteilchen bestehen, die von den Mesonen beim Durchgang durch Materie fortlaufend erzeugt werden und die möglicherweise noch kaskadenartige Vervielfachung erfahren[48].

Hier taucht natürlich der Verdacht auf, daß es sich einfach um Elektronenkaskaden handelt, die aus den Stoßelektronen der μ-Mesonen entstehen. Hiergegen sprechen wiederum die folgenden, schon früher[3] aufgeführten Argumente[50].

[38] H. Maier-Leibnitz, Z. Physik **112**, 569 [1939].
[39] R. P. Shutt, Physic. Rev. **69**, 261 [1946].
[40] L. Seren, Physic. Rev. **62**, 204 [1942].
[41] S. Leisegang, Z. Physik **116**, 515 [1940].
[42] W. H. Bostick, Physic. Rev. **61**, 557 [1942].
[43] E. D. Wollan, Physic. Rev. **60**, 532 [1941].
[44] M. Powell, Physic. Rev. **60**, 413 [1941].
[45] D. J. Hughes, Physic. Rev. **60**, 414 [1941].

[46] Dagegen könnten vielleicht die mehrfach festgestellten „anomalen Streuungen" von Mesonen durch die Schauer des 2. Maximums erklärt werden.

[47] A. Vanna, G. Cocconi u. V. Tongiorgi, Physic. Rev. **76**, 517 [1949].

[48] Fortlaufende Erzeugung von Sekundären durch die Mesonen hat schon Ehmert[49] zur Deutung der engen Schauer vermutet, allerdings wurden die Sekundärteilchen als geladen angenommen, was nach Obigem kaum möglich ist.

[49] A. Ehmert, Z. Physik **113**, 234 [1939].

[50] Dagegen könnte vielleicht das kürzlich von Maze[51] berichtete Nebenmaximum bei 6 cm Blei auf diese Weise seine Erklärung finden. (Anm. b. d. Korr.: Wir haben inzwischen dieses Nebenmaximum gesucht, aber nicht finden können.)

Die auf diese Weise entstehende Auslösekurve wäre ungefähr (nämlich abgesehen von der Absorption der auslösenden Mesonen) die Integralkurve der Auslösekurve eines einzelnen Elektronenschauers. Das 2. Maximum müßte also spätestens bei derjenigen Bleidicke eintreten, bei der die „Reichweite" eines einzelnen Schauers liegt, in Wirklichkeit sogar wesentlich früher wegen der Absorption der auslösenden Mesonen. Die Lage des 2. Maximums bei 16 cm Blei dürfte kaum mit der bekannten kurzen Reichweite der Elektronenschauer vereinbar sein, zumal die Stoßelektronen größtenteils nur kleine Energie haben.

Ferner spricht auch das große Durchdringungsvermögen der Schauer (Ziff. 11) gegen ihre Elektron-Photon-Natur. Dieses Argument dürfte auch noch in Kraft bleiben, wenn man annimmt, daß das eine der beiden koinzidierenden Schauerteilchen das auslösende μ-Meson selbst ist und daher ein sehr großes Durchdringungsvermögen hat.

Schließlich haben auch die Schauer des 2. Maximums eine wesentlich kleinere Winkeldivergenz als die Elektronenkaskaden (Ziff. 6).

Die Frage, welcher Art die neutralen Schauerteilchen des 2. Maximums sind, muß also noch offenbleiben.

Bezüglich des 3. Maximums haben die Versuche ergeben, daß es durch eine neutrale Strahlung erzeugt wird (Ziff. 7c), deren vertikaler Intensitätsverlauf demjenigen der μ-Mesonen wenigstens grob proportional ist (Ziff. 10). Die Häufigkeit der beobachteten Schauer, die wahrscheinlich 2 geladene, aber möglicherweise auch eine gewisse Zahl neutraler Teilchen enthalten (Ziff. 13), ist von der Größenordnung $1/\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{h}$ (Ziff. 6). Nach der oben über das 2. Maximum angestellten Überlegung muß daher die Intensität der auslösenden neutralen Strahlen nahezu von derselben Größenordnung wie die der μ-Mesonen sein. Daß dies Photonen sind, die etwa von den μ-Mesonen fortlaufend erzeugt werden, erscheint wenig plausibel, weil dann überwiegend die gewöhnlichen Elektronenkaskaden zu erwarten wären[52]. Auch Neutronen können als auslösende Teilchen schwerlich in Betracht kommen, denn die meisten im Meeresniveau vorkommenden Neutronen, die aus „Sternen" stammen, haben viel zu geringe Energie (< 50 MeV), und die energiereichen Neutronen sind zu selten[47]. Unter diesen Umständen muß man wohl ernstlich an die Möglichkeit denken, daß neutrale μ-Mesonen für die Schauer des 3. Maximums verantwortlich sind (neutrale π-Mesonen scheiden wegen ihrer kurzen Lebensdauer von $< 5 \cdot 10^{-14}$ sec aus[53]). Neutrale μ-Mesonen können aus geladenen durch Ladungsaustausch entstehen. Leider ist über das neutrale μ-Meson noch zu wenig bekannt, um diese Möglichkeit im einzelnen zu diskutieren.

Beim 3. Maximum ist die große Schärfe noch auffälliger als beim 2. Maximum. Die Auslösekurve dieser Schauer muß also noch ausgeprägter vom Typ Abb. 13b sein, d. h. die Auslösung muß ein stufenweiser Prozeß nach Art der oben mit a) bis c) bezeichneten sein. Einen direkten Beweis hierfür liefert der Versuch Ziff. 9d, welcher zeigte, daß die obersten 5 cm des Bleistrahlers nur einen sehr geringen Beitrag zur Gesamtzahl der im 3. Maximum beobachteten Schauer liefern (vgl. die nähere Diskussion im Anhang). Derselbe Versuch lehrt noch, daß diese Schauer auch in den Zwischenstadien ihrer Entwicklung noch wesentlich aus neutralen Teilchen bestehen müssen, andernfalls müßte bei Einbringen der Antikoinzidenzzählrohre unter die obersten 5 cm Blei das 3. Maximum um 5 cm nach rechts rücken.

Daß es sich auch hier nicht um gewöhnliche Elektronenkaskaden handeln kann, die etwa durch die auslösende Strahlung eingeleitet werden, dafür gelten die schon oben für das 2. Maximum aufgeführten Argumente in verstärktem Maße: ein Maximum bei 26 cm Blei (50 Strahlungslängen!) kann unmöglich auf diese Weise erklärt werden.

Wenn die Schauer des 3. Maximums zwei geladene Mesonen enthalten, sollten sie sich in der Nebelkammer unter geeigneten Bedingungen zeigen. Erzeugung eines engen Mesonenpaares durch ein neutrales Teilchen ist von Powell[56] beobachtet worden. Es liegen jedoch zu wenig Nebelkammerversuche mit geeigneten Bleifiltern vor, um einen Häufigkeitsvergleich anstellen zu können.

Der merkwürdigste Punkt ist wohl die Abhängigkeit der Lage des 3. Maximums von äußeren Bedingungen. Feste Materieschichten, die in einigen Metern Höhe über dem Schauerstrahler angebracht werden.

[51] R. Maze u. Tsai-Chü, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **332**, 224 [1951], zitiert nach Physics Abstr. Nr. 2795, **54**, 322 [1951].

[52] Erst bei Photonenenergien oberhalb etwa 10^{14} eV sollte die Erzeugung von Mesonenpaaren mit der Erzeugung von Elektronenpaaren konkurrieren können[53, 54]

[53] F. Booth u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **175**, 483 [1940].

[54] R. F. Cristy u. S. Kusaka, Physic. Rev. **59**, 405 [1941].

[55] C. F. Powell, Rep. Progr. Physics **13**, 350 [1950].

[56] M. Powell, Physic. Rev. **58**, 474 [1940] u. **69**, 385 [1946].

ändern die Lage des 3. Maximums nicht (Ziff. 9). Auch in 2300 m Höhe liegt das 3. Maximum praktisch an derselben Stelle wie im Meeresniveau. Dagegen hängt die Lage des 3. Maximums in anscheinend streng gesetzmäßiger Weise von dem auf Meeresniveau *reduzierten* Luftdruck ab (Ziff. 8). Mit dem Zustand der höheren Atmosphäre besteht eine Korrelation nur so weit, wie sie zwischen diesem Zustand und dem reduzierten Barometerstand vorhanden ist. Über diesen Sachverhalt kann man sich verschiedene Gedanken machen, doch möchten wir mit einer eingehenden Diskussion noch zurückhalten, bis mehr experimentelles Material vorliegt. Vermutlich wird man nicht ohne Heranziehung instabiler Teilchen von kurzer Lebensdauer auskommen.

Hiermit zusammenhängend seien noch einmal kurz die beiden Versuche Ziff. 9c und d gegenübergestellt. Ein 5-cm-Bleifilter, 1 m über dem mit Antikoinzidenz-Zählrohren bedeckten Schauerstrahler, hat auf die Lage des 3. Maximums wenig Einfluß, während dasselbe Filter, unmittelbar auf die Antikoinzidenzzählrohre gelegt, das 3. Maximum um fast die ganze Filterdicke verschiebt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Unterschied triviale geometrische Gründe hat, obwohl dies bei der Enge der Schauer nicht ganz leicht zu verstehen wäre. Eine andere Deutung würde darin bestehen, daß in irgendeinem Entwicklungsstadium der Schauer ein instabiles Teilchen mit einer Lebensstrecke von rd. 1 m, also einer Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-8} sec auftritt. Diese Annahme erfordert aber noch deutlichere Beweise.

Weitere Klärung der in dieser Arbeit behandelten Fragen wird von Nebelkammerversuchen erhofft, die gegenwärtig im Anlaufen sind.

Bei dieser Untersuchung wurden Mittel mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dem einen von uns (B.) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hat.

Anhang:

Diskussion des Versuches Ziff. 9d

Wir legen den einfachsten der in Ziff. 14 diskutierten Auslöseformalismen für die Schauer des 3. Maximums zugrunde: die neutrale Primärstrahlung erzeugt eine neutrale Zwischenstrahlung, die ihrerseits die ionisierenden Schauer erzeugt. Alle drei Strahlungen mögen denselben Absorptionskoeffizienten α haben. Auf kompliziertere Fälle lassen sich die Überlegungen leicht übertragen. Die gesamte Bleidicke sei x, wovon der Teil a über den Antikoinzidenz-Zählrohren liege. x_1 und x_2 seien die Tiefen, in denen die beiden Strahlenumwandlungen erfolgen. Ohne Antikoinzidenz-Zählrohre wird dann die beobachtete Schauerhäufigkeit, bis auf einen belanglosen Faktor,

$$N = \int_0^x e^{-\alpha x_1}\,dx_1 \int_{x_1}^x e^{-\alpha(x_2-x_1)}\,dx_2\, e^{-\alpha(x-x_2)} = \frac{1}{2}x^2 e^{-\alpha x}.$$

Dieser Ausdruck hat sein Maximum bei $x_m = 2/\alpha = 26$ cm, somit $1/\alpha = 13$ cm. Die Höhe des Maximums beträgt $N_m = 45{,}7$. Führt man nun in der Tiefe $a = 5$ cm die Antikoinzidenz-Zählrohre ein, so wird entsprechend

$$N = e^{-\alpha x}\left(\int_0^a dx_1 \int_a^x dx_2 + \int_a^x dx_1 \int_{x_1}^x dx_2\right) = \frac{1}{2}(x^2 - a^2)\, e^{-\alpha x}.$$

Jetzt wird

$$x_m = \frac{1}{\alpha} + \sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + a^2} = 26{,}9 \text{ cm},$$

$$N_m = 44{,}2.$$

Das 3. Maximum sollte also in der Tat nur wenig niedriger, aber um 0,9 cm nach rechts verschoben sein. Die beobachtete Verschiebung beträgt sogar nur $5 - 4{,}5 = 0{,}5$ cm. Die Geringfügigkeit der Verschiebung erklärt sich hiernach daraus, daß über den Antikoinzidenz-Zählrohren schon die Zwischenstrahlung sich aufbauen kann, während die fertigen Schauer, die dort entstehen und durch Antikoinzidenzen unwirksam gemacht werden, nur einen kleinen Bruchteil der maximalen Schauerproduktion ausmachen.

Ohne die Zwischenstrahlung dagegen müßte offenbar das Maximum um die vollen 5 cm verschoben sein, weil das Blei über den Antikoinzidenz-Zählrohren vollständig unwirksam wäre. Der Versuch beweist also die stufenweise Entstehung der Schauer.

Time and other Variations in the Intensity of Cosmic Ray Neutrons

By N. ADAMS and H. J. J. BRADDICK
University of Manchester

(Z. Naturforschg. **6 a**, 592—598 [1951]; eingegangen am 4. August 1951)

To Professor Erich Regener for his 70th birthday

We have measured the barometer coefficient of cosmic ray neutron production at sea level and find the value $-9{,}25\% \pm 0{,}20$/cm Hg. We have shown that there is no diurnal variation of neutron production of amplitude greater than about 0,4 %. The effects of the large solar flare of November 19th, 1949 on cosmic ray neutrons were much greater than on ionising cosmic rays at sea level; the maximum factor of increase was more than 5 and the intensity remained measurably above normal for about 12 hours. A small increase of neutron intensity is found, statistically, to be correlated with a number of recorded radio fade-outs.

It is suggested that neutron measurements are particularly suitable for studying temporal variations of cosmic rays.

The latitude increase of cosmic ray neutrons between geomagnetic latitude 54,5° and 56,5° was found to be about 2%. No certain increase was found between 56,5° and 59,5°.

We have made experiments at Manchester on the production of neutrons by cosmic rays and on their velocity distribution — for these purposes we used a set of boron trifluoride counters embedded in a pile of highly purified graphite. In some of the experiments, layers of lead were put over the pile and the neutrons counted were mainly those produced in the lead; in other experiments there was no lead, and the neutrons counted were partly those produced in the graphite and partly neutrons produced in the atmosphere. In both cases the neutrons were slowed down to thermal velocities by collisions with the graphite and then absorbed in the counters.

The results on neutron production will be published elsewhere, but the long continued measurements made it possible to study variations in cosmic-ray neutron intensity with some accuracy, and these variations are considered in this publication. We have obtained data on

1. The barometric variation.
2. The diurnal variation.
3. The effects of the large solar flare of Nov. 19th 1949.
4. The effects of other solar disturbances.

We have also investigated the variation of neutron production with latitude over the range 54.5° geomagnetic to 59.5° geomagnetic, using a portable pile of paraffin wax.

§ 1. The Barometric Variation

The barometric variation was investigated using the graphite pile covered with layers of lead whose thickness was changed from time to time as required by the neutron-production experiments. The time was divided into 6-hour periods, and 3000—6000 counts were recorded in each period. The mean barometric pressure over each of these intervals was obtained, and the regression coefficient of the neutron count on the barometric pressure was taken as the barometric coefficient, since the statistical standard deviation of the number of counts was much larger than the error in the pressure.

Recording System	Barometric Coefficient % variation per cm Hg
Bare pile	9,54 ± 0,30
Pile + 5 cm lead	9,32 ± 0,40
Pile + 10 cm lead	8,82 ± 0,23
Pile + 15 cm lead	9,44 ± 0,28
Mean	9,25 ± 0,20

Table 1. Barometric coefficients obtained with different arrangements of the recording pile. These results have been corrected for the „background rate", about 3% of the mean counting rate. This background was obtained by shielding the counters with cadmium sheet inside the pile.

Table 1 gives the results obtained with different arrangements of the recording pile.

The four independent values with the different arrangements of lead are equal within experimental accuracy. This shows that the neutrons produced in the lead and those entering the pile from outside have the same barometer coefficient, for with the bare pile

	Barometric Coefficient % variation per cm Hg
Our experiments with paraffin pile and lead	10,2 ± 0,3 %
Tongiorgi[1] Paraffin pile with lead	11,2 ± 0,6 %
Tongiorgi[1] Paraffin pile	10,6 ± 0,6 %

Table 2. The barometric coefficients observed in comparable experiments.

about $^2/_3$ of the counting rate is due to neutrons entering the pile, and with the 15 cm lead layer $^2/_3$ of the counting rate is due to neutrons produced in the lead. This result is to be expected since the detectable neutrons entering the pile are neutrons of several MeV energy produced in the surroundings of the pile and in a layer of air above it.

The barometric coefficients observed in comparable experiments elsewhere are shown in Table 2.

The results obtained with paraffin piles seem to be consistently higher than those of Table 1, and it is not clear why this should so.

The mean barometric coefficient of Table 1 corresponds to an absorption range (mean free path) of

$$\frac{100}{9{,}25} \times 13{,}7 = 147 \pm 3 \text{ gm/cm}^2 .$$

This result for the mean free path for neutrons producing radiation in air, like most comparable results, refers to rays incident in all directions. It may be compared with the results of Table 3.

It appears that the neutrons observed in our experiment, together with the stars and bursts, are all secondary to a radiation which is exponentially absorbed, at least in the lower atmosphere, with a mean free path of 150 gm/cm².

Experiments on penetrating showers produced in lead show that these showers are produced by a radiation which has a significantly greater absorption (Table 4).

When the absorption of the primaries of penetrating showers is measured under conditions such that secondaries produced in the absorber do not produce further recorded showers, the absorption found in

	Absorption Range
Altitude variation of neutrons (free air)	
Geomagnetic latitude 0° . . .	191 ± 8 gm/cm²
19° . . .	194
40° . . .	181
53° . . .	160
Altitude variation of star production	150 ± 4 gm/cm²

Table 3. Altitude variation of neutrons and altitude variation of star production[2].

	Absorption Range
Barometric variation of Penetrating Showers (Janossy and Rochester[3])	113 ± 26 gm/cm²
Altitude variation of Penetrating Showers (Tinlot, Hodson[4]).	118 ± 2 gm/cm²

Table 4. Barometric and altitude variation of Penetrating Showers.

lead corresponds to the nuclear "geometrical" cross section (e. g. Cocconi[5]; Rochester and Rosser[6]).

If this is true for air, the corresponding free path is 65 gm/cm², and the lower values of absorption found in the penetrating shower experiments quoted above are obtained by a cascade process in which the secondaries of one interaction produce further interactions.

The nuclear cascade process can probably explain the still lower absorption values found for stars, and as in the present experiments, for neutron production. Latitude experiments on neutrons show however, that some neutrons can appear at the bottom of the atmosphere, though the primary energy is so low that only very rudimentary cascades can be formed.

§ 2. The diurnal variation of neutron production

It has been found that there is a small solar diurnal variation in the intensity of cosmic rays measured as

[1] V. Tongiorgi, Physic. Rev. **76**, 517 [1949].

[2] J. A. Simpson, Physic. Rev. **73**, 1389 [1948]; G. Bernardini, G. Cartini and A. Manfredini, Colston Symposium. Butterworth, London 1949; E. P. George and A. C. Jason. ibid.

[3] L. Janossy and G. D. Rochester, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **183**, 186 [1944].

[4] J. Tinlot, Physic. Rev. **74**, 1197 [1948]; A. L. Hodson, Manchester Thesis 1951.

[5] G. Cocconi, Physic. Rev. **75**, 1074 [1949].

[6] G. D. Rochester and W. V. Rosser, Rep. Progr. Physics **1951.**

Recorder	Periods	Hours U. T. 0—6	6—12	12—18	18—24	Mean
Graphite	Sept.—Oct. 1949 Dec. 1949—Jan. 1950	195,500	196,378	196,604	196,988	196,368
Paraffin	Sept.—Dec. 1950	113,256	113,892	113,980	113,986	113,631
	Sum	308,756	310,270	310,384	310,384	309,999
	Difference from Mean	— 1243	+ 271	+ 585	+ 385	

Table 5. Neutron counts in 6-hour periods of Universal Time.

ionising particles at sea level (e. g. Elliot and Dolbear[7]). The observed amplitude is about 0,2% with a maximum after midday.

It will be shown below that the connection between sea level records and the particles of various energies incident on the top of the atmosphere is different for neutrons and for ionising cosmic-rays, and that the neutron records are more sensitive than the ionising rays to the lower energy part of the incident spectrum. Furthermore the ionising radiation, consisting largely of mesons which are subject to decay in the atmosphere, depends on the density of the atmosphere in a rather complicated way.

On the other hand most of the neutrons observed at sea level do not depend on the behaviour of particles subject to decay in the atmosphere, and their variations should be more simply connected with those of the incoming particles.

It was therefore worth while to analyse the neutron records for daily variation. The counts recorded over a period of several months were grouped in six-hour intervals of Universal Time and barometric corrections were applied using the coefficient determined above.

The results are given in Table 5.

The fluctuations observed are not significant compared with statistical deviations and we may say that the amplitude of any diurnal variation is less than about 0,4%.

This result implies that there is no large component of the cosmic radiation (energy down to $0{,}8 \cdot 10^9$ eV) coming direct from the sun. It also allows us to set an upper limit to the solar magnetic moment, since a magnetic field on the sun would produce a diurnal variation due to the existence of regions forbidden to cosmic rays. This effect is most marked at rather low cosmic ray energies (Dwight[8]).

In fact the precision of the present measurements does not allow the limiting solar moment to be put any lower than do measurements of latitude variation and the expected diurnal variation has not been worked out in detail.

It is desirable to extend the measurements so as to decrease the limits of a possible daily variation.

§ 3. The Solar Flare of Nov. 19th 1949

During the operation of the graphite pile, a large temporary increase in the neutron intensity was observed on Nov. 19th 1949. This increase was associated with a very large solar flare, and with increases in cosmic ray intensity all over the world. This result has been briefly reported elsewhere (Adams, 1950), and Fig. 1 shows the observed counting rate for hourly intervals. This increase in rate was so unexpected that it was thought to be instrumental, and the time between 13^{25} and 16^{27} hours was spent in testing the apparatus. Only two counting rates, taken

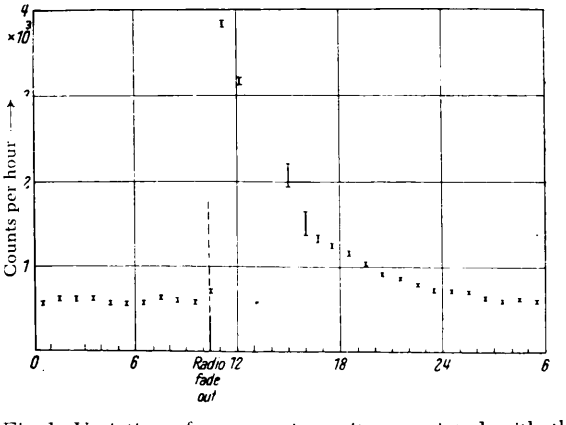


Fig. 1. Variation of neutron intensity associated with the solar flare of Nov. 19th 1949.

[7] H. Elliot and D. W. N. Dolbear, Proc. physic. Soc. London, Ser. A **63**, 137 [1950].
[8] K. Dwight, Physic. Rev. **78**, 40 [1950].

over short periods, are available during this interval and these are plotted in Fig. 1. The tests, however, that the apparatus was behaving correctly.

The hourly rates available do not allow us to determine accurately the time of onset of the disturbance, but it is probable from the curve that it took place only a few minutes before 11^{00} hours. For the period 11^{00}—12^{00} hours, the neutron intensity was 550% of the normal, and it is possible that the short period maximum increase was greater than this. This increase is much greater than that observed for the ionising radiation at sea level — the increase observed by Elliot and Dolbear[9] at Manchester, using a coincidence counter system, was 12%, and this value agrees well with the increases observed at a number of European stations.

The neutron rate was much higher than normal for many hours after the maximum, and was significantly higher than normal at 24^{00} hours. This time variation is different from that of the ionising cosmic rays, which had almost returned to normal by 14^{00} hours.

It is clear that the increase in neutron intensity indicates a large increase in some particular component of the cosmic rays arriving at the top of the atmosphere, and that this component is relatively very efficient at producing neutrons at sea level. The persistence of the neutron increase at Manchester after sunset, and the absence of any increase in the ionising radiation observed at the equator rule out neutral particles from the sun as the active agent. We must conclude that the particles which approach the earth are charged, and have momentum above about 1000 MeV/c corresponding to the latitude cut-off at Manchester (see § 4, Table 4).

A simple calculation shows that they cannot be additional protons distributed over the latitude-sensitive intensity spectrum from 1000 to 15 000 MeV/c, for the ionisation produced by these latitude-sensitive primaries is about 7% of the whole cosmic ray effect at sea level, and an increase of 12% in the total ionising rays would correspond to an increase by a factor of about two, in rays uniformly distributed over the latitude-sensitive rays. The observed factor of increase of the neutrons is over 5. We may infer that if the effect were produced by incident protons, it was largely due to particles with momenta only a little above the latitude cut-off. On the other hand, mesons produced near the top of the atmosphere lose about $2 \cdot 10^9$ eV by ionisation before reaching sea level, and part of the incident radiation must have had sufficient energy to produce mesons of this energy.

In the later stages of the disturbance the ratio

$$\text{abnormal neutrons} / \text{abnormal mesons}$$

increased considerably, showing that the character of the incident particles underwent a gradual change.

We may assume tentatively that the main additional particles at the top of the atmosphere were protons with energies of the order $1—2 \cdot 10^9$ eV. If they were heavier nuclei containing neutrons as well as protons, a given magnetic rigidity would correspond to a lower energy per incident nucleon, and the incoming beam might contain in effect nucleons with energies down to $0{,}25 \cdot 10^9$ eV per nucleon. We cannot say whether heavier nuclei were in fact involved.

We discuss below (§ 5) the atmospheric transmission of the secondaries of relatively low energy primaries. If we assume that they were transmitted with an exponential attenuation of 150 gm/cm^2, we find that the maximum neutron increase observed after the solar flare represents the production of about 25 neutrons per cm per second (isotropically distributed) at the top of the atmosphere.

The neutron records were examined for small effects associated with radio fade-outs. These fade-outs are known to be associated with solar flares and Dolbear, Elliot and Dawton[10] have reported small increases of cosmic ray intensity associated with them.

The changes in intensity on any one occasion are usually small and are masked by the statistical fluctuations of the counting rate. It is possible to average the effect of a number of fadeouts by taking the fadeout as a zero of time, and adding the numbers of counts for all the hourly periods one, two, etc. hours before or after the zero.

Any systematic variation common to all fadeouts will then be added, and the importance of the statistical fluctuations will be diminished. Dolbear et al. applied this method to 35 daytime fadeouts occurring between 9^{00} h and 16^{00} h local time and found an increase of about 0,3% in the hour of the fadeout, gradually diminishing to about 0,1% in three hours.

In order sufficiently to reduce the statistical fluctuations in the neutron pile experiment, it was

[9] H. Elliot and D. W. N. Dolbear, J. Atmosph. Terr. Physics **1**, 37 [1950].

[10] D. W. N. Dolbear, H. Elliot and H. Dawton, J. Atmosph. Terr. Phys. **1**, 187 [1950].

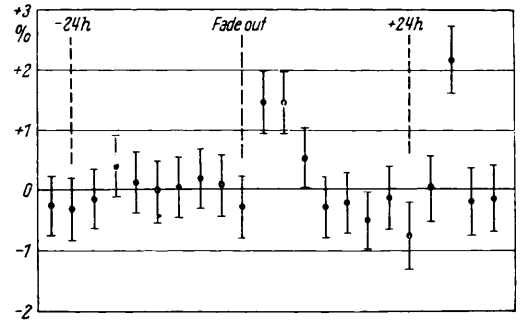


Fig. 2. Variation of neutron intensity associated with a number of radio fade-outs.

necessary to use three-hour intervals and the results are indicated in Fig. 2 which was obtained from 15 fadeouts.

This appears to show a variation different in character form that observed with the ionising rays. An increase in neutron intensity takes place after the fadeout the delay is of the order of a few hours but cannot be obtained accurately. The increases appears to persist for some hours. If the mean for the six-hour period following the fadeout is taken, the increase is statistically highly significant. There appears to be another increase about 27 hours after the fadeout. It is clear that these effects require further investigation.

§ 4. Latitude Effect on Neutrons at Sea Level

The discussion of the effects of the solar flare led us to investigate directly the latitude effect on neutrons at sea level, over the range of geomagnetic latitude 54°—59°. It is known that the latitude effect on the ionising radiation at sea level is not appreciable north of about 40° geomagnetic, and the measurements on the ionising radiation at higher altitudes are rather conflicting, though there is now good evidence that the cosmic ray intensity measured at high altitude, goes on increasing at least to geomagnetic latitude 60° (Biehl, Neher and Roesch[11]; Pomerantz and Vallarta[12]).

A portable neutron recorder was built for this experiment, using a paraffin pile containing boron trifluoride counters and a quantity of lead. Most of the neutrons recorded were produced in the lead. The system was relatively insensitive to neutrons produced outside the paraffin pile, and insensitive therefore to the exact nature of its surroundings. The recorder was fitted in a motor van, and operated on open sites at Jodrell Bank experimental station, near Manchester; at University College Exeter; and near Aberdeen*.

During the measurements the graphite-pile apparatus was kept operating at Manchester to detect any variations in the rate of neutron production there. No changes greater than statistical deviations were found.

Barometric coefficients for the paraffin recorder were determined during the experiments and were used to correct the counting rates to a common pressure.

The geomagnetic latitudes of the stations and the limiting energies and momenta of the cosmic ray particles for vertical incidence are given in Table 6, and the results of the latitude experiments are shown in Table 7.

Place	Exeter	Jodrell Bank	Aberdeen	
Geomagnetic Latitude	54,5	56,5	59,5	Degrees
Threshold momentum for vertical incidence (protons)	1,7	1.4	1,0	$\times 10^9$ eV/c
Threshold energy (protons)	1,0	0.7	0,4	$\times 10^9$ eV
Threshold momentum per nucleon for nuclei with $A = 22$	0,85	0,7	0,5	$\times 10^9$ eV/c
Threshold energy per nucleon for nuclei with $A = 22$	0,34	0,24	0,13	$\times 10^9$ eV

Table 6. Minimum momentum and energy for vertically incident particles at certain stations.

	Neutron Rate Corrected for pressure
Jodrell Bank (1) . .	414,8 ± 1,58
Exeter.	406,4 ± 1,45
Jodrell Bank (2) . .	416,2 ± 1,30
Aberdeen	408,7 ± 1,55
Jodrell Bank (3) . .	407,9 ± 2,04

Table 7. Neutron intensity measurements at certain stations.

[11] A. T. Biehl, H. V. Neher and W. C. Roesch, Physic. Rev. **76**, 914 [1949].

[12] M. A. Pomerantz and M. S. Vallarta, Physic. Rev. **76**, 1889 [1949].

* We are very grateful to Professor F. H. Newman and to Professor R. V. Jones for permission to work at these places and for their generous assistance.

The results for the variation from Jodrell Bank to Exeter are clear — there is a significant increase of about 2% in the neutron production between these stations.

The results for the comparison between Jodrell Bank and Aberdeen were complicated by instrumental effects. The results obtained at Jodrell Bank before and after the Aberdeen experiment do not agree and we must suppose that the Aberdeen value is to be compared with the second Jodrell value, the characteristics of the apparatus having changed during the journey to Aberdeen. There is probably no significant difference between the neutron intensity at these two stations.

§ 5. Discussion of the Latitude Results

There appears to be no previous direct measurements of the latitude effect on cosmic ray neutrons at sea level. A number of measurements have been made at aeroplane altitudes — the most complete of these have been made by Simpson[13] but his curves give inconsistent results when extrapolated to sea level.

Our experiments indicate that incident particles whose magnetic rigidity corresponds to protons of about 800 MeV can produce neutrons at the bottom of the atmosphere. The neutron increase between $\lambda\,54.5°$ and $\lambda\,56.5°$ is however, much smaller than would be obtained under the simple assumptions:

a) the incident spectrum follows a power law $dN = E^n\,dE$;

b) the relation between incident proton intensity and observed neutron intensity does not vary with energy.

For with these assumptions we have

$$(n+1)\,\frac{dE}{E} = \frac{dN}{N}$$

where E is the primary energy and N the observed neutron intensity. For our latitudes of 54.5°, 56.5° we have, using the Vallarta results for vertical incidence (Alpher[14])

$$\frac{dE}{E} = \frac{0{,}27}{0{,}8} = 0{,}34\,.$$

The observed value of dN/N is 0,02.

It follows that either the number of protons in the incident spectrum or the efficiency with which a proton at the top of the atmosphere produces a detectable neutron at the bottom is falling off very rapidly in this energy region. This is in accordance with our result that there is no increase in neutron intensity between $\lambda\,56.5°$ and $\lambda\,59.5°$.

A flattening of the incoming spectrum in this energy region is believed to exist (Singer and van Allen[15]), but since the primary spectrum is not cut off rapidly below latitude 60°, it appears that the ratio of the neutron intensity at the bottom of the atmosphere to the primary flux which produces it is decreasing rapidly above 50°.

This change may be due to a decreasing efficiency of neutron production at the top of the atmosphere or to a rise in the attenuation in the atmosphere. Simpson[13] found that the average attenuation of the neutrons present at any latitude increases with latitude, and his results are consistent with a rapid change of attenuation with energy in our region.

The efficiency of neutron production and the atmospheric attenuation are connected, since both depend on the behaviour of high energy nucleons. At high energies, the theory of nucleon cascades is apparently able to account for the behaviour of nucleons in the atmosphere (Messel[16]). At the lower energies we are considering here, the ionisation loss by protons is so rapid that the particles must come as neutrons through the whole of the atmosphere. If the primary proton energy is about 800 MeV, the protons lose on the average about 300 MeV before making their first nuclear collision. Neutrons formed at this stage may reach sea level without further collision, and it is known (de Juren[17]) that over a considerable range of energy above 150 MeV the cross section for inelastic collisions is about half the „geometrical" value. If a neutron loses energy in a nuclear collision, it may come into an energy region where the cross section increases rapidly. The main transmission ist therefore due to neutrons which go from their formation to sea level without collision, and the absorption is of the same order as that produced by cascade processes at higher energies.

For still lower primary energy, the energy of the first-generation neutrons is such that the transparency of air nuclei is less apparent and the atmospheric absorption increases rapidly. We cannot therefore detect at sea level any entering particles with energy

[13] J. A. Simpson, Physic. Rev. **73**, 1389 [1948].
[14] R. A. Alpher, J. Geophysic. Res. **55**, 437 [1950].
[15] S. F. Singer and J. A. van Allen, Physic. Rev. **80**, 133 [1950].
[16] H. Messel, Physic. Rev. **83**, 26 [1951].
[17] J. de Juren, Physic Rev. **80**, 27, 132 [1950].

less than that corresponding to entry at Manchester.

It must be noted that the increasing atmospheric absorption at low neutron energies probably affects the neutrons produced at Manchester by the great solar flare. The production of neutrons at the top of the atmosphere may then be greater than that estimated in § 3.

Conclusion

We conclude that the study of neutron intensity variations at sea level is a useful method for detecting changes in the energy of cosmic rays incident on the earth, and in particular in the lower end of the energy spectrum, down to rather less than 1000 MeV. We are now building a permanent neutron recorder to be operated continuously at Manchester.

We are very glad to present this work in homage to Professor Regener who has inspired and conducted so much work on the cosmic rays in the earth's atmosphere. In doing so, we voice the congratulations of Professor P. M. S. Blackett and the Manchester school of cosmic ray physics.

Vergleich von Reichweite und Energiespektrum der durchdringenden Teilchen der Ultrastrahlung

Von H. D. RATHGEBER*

Research Fellow, University of Melbourne; Australia

(Z. Naturforschg. **6a**, 598—602 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage

Die Absorption des durchdringenden Anteils der Ultrastrahlung in Wasser wird mit der Ablenkung der geladenen Ultrastrahlungsteilchen im Magnetfeld verglichen. Es wird gezeigt, daß keine plötzliche Änderung des Energieverlustes von $2 \cdot 10^8$ bis über $5 \cdot 10^{10}$ eV eintritt, und es wird daraus geschlossen, daß der größte Teil der Strahlung in diesem Bereich aus μ-Mesonen besteht. Die Ergebnisse sind weder mit der Bethe-Bloch-Theorie der spezifischen Ionisation noch mit der die Polarisation berücksichtigenden von Fermi zu vereinbaren. Sie werden am besten durch einen spezifischen Energieverlust gedeutet, der sich von $5 \cdot 10^8$ bis $3 \cdot 10^{10}$ eV nicht ändert und $(2{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^6$ eV g^{-1} cm^2 beträgt. Unmittelbare Messungen der wahrscheinlichen spezifischen Ionisation mit Proportionalzählrohr stimmen damit überein.

Im Jahre 1929 veröffentlichte Regener[1] die Ergebnisse seiner Absorptionsmessungen im Bodensee. Die stetige Abnahme der Ionisation bis zu Tiefen von 250 m zeigte zum ersten Male eindeutig das große Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung, das dasjenige aller bekannten Strahlen übersteigt. Da die γ-Strahlen die zur Zeit größte bekannte Durchdringungsfähigkeit besaßen und ihr Absorptionskoeffizient mit der Wellenlänge abnimmt, lag es nahe anzunehmen, daß die Ultrastrahlung eine Wellenstrahlung von noch kürzerer Wellenlänge sei. Die Zählrohrkoinzidenzmessungen von Bothe und Kolhörster[2] und die Wilsonkammeraufnahmen von Skobelzyn[3] waren die ersten einer langen Reihe von Experimenten, die bewiesen, daß die Ultrastrahlung in Meereshöhe hauptsächlich aus geladenen Teilchen besteht. Die experimentelle Bestätigung der Quantenelektrodynamik durch die Beobachtung der Elektronenschauer zeigte, daß die Energieverluste von elektromagnetischer Strahlung und leichten geladenen Teilchen außerordentlich rasch mit der Energie zunehmen. Diese Theorie sagt weiter aus, daß nur der Energieverlust von ungeladenen oder schwerer geladenen Teilchen so klein sei, daß sie mehrere hundert Meter Wasser zu durchdringen vermögen. Die Absorptionskurve in Wasser fand ihre Deutung als Reichweitekurve solcher Teilchen, den μ-Mesonen, von denen wir wissen, daß sie zerfallen. Es entsteht nun die Frage nach der Natur des kleinen Bruchteils der Strahlung, die in große Tiefen eindringt.

Eine Eigenschaft, die solche Aussagen zuläßt und die experimentell bestimmt werden kann, ist die Beziehung zwischen Reichweite und Energie der Teilchen. Die gleichzeitige Messung an ein und dem-

[1] E. Regener, Naturwiss. **17**, 183 [1929].
[2] W. Bothe u. W. Kolhörster, Naturwiss. **16**, 1045 [1928].
[3] D. Z. Skobelzyn, Z. Physik **43**, 354 [1927].

less than that corresponding to entry at Manchester.

It must be noted that the increasing atmospheric absorption at low neutron energies probably affects the neutrons produced at Manchester by the great solar flare. The production of neutrons at the top of the atmosphere may then be greater than that estimated in § 3.

Conclusion

We conclude that the study of neutron intensity variations at sea level is a useful method for detecting changes in the energy of cosmic rays incident on the earth, and in particular in the lower end of the energy spectrum, down to rather less than 1000 MeV. We are now building a permanent neutron recorder to be operated continuously at Manchester.

We are very glad to present this work in homage to Professor Regener who has inspired and conducted so much work on the cosmic rays in the earth's atmosphere. In doing so, we voice the congratulations of Professor P. M. S. Blackett and the Manchester school of cosmic ray physics.

Vergleich von Reichweite und Energiespektrum der durchdringenden Teilchen der Ultrastrahlung

Von H. D. RATHGEBER*

Research Fellow, University of Melbourne; Australia

(Z. Naturforschg. **6a**, 598—602 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage

Die Absorption des durchdringenden Anteils der Ultrastrahlung in Wasser wird mit der Ablenkung der geladenen Ultrastrahlungsteilchen im Magnetfeld verglichen. Es wird gezeigt, daß keine plötzliche Änderung des Energieverlustes von $2 \cdot 10^8$ bis über $5 \cdot 10^{10}$ eV eintritt, und es wird daraus geschlossen, daß der größte Teil der Strahlung in diesem Bereich aus μ-Mesonen besteht. Die Ergebnisse sind weder mit der Bethe-Bloch-Theorie der spezifischen Ionisation noch mit der die Polarisation berücksichtigenden von Fermi zu vereinbaren. Sie werden am besten durch einen spezifischen Energieverlust gedeutet, der sich von $5 \cdot 10^8$ bis $3 \cdot 10^{10}$ eV nicht ändert und $(2{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^6$ eV g^{-1} cm^2 beträgt. Unmittelbare Messungen der wahrscheinlichen spezifischen Ionisation mit Proportionalzählrohr stimmen damit überein.

Im Jahre 1929 veröffentlichte Regener[1] die Ergebnisse seiner Absorptionsmessungen im Bodensee. Die stetige Abnahme der Ionisation bis zu Tiefen von 250 m zeigte zum ersten Male eindeutig das große Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung, das dasjenige aller bekannten Strahlen übersteigt. Da die γ-Strahlen die zur Zeit größte bekannte Durchdringungsfähigkeit besaßen und ihr Absorptionskoeffizient mit der Wellenlänge abnimmt, lag es nahe anzunehmen, daß die Ultrastrahlung eine Wellenstrahlung von noch kürzerer Wellenlänge sei. Die Zählrohrkoinzidenzmessungen von Bothe und Kolhörster[2] und die Wilsonkammeraufnahmen von Skobelzyn[3] waren die ersten einer langen Reihe von Experimenten, die bewiesen, daß die Ultrastrahlung in Meereshöhe hauptsächlich aus geladenen Teilchen besteht. Die experimentelle Bestätigung der Quantenelektrodynamik durch die Beobachtung der Elektronenschauer zeigte, daß die Energieverluste von elektromagnetischer Strahlung und leichten geladenen Teilchen außerordentlich rasch mit der Energie zunehmen. Diese Theorie sagt weiter aus, daß nur der Energieverlust von ungeladenen oder schwerer geladenen Teilchen so klein sei, daß sie mehrere hundert Meter Wasser zu durchdringen vermögen. Die Absorptionskurve in Wasser fand ihre Deutung als Reichweitekurve solcher Teilchen, den μ-Mesonen, von denen wir wissen, daß sie zerfallen. Es entsteht nun die Frage nach der Natur des kleinen Bruchteils der Strahlung, die in große Tiefen eindringt.

Eine Eigenschaft, die solche Aussagen zuläßt und die experimentell bestimmt werden kann, ist die Beziehung zwischen Reichweite und Energie der Teilchen. Die gleichzeitige Messung an ein und dem-

[1] E. Regener, Naturwiss. **17**, 183 [1929].
[2] W. Bothe u. W. Kolhörster, Naturwiss. **16**, 1045 [1928].
[3] D. Z. Skobelzyn, Z. Physik **43**, 354 [1927].

selben Teilchen von Energie und Reichweite ist nur bis zu Reichweiten von der Größenordnung von einem Meter praktisch möglich. Selbst mit einem Bleiabsorber ist also nur ein kleiner Bruchteil der größten Reichweite experimentell zugänglich. Im Jahre 1935 haben zuerst Street, Woodward und Stevenson[4] gezeigt, wie die Reichweite-Energie-Beziehung durch Vergleich der Absorptionskurve mit dem integralen Energiespektrum gewonnen werden kann. Mit Hilfe seines Energiespektrums hat später Blackett[5] diese Methode weiter ausgebaut. Seitherige Fortschritte sowohl in der Messung der Absorptionskurve als auch des Energiespektrums erlauben jetzt, die Genauigkeit dieser Ergebnisse zu erhöhen und sie bis zu höheren Energien auszudehnen.

Methode

Die Absorptionskurve der Ultrastrahlung in einem Medium gibt die Intensität der Teilchen an, deren Reichweite größer als die Meßtiefe ist. Andererseits kennen wir aus dem integralen Energiespektrum die Intensität der Teilchen, deren Energie einen bestimmten Wert überschreitet. Durch Vergleich der Reichweite mit der Energie, bei gleichen Intensitäten, können wir die Reichweite-Energie-Beziehung erhalten.

Wir wollen nun die Bedingungen erörtern, unter denen dieses Verfahren gilt, und uns dabei im wesentlichen an Blacketts[5] Analyse anschließen. In jedem Reichweitenbereich soll nur eine Teilchenart so vorherrschend sein, daß der Einfluß der anderen vernachlässigbar ist. Außerdem soll in jedem solchen Bereich die Reichweite eine eindeutige gleichmäßig ansteigende Funktion der Energie sein. Zur Erfüllung dieser Bedingungen ist es notwendig, daß der Energieverlust im allgemeinen nur in kleinen Bruchteilen der Gesamtenergie erfolgt.

Wir werden zuerst aus den bekannten Messungen die Absorptionskurve für den harten Anteil der Ultrastrahlung ableiten. Wir definieren diesen, wie gebräuchlich, als denjenigen Anteil, der 10 cm Blei durchdringt, d. h. der größte Teil der Elektronkomponente wird ausgeschlossen. Das integrale Energiespektrum der Teilchen, die ebenfalls 10 cm Blei durchdringen, wird aus Ablenkungsmessungen im Magnetfeld ermittelt.

Die Reichweite-Energie-Beziehung wird dann durch graphischen Vergleich der beiden Kurven erhalten. Die Berechnung des Energieverlustes für die verschiedenen Energiebereiche folgt daraus.

Die Ergebnisse werden zum Schluß mit theoretischen Berechnungen des Energieverlustes und den Ergebnissen anderer experimenteller Methoden verglichen.

Die Absorptionskurve

In Weiterführung von Regeners Versuchen hat Ehmert[6] die Absorption der Ultrastrahlung im Bodensee mit Zählrohrkoinzidenzen gemessen. Unter

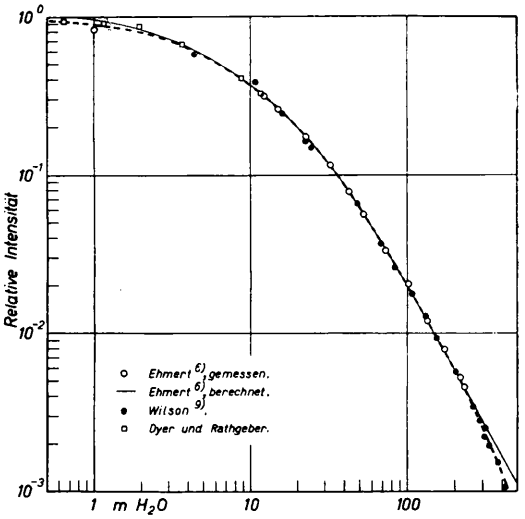


Abb. 1. Absorptionskurve für senkrechten Einfall der durchdringenden Komponente der Ultrastrahlung.

Berücksichtigung der Geometrie der Apparatur hat er daraus die Absorptionskurve für senkrechten Einfall berechnet.

Aus den folgenden Gründen haben wir diese Kurve zur Grundlage unserer Analyse genommen. Erstens ist sie in Material von niedriger Kernladung gemessen; die Strahlungsverluste, wenn überhaupt vorhanden, sind so klein als möglich. Zweitens ist die Masse des Absorbers genau bekannt, sowohl der Dichte als der Tiefe nach.

Die aus den Formeln für senkrechten Einfall berechnete Intensität ist in Abb. 1 als Funktion der Wassertiefe aufgetragen. Diese Absorptionskurve wurde ohne Absorber zwischen den Zählrohren gemessen; sie enthält also die Elektronenkomponente, die wir von dem Vergleich ausschließen wollen. Einige mit 5 cm Blei zwischen den Zählrohren gemessene Intensitäten zeigen, daß innerhalb der stati-

[4] J. C. Street, R. H. Woodward u. E. C. Stevenson, Physic. Rev. **47**, 891 [1935].
[5] P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **159**, 19 [1937].
[6] A. Ehmert, Z. Physik **106**, 751 [1937].

stischen Fehler in allen Tiefen der gleiche Bruchteil der Strahlung absorbiert wird. Dies wird durch Messungen von Clay[7] und Gemert[7] über dem in Frage kommenden Tiefenbereich bestätigt für Absorber von 5 und 10 cm Blei. Es ist weiter von Rossi und Klapman[8] berechnet worden, daß das Verhältnis von Sekundärelektronen zu den sie erzeugenden Mesonen nicht von der Energie der Mesonen abhängt. Wir sind also berechtigt, in Tiefen, wo Elektronen und Mesonen im Gleichgewicht sind, die durchdringende Ultrastrahlung als proportional zur Gesamtstrahlung anzunehmen. Für unseren Zweck, Vergleich mi dem Energiespektrum, genügt es, die relative Intensität zu kennen.

Es ist zu erwarten, daß bei dem Übergang von Luft zu Wasser die Elektronenkomponente nicht im Gleichgewicht mit der Mesonenkomponente steht. Dieser Übergang wird bis zu 11 m Wassertiefe erfaßt[9]. Die weiche Komponente wird durch 10 cm Blei zwischen den Zählrohren einer Koinzidenzapparatur von 10° Öffnungswinkel absorbiert.

Für Tiefen über 240 m werden die Bodenseemessungen mit den Messungen von Wilson[10] in einem Bergwerk ergänzt. Bei dem Versuch, die Ehmertsche Kurve mit der von Wilson zur Deckung zu bringen, fanden wir, daß es notwendig war, die von Wilson berechnete Äquivalenttiefe mit 0,95 zu multiplizieren. Dies ist im Einklang mit den Berechnungen von Hall und Halpern[11], die zeigen, daß der spezifische Energieverlust für zunehmendes Atomgewicht abnimmt.

Die obigen Erwägungen führen zur Konstruktion der gestrichelt gezeichneten Kurve, die als proportional zur durchdringenden Ultrastrahlung angenommen wird.

Das Energiespektrum

Es liegen aus den letzten Jahren mehrere Bestimmungen des Energiespektrums bis über $2 \cdot 10^{10}$ eV vor: von Owen und Wilson[12] und von Caro, Parry und Rathgeber[13] (im folgenden mit CPR abgekürzt), die mit Zählrohrapparaturen die Ablenkung der geladenen Ultrastrahlungsteilchen im Magnetfeld gemessen haben, und von Glaser, Hamermesh und Safonov[14], die dafür zwei Wilsonkammern benutzt haben.

Wir werden zum Zweck der vorliegenden Arbeit ausschließlich die CPR-Messungen benutzen, aus denen die vier integralen Energiespektren der Abb. 2 entnommen sind. Es ist klar ersichtlich, daß mit steigender Feldstärke, d. h. steigendem Auflösungsvermögen, die Spektren bei hohen Energien schneller und schneller abfallen. Da sie einer Grenzkurve zustreben, sind die Messungen von höchstem Auflösungsvermögen vorzuziehen. Deshalb haben wir die

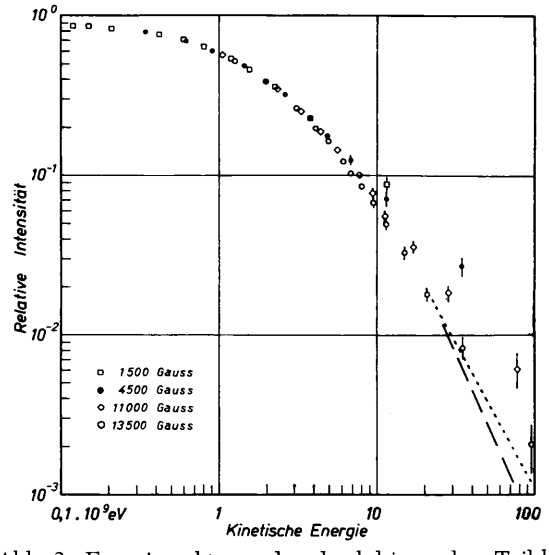


Abb. 2. Energiespektrum der durchdringenden Teilchen der Ultrastrahlung.

Messungen von Owen und Wilson, deren Auflösungsvermögen ($3 \cdot 10^{10}$ eV) kleiner ist als das von CPR ($5 \cdot 10^{10}$ eV), nicht benutzt. Ein weiterer Grund ist die unbekannte Korrektur für Teilchen kleiner Energie, die aus der Apparatur heraus abgelenkt worden sind. Wie die gute Überlappung der Energiespektren von CPR zeigt, ist diese Korektur hier richtig erfaßt worden.

In ihren Wilsonkammermessungen geben Glaser, Hamermesh und Safonov[14] ein Energiespektrum bis 10^{11} eV an. Ein Vergleich ihres integralen Energiespektrums der Form $E^{-1.2}$ mit den CPR-Messungen zeigt, daß es dem mit 11000 Gauß ge-

[7] J. Clay u. A. v. Gemert, Physica **6**, 497 [1939].
[8] B. Rossi u. S. J. Klapman, Physic. Rev. **61**, 414 [1942].
[9] Noch unveröffentlichte Messungen gemeinsam mit A. J. Dyer.
[10] V. C. Wilson, Physic. Rev. **53**, 340 [1938].
[11] O. Halpern u. H. Hall, Physic. Rev. **73**, 477 [1948].
[12] B. G. Owen u. J. G. Wilson, Proc. physic. Soc. Ser. A **62**, 601 [1949].
[13] D. E. Caro, J. K. Parry u. H. D. Rathgeber, Nature [London] **165**, 688 [1950]; Austral. J. Sci. Res. Ser. A **4**, 16 [1951].
[14] D. A. Glaser, B. Hamermesh u. G. Safonov, Physic. Rev. **80**, 625 [1950].

messenen Spektrum der Form $E^{-1,3}$ entspricht. Dies, zusammen mit den Schwierigkeiten der Korrektur bei Energien unterhalb 10^9 eV, rechtfertigt uns, diese Messungen ebenfalls als ungeeignet für unsere Zwecke auszuscheiden.

Die Gründe für die Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Feldstärken gemessenen Spektren können leicht eingesehen werden. Nach den CPR-Mes-

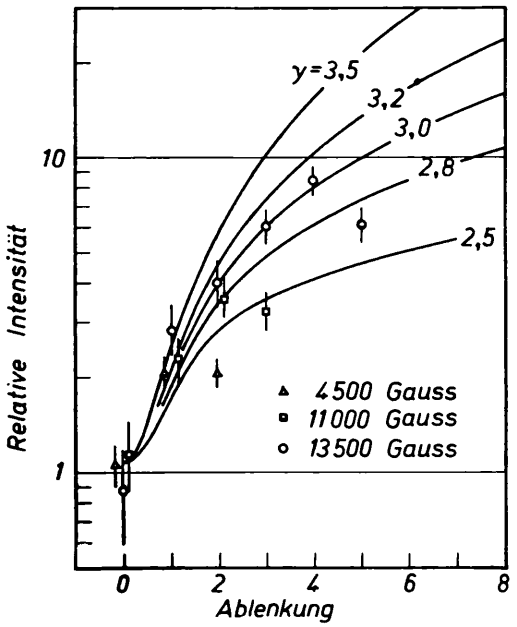


Abb. 3. Vergleich von Messung und berechneten Intensitäten als Funktion der Ablenkung.

sungen bei höchsten Feldstärken (s. [13], Abb. 9) nimmt die Intensität für kleine Ablenkungen stark zu. Die Intensität an einem Meßpunkt kleiner Ablenkung besteht nun zuerst aus dem Beitrag von Teilchen der Nennenergie, d. h. derjenigen Energie, die der Ablenkung entspricht. Infolge Streuung und mangelndem Auflösungsvermögen werden aber auch Teilchen sowohl höherer als auch niedrigerer Energie zu der gemessenen Intensität am Meßpunkt beitragen. Es ist nicht so, daß die Teilchen höherer Energie ebensoviel dazu beitragen wie die niedrigerer; infolge der Intensitätszunahme überwiegt vielmehr der Beitrag der Teilchen niedrigerer Energie denjenigen der Teilchen höherer Energie und übersteigt sogar denjenigen der Nennenergie. Die mittlere Energie der bei einer bestimmten Ablenkung registrierten Teilchen ist deshalb nicht die Nennenergie, sondern eine kleinere. Dieser Unterschied zwischen Nennenergie und mittlerer Energie nimmt mit steigender Energie stark zu und führt zu einer langsameren Abnahme, als der Wirklichkeit entspricht.

Wir haben diese Schwierigkeiten in der folgenden Weise vermieden. Es wird ein differentielles Energiespektrum von auf die Apparatur einfallenden Teilchen von der Form $E^{-\gamma}$ angenommen. Daraus wird unter Berücksichtigung der Verteilung ohne Magnetfeld die Intensität als Funktion der Ablenkung numerisch berechnet. Diese Intensitätsfunktion wird über die Breite der Zählintervalle (bei CPR „counting units") integriert. Durch dieses Verfahren wird das ursprüngliche Energiespektrum mathematisch derselben Verformung unterworfen wie in der Apparatur. Aus dem Vergleich so gewonnener Kurven (Abb. 3) mit den Meßergebnissen ist ersichtlich, daß γ zwischen 2,8 und 3,2 liegt für die Punkte kleinster Ablenkung. Diese Grenzen, die bis 10^{11} eV gültig sind, sind in Abb. 2 als punktierte und gestrichelte Geraden der Steilheit $2{,}8 - 1 = 1{,}8$ und $3{,}2 - 1 = 2{,}2$ für das integrale Spektrum gezeichnet.

Die Reichweite-Energie-Beziehung und der Energieverlust

In der Absorptionskurve und dem Energiespektrum besitzen wir die für unseren Vergleich notwendigen Unterlagen. Für diesen bestehen zwei Möglichkeiten: es kann entweder ein Punktpaar, für das die Reichweite und die Energie bekannt sind, zur Deckung gebracht oder eine möglichst gute Deckung beider Kurven angestrebt werden.

Für die erste Methode sind keine zuverlässigen Messungen für größere Absorberdicken vorhanden. Das Punktpaar für keinen Absorber und verschwindende Energie leidet daran, daß die Intensität der Teilchen von einer Energie $< 5 \cdot 10^8$ eV in den CPR-Messungen infolge Streuung zu klein ist.

Wir haben die zweite Methode in Abb. 4 angewandt. Die auf durchsichtiges Logarithmenpapier gezeichneten Abb. 1 und 2 wurden so lange parallel verschoben, bis eine zufriedenstellende Deckung erreicht wurde. Wie ersichtlich, liegen die Unterschiede zwischen 5 und 10% in der Intensität bei niedrigen Energien in der erwarteten Richtung. Es darf dabei auch nicht vergessen werden, daß für μ-Mesonen von Energien $< 2 \cdot 10^8$ eV die Energieverluste stark ansteigen. Es läßt sich abschätzen, daß der Einfluß dieses Effektes auf die Proportionalität von Reichweite und Energie, die durch die Überdeckung angenommen wird, bei ungefähr $5 \cdot 10^8$ eV verschwindet.

Wie ersichtlich, decken sich die Kurven innerhalb der Meßfehler über den ganzen weiteren Verlauf bis

zu 10^{11} eV. Erstens haben wir aus der Stetigkeit den Schluß zu ziehen, daß wir es mit einer in bezug auf die Energieverluste homogenen Strahlung zu tun haben. Denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß Unterschiede in dem Energieverlust zweier Strahlenarten gerade durch die Änderung ihrer relativen Anzahl kompensiert werden. Es wird daher der Hauptteil der Strahlung in dem untersuchten Bereich wie in Meereshöhe aus μ-Mesonen bestehen.

Zweitens tritt im Unterschied zu Blacketts Ergebnissen[5] keine Zunahme des Energieverlustes

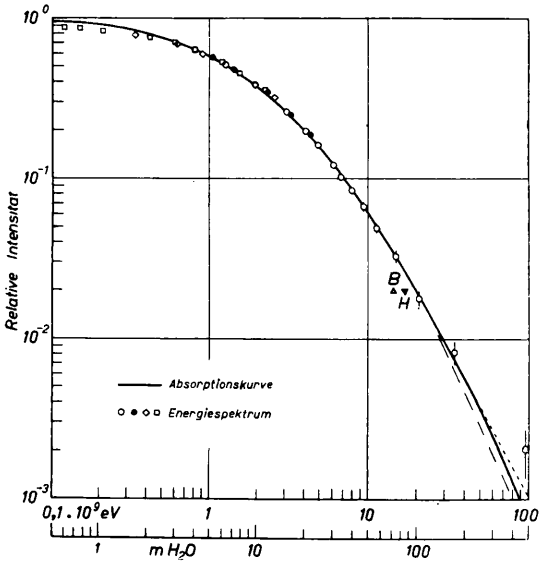


Abb. 4. Vergleich von Absorptionskurve und Energiespektrum.

mit zunehmender Energie bis zu $5 \cdot 10^{10}$ eV auf, darüber hinaus ist keine Aussage infolge der Meßfehler möglich. Der Einsatz der Energieverluste durch Bremsstrahlung ist für μ-Mesonen zu $10^6 (\mu/\mathrm{m})^2 = 4{,}5 \cdot 10^{10}$ eV abgeschätzt worden. Unsere Ergebnisse zeigen, daß unterhalb dieser Grenze keine zusätzlichen Energieverluste einsetzen.

Nach der Theorie der Energieverluste durch unelastische Zusammenstöße ist zu erwarten, daß die Verluste durch Ionisation und Anregung mit steigender Energie langsam zunehmen. Wir wollen untersuchen, ob die Fehlergrenzen klein genug sind, um diese Zunahme nachzuweisen.

Wir nehmen an, daß der Energieverlust im Bereich von 0,5 bis $2 \cdot 10^9$ eV mit einer mittleren Energie von $1{,}25 \cdot 10^9$ eV richtig sei. Aus der Bethe-Bloch-Theorie entnehmen wir, daß der Energieverlust von 1,25 bis $11 \cdot 10^9$ eV der mittleren Energie des Bereiches von 2 bis $20 \cdot 10^9$ eV um 29% zunimmt[11]. Die Zunahme der Reichweite von 2 bis $20 \cdot 10^9$ eV wäre also um ebensoviel verkürzt, d. h. die Absorptionskurve sollte durch den Punkt B in Abb. 4 gehen. Die Energieverluste der μ-Mesonen nehmen also langsamer zu, als der Bethe-Bloch-Theorie entspricht.

Es ist von Fermi[15] darauf hingewiesen worden, daß die Zunahme infolge Polarisation langsamer erfolgen sollte. Der Energieverlust ist von Halpern und Hall[11] für verschiedene Medien berechnet worden. Da der Energieverlust in Wasser nach dieser Berechnung von 1,25 bis $11 \cdot 10^9$ eV um 16% zunimmt, sollte die Absorptionskurve durch den Punkt H gehen. Selbst bei Berücksichtigung der Meßfehler und der Fehler bei der Anpassung der verschiedenen Energiespektren ist es bei weiterer Verschiebung der Kurven nicht möglich, die Absorptionskurve durch den Punkt H gehen zu lassen unter gleichzeitiger guter Anpassung bei Energien unterhalb $2 \cdot 10^9$ eV.

Durch gleichzeitige Messung der Ionisation von durchdringenden Teilchen mit einem Proportionalzähler und ihrer Ablenkung im Magnetfeld haben Goodman, Nicholson und Rathgeber[16] festgestellt, daß die wahrscheinliche spezifische Ionisation langsamer zunimmt, als der Fermi-Theorie entspricht. Es sind hauptsächlich die entfernten Zusammenstöße, die meistens nur zu Anregungen führen, die in der Theorie zur relativistischen Zunahme des Energieverlustes beitragen. Es besteht somit die Möglichkeit, daß der Energieverlust trotz nahezu konstanter Ionisation zunimmt. Das Ergebnis unseres Vergleichs schließt diese Erklärung aus.

Das Verhältnis von Reichweite und Energie in Abb. 4 ergibt den spezifischen Energieverlust zwischen $5 \cdot 10^8$ und $3 \cdot 10$ eV zu $(2{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^6$ eV g^{-1} cm^2, während der theoretische Energieverlust in Wasser $2{,}05 \cdot 10^6$ eV g^{-1} cm^2 am Minimum der Kurve beträgt. Diese gute Übereinstimmung schließt aus, daß μ-Mesonen für einen Teil ihrer Reichweite ihre Ladung verlieren und so lange als neutrale Mesonen keine Energieverluste[17] erleiden.

[15] E. Fermi, Physic. Rev. **57**, 485 [1940].
[16] P. Goodman, K. P. Nicholson u. H. D. Rathgeber, Proc. Physic. Soc. Ser. A **64**, 96 [1951].
[17] K. H. Höcker, Ann. Physik **6**, 353 [1949].

Absorptionsanalyse der sternauslösenden Komponenten der Ultrastrahlung

Von E. SCHOPPER, K. H. HÖCKER, E. RÖSSLE

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft in Weißenau und der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 603—613 [1951]; eingegangen am 20. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage

Die Zahl der durch Ultrastrahlung in 2950 m Höhe hinter Blei-, Eisen- und Kohle-Absorbern ausgelösten Kernzertrümmerungen (Sterne) wird gemessen. In Blei und Eisen tritt ein Übergangseffekt der Sternhäufigkeit mit einer Zunahme um 35% bei 1,2 cm Blei bzw. 4,5 cm Eisen auf. Die beiden Maxima werden einer Sternauslösung durch Photonen zugeschrieben und der Anteil der durch Photonen in Luft erzeugten Sterne zu 10% der Gesamthäufigkeit festgelegt. Diese Deutung ist verträglich mit dem experimentell bekannten Wirkungsquerschnitt der Sternauslösung durch Photonen ($5 \cdot 10^{-27}$ cm^2) und der Intensität der Photonenkomponente. Die Höhe, Lage und Form der Maxima ist in Übereinstimmung mit der aus der Kaskadentheorie errechneten Vermehrung. Weitere Maxima der Sternhäufigkeit werden bei 20 cm in Blei, bei 18—20 cm in Graphit der Dichte 2, festgestellt.

Die Kern-Wechselwirkungen der kosmischen Strahlung in der Materie, die als Phänomen der „Sterne" in photographischen Platten oder in der Wilson-Kammer beobachtet werden, pflegt man einfacherweise einer global als N-Komponente bezeichneten Strahlung zuzuschreiben, ohne dabei die Frage nach ihrer Teilchennatur explicite zu berühren. Die formale Berechtigung dazu ergibt sich aus der in guter Näherung exponentiellen Abnahme der Sternhäufigkeit in der Atmosphäre oder hinter Materie-Absorbern. Es ist heute bekannt, daß der überwiegende Anteil der beobachteten Sternhäufigkeit von energiereichen Nucleonen ($E > 10^9$ eV) und ihren sekundären Nucleonen ($E > {}^1/_2 \cdot 10^8$ eV) gebildet wird. Jedoch ist die Beteiligung der übrigen in der kosmischen Strahlung enthaltenen Teilchen an der Erzeugung von Sternen im Verhältnis ihrer Häufigkeit und ihres jeweiligen Wirkungsquerschnittes für nucleare Wechselwirkungen sicher nicht vernachlässigbar. Wir haben in einer früheren rechnerischen Untersuchung[1] versucht, auf Grund der experimentellen Daten der Intensitäten und Wirkungsquerschnitte die Beteiligung der einzelnen Komponenten der kosmischen Strahlung an der Sternerzeugung in verschiedenen Höhen zu ermitteln. Wir haben seinerzeit (1948/49) den Anteil der sekundären Nucleonen an der Sternauslösung aus ungenügender Kenntnis ihres Energie-Spektrums erheblich unterschätzt und waren gezwungen, die beobachteten Sternhäufigkeiten, besonders in den unteren Atmosphärenschichten, durch Hinzuziehung anderer Teilchen zu erklären.

Die damaligen Abschätzungen, die in dieser Hinsicht als überholt zu betrachten sind, veranlaßten uns zu einer eingehenden experimentellen Untersuchung der Beteiligung der einzelnen Komponenten an der Sternerzeugung durch eine Absorptionsanalyse der N-Komponente in verschiedenen Materialien.

Wir haben im Herbst 1949 Absorptionsversuche mit elektronenempfindlichen Kernspurplatten (Kodak NT 4 und Iford G 5-Platten) aufgenommen, die wir auf der Zugspitze (2950 m über NN) hinter Absorbern von Blei, Eisen und Kohle (Graphit) exponierten[2,3]. Es lagen damals die Ergebnisse von Heitler und Powell[4] vor, die hinter Bleiabsorbern einen Übergangseffekt der Einzelspuren von Protonen bei 1—2 cm Bleidicke gefunden hatten, und die Arbeiten von Bernardini und Mitarbeitern[5], mit einem ähnlichen Übergangseffekt für (energiearme) Sterne. Im Anschluß an Absorptionsmessungen von Perkins[6] hatten George und Jason[7] Sternhäufig-

[1] K. H. Höcker u. E. Schopper, Ann. Physik VI, **6**, 338 [1949].

[2] E. Schopper, K. H. Höcker u. G. Kuhn, Physic. Rev. **82**, 445, 446 [1951]; Physiker-Tagung Bad Nauheim, Oktober 1950.

[3] G. Kuhn, Diplomarbeit Stuttgart 1951.

[4] W. Heitler, C. F. Powell u. H. Heitler, Nature [London] **146**, 65 [1940].

[5] G. Bernardini, G. Cortini u. A. Manfredini, Nuovo Cimento **5**, 511 [1948]; Cosmic Radiation, Bristol Sympos. 1948; Physic. Rev. **74**, 845 [1948]; **76**, 1792 [1949]; **79**, 925 [1951].

[6] D. H. Perkins, Nature [London] **160**, 707 [1947].

[7] E. P. George u. A. C. Jason, Nature [London] **162**, 333 [1948]; Proc. physic. Soc. **62**, 243 [1949]; Cosmic Rad., Bristol Sympos. 1948.

keiten hinter Blei und Kohle bis zu großen Absorberdicken gemessen, ohne allerdings bei dem großen Abstand ihrer Meßpunkte einen Übergangseffekt zu beobachten. (In der bis 200 g cm^{-2} gemessenen Absorptionskurve in Kohle[7a] ist ein Maximum bei 50 g cm^{-2} entsprechend 20—25 cm Kohle angedeutet.) In der gleichen Richtung gingen Versuche von Harding, Lattimore, Li und Perkins[8] mit Eis-Absorbern bis 5 m Dicke auf 3540 m Höhe. Einen eindeutigen Übergangseffekt der Sternhäufigkeit hinter Blei bei 1 cm Absorberdicke fanden Lord und Schein[9] in der Stratosphäre (50 mm Hg), desgleichen berichten Shapiro und Mitarbeiter[9a] in einer kürzlich erschienenen Notiz über ein Maximum hinter 2 cm Blei und ein weiteres Maximum hinter 5—7 cm, ebenfalls in der Stratosphäre.

Unsere eigenen Messungen ergeben ein eindeutiges Übergangsmaximum der Sternhäufigkeit hinter 1,2 cm Blei in Übereinstimmung mit obigen Beobachtungen[4, 5, 9, 9a], und ein solches hinter 4,5 cm Eisen; wir ordnen sie einer Beteiligung von Photonen an der Sternerzeugung zu, die in Luft 10% der beobachteten Häufigkeit ausmacht. Darüber hinaus finden wir bisher ebenfalls nicht bekannte Maxima der Sternhäufigkeit hinter 20 cm (225 g cm^{-2}) Bleiabsorber und hinter 20 cm (40 g cm^{-2}) Kohleabsorber (Graphit) der Dichte 2. In Graphit der Dichte 1 beginnt ebenfalls ein Anstieg der Sternhäufigkeit bei etwa 15 cm mit flacherem Abfall.

I. Experimentelle Ergebnisse

Die prinzipielle Form der Blei- und Kohle-Absorber zeigt Abb. 1. In diesen Absorbern wurden in Abständen von 1 bzw. 2 cm Platten teils in horizontaler, teils in vertikaler Lage, gleichzeitig exponiert. Die Eisenabsorber waren Hohlkugeln von 20—35 cm Durchmesser mit verschiedener Wandstärke. Die Absorber waren in einer Holzbaracke einige Meter unter dem Gipfel des Zugspitz-Observatoriums in 2950 m über NN entsprechend 700 g cm^{-2} Luftschicht unter einem Holzdach von 5 g cm^{-2} Dicke untergebracht.

Mit jedem dieser Absorber wurden von 1949 bis 1951 mindestens drei Meßreihen durchgeführt mit Expositionszeiten von 20 bis 60 Tagen.

Zur experimentellen Technik und zur Auswertung sei noch folgendes bemerkt: Für die Entwicklung der 400 μ dicken Platten wurde ein Kalt-Warm-Zyklus[10] angewendet[11, 3].

Der Auswertung der Platten liegt folgendes Schema zugrunde: Als Stern zählt jedes Ereignis mit mindestens zwei Spuren aus einem gemeinsamen Zentrum, von denen mindestens eine eine Länge $> 70\,\mu$ haben muß. Zweier-Sterne wurden gezählt, wenn Streuung einwandfrei ausgeschlossen war. Jeder Stern ist als schematisches Faksimile registriert, das die Kennzeichnung des auslösenden Teilchens (neutral oder geladen) sowie der Spuren (schwarz, grau, relativistisch) enthält. Die durch negative π-Mesonen ausgelösten σ-Sterne sind gesondert gezählt.

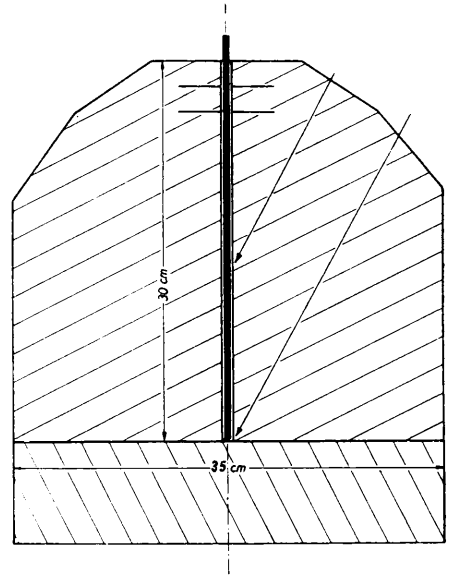


Abb. 1. Schematische Form des Blei- und Graphit-Absorbers.

a) Die Häufigkeit der Sterne mit $\geqq 2$ Spuren

Die Abb. 2, 3 und 4 geben die relative Häufigkeit aller Sterne mit mindestens 2 Spuren wieder, aufgetragen über der jeweiligen Dicke des Absorbers als Zusammenfassung der bisher ausgewerteten Messungen. Die Werte der jeweiligen Null-Platte der verschiedenen Meßreihen sind auf 100% normiert. Nicht mitgerechnet sind darin die σ-Sterne. Ohne Berück-

[7a] J. C. Barton, E. P. George u. A. C. Juson, Proc. physic. Soc. (A) **64**, 175 [1951].

[8] J. B. Harding, S. Lattimore, T. T. Li u. D. H. Perkins, Nature [London] **163**, 319 [1949].

[9] J. J. Lord u. M. Schein, Physic. Rev. **75**, 1956 [1949].

[9a] M. Shapiro, B. Stiller, M. Birnbaum u. F. W. O'Dell, Physic. Rev. **83**, 455 [1951] (Zusatz b. d. Korrektur).

[10] C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini u. R. N. Payne, Nature [London] **122**, 102 [1948]. C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini u. L. Vermaesen, Bull. Centr. physic. Nucl. Brüssel 1950.

[11] W. Braun, Diplomarbeit Stuttgart 1951.

sichtigung der Zweier-Sterne ist der Kurvenverlauf derselbe, mit entsprechend geringerer Absoluthäufigkeit.

Die in den Abb. 2, 3, 4 eingezeichneten Kurven a, b, c, d stellen eine Zerlegung der gemessenen Sternhäufigkeit in die von verschiedenen Komponenten er-

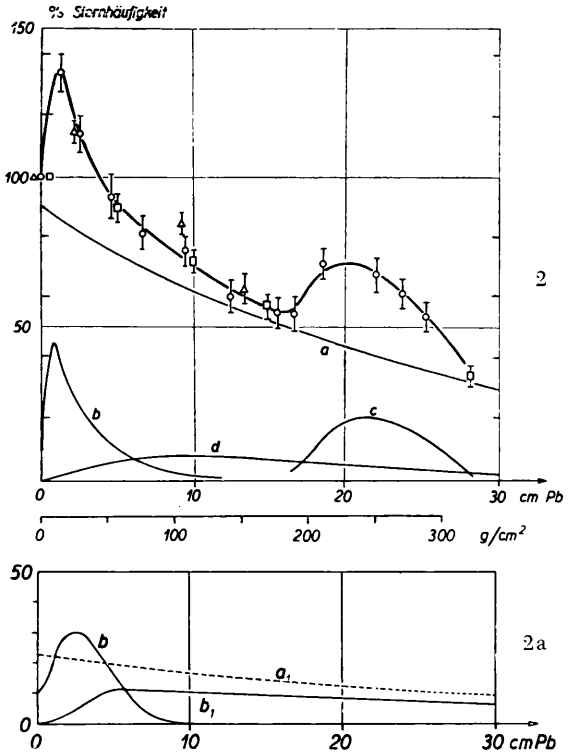


Abb. 2. Relative Sternhäufigkeit (≧ 2 Spuren) hinter Blei in 2950 m Höhe. ○ ○ ○ ○ eigene Messungen; □ □ Werte von George und Jason[7]; △ △ Werte von Bernardini und Mitarbb.[5]. Absorber nach Abb. 1; horizontale und vertikale phot. Platten. Kurven a, b, c, d Komponenten-Analyse, a = nuclearer Anteil der Sternhäufigkeit, b = Photonen-Anteil der Sternhäufigkeit, c, d siehe Text.

Abb. 2a. Berechnete Komponenten-Analyse. a_1 Sternanteil relativistischer Nucleonen, b Sterne aus Kaskadenphotonen, b_1 aus π^0-Photonen.

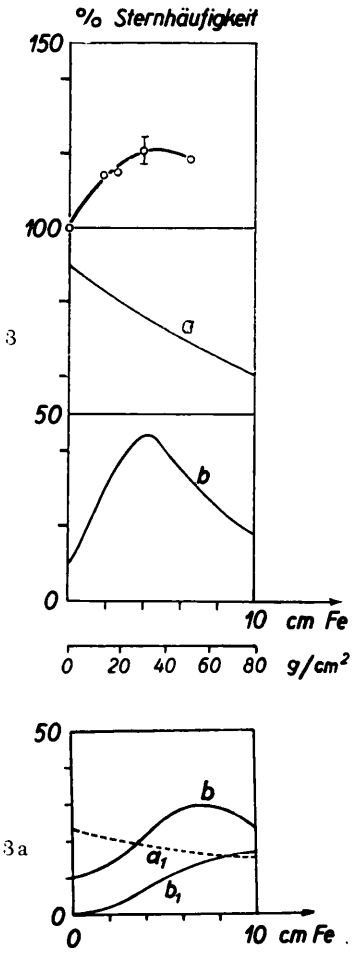


Abb. 3. Relative Sternhäufigkeit (≧ 2 Spuren) hinter Eisen in 2950 m Höhe. Kugelabsorber; Kurven a, b Komponenten-Analyse, a = nuclearer Anteil der Sternhäufigkeit, b = Photonen-Anteil der Sternhäufigkeit.

Abb. 3a. Berechnete Komponenten-Analyse. a_1 Sternanteil relativistischer Nucleonen, b Sterne aus Kaskadenphotonen, b_1 Sterne aus π^0-Photonen.

zeugten Anteile dar, die wir im folgenden begründen werden. Kurve a repräsentiert den von der nuclearen Komponente ausgelösten Sternanteil, Kurve b den Anteil der photonausgelösten Sterne, der in Blei und Eisen zu Maxima bei 1,2 bzw. 4,5 cm führt (b-Maxima). Die Kurven c entsprechen einer rein formalen Analyse der gemessenen Häufigkeitskurve nach Abzug der Komponenten (a + b) (c-Maximum). In Blei ergibt sich dabei noch eine Restkomponente d, deren Verlauf und Größe bei unserer formalen Analyse jedoch nicht repräsentativ zu sein braucht. Wir geben weiter unten eine mögliche Deutung.

b) σ-Sterne

An den Übergangseffekten sind die durch Einfang negativer π-Mesonen ausgelösten σ-Sterne, die in den Sternhäufigkeiten der Abb. 2, 3, 4 nicht enthalten sind, nur in geringem Maße beteiligt. Wir geben in Tab. 1 ihre Häufigkeiten hinter Blei und Graphit im Absolutbetrag an, zu vergleichen mit der Gesamthäufigkeit der übrigen Sterne ohne Absorber $z = 14{,}4 \pm 0{,}7/\mathrm{cm}^3 \cdot d$. Bemerkenswert ist der beim Eintrit in

Absorberdicke cm	σ-Sterne/cm$^3 \cdot d$ Pb	C
0	0,147 ± 0,03	0,37 ± 0,05
1,2	0,29 ± 0,07	
2,4	0,54 ± 0,2	0
5,6	0,52 ± 0,2	
10		0,25 ± 0,06
11,6	0,43 ± 0,2	0,61 ± 0,15
18,6	0,54 ± 0,2	0,64 ± 0,15
22,4	0,50 ± 0,2	0,62 ± 0,15

Tab. 1. Absoluthäufigkeiten der σ-Sterne hinter Blei und Graphit in 2950 m Höhe.

den Kohle-Absorber beobachtete anfängliche Abfall der σ-Sternhäufigkeit, der statistisch gesichert ist.

e) Absorberform und Lage der Maxima

Die Idealform der Hohlkugel ließ sich aus Transportgründen nicht generell einhalten. Wir haben für die Blei- und Kohle-Messungen einige Kontrollpunkte mit Ideal-Absorbern gemessen. Für die anderen Absorber wurde unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Einfallsintensität $I(\vartheta)$ der N-Komponente eine möglichst gute geometrische Näherung ermittelt.

Wir betrachten von den einfallenden Nucleonen — die den Hauptanteil an der Sternauslösung ausmachen — zwei Gruppen:

1. Die erste umfaßt die energiereichen Nucleonen mit Energien $> 5 \cdot 10^8$ eV. Nach den Messungen der Bristol-Gruppe[12a,d] und von Harding[13] an Sekundärteilchen aus Sternen in 3540 m Höhe besteht bei den energiereichen Nucleonen eine starke Bevorzugung der Richtung des auslösenden Nucleons. Wenn wir in großer Höhe ($x = 0$) die Intensität der Primärstrahlung richtungsisotrop annehmen, ergibt sich für die Höhe x mit der Bezeichnung $I(x, 0) = I_v$ die gerichtete Intensität

$$I(x, \vartheta) = I_v e^{-a x/\cos\vartheta}, \qquad (1)$$

dabei ist $a^{-1} = 138\ \mathrm{g\,cm^{-2}}$ die Absorptionslänge, die sich aus der Höhenabhängigkeit der Sternhäufigkeit in der Atmosphäre ergibt[1,7,14–17].

[12] a) R. H. Brown, U. Camerini, P. H. Fowler, H. Heitler u. D. T. King, Philos. Mag. J. Sci. **40**, 862 [1949]. b) U. Camerini, T. Coor, J. H. Davies, P. H. Fowler, W. O. Lock, H. Muirhead u. N. Tobis, Philos. Mag. J. Sci. **40**, 1073 [1949]. c) P. H. Fowler, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 169 [1950]. d) U. Camerini, P. H. Fowler, W. O. Lock u. H. Muirhead, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 413 [1950]. e) A. G. Carlson, J. E. Hooper u. D. T. King, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 701 [1950].

Mit dieser Richtungsverteilung, die nach Deutschmann[18] auch die ausgedehnten Luftschauer auf Meereshöhe zeigen, wird die Zahl der Sterne $n(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta$, die in der Flächeneinheit einer horizontalen photographischen Platte der Emulsionsdicke D mit dem Wirkungsquerschnitt Q durch die über das gesamte Azimut aus dem Zenitwinkel $\mathrm{d}\vartheta$ einfallende Strahlung erzeugt werden

$$n(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta = 2\pi I_v N D Q e^{-a x/\cos\vartheta} \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta \qquad (2)$$

(N = Zahl der Atome $\cdot\ \mathrm{cm^{-3}}$).

Die Funktion hat für $\vartheta = 25°$ ein Maximum; der Hauptanteil der durch energiereiche Nucleonen ausgelösten Sterne wird demnach durch Strahlungsanteile aus diesem Zenitwinkel gebildet. Für vertikal liegende Platten gilt eine analoge Abschätzung.

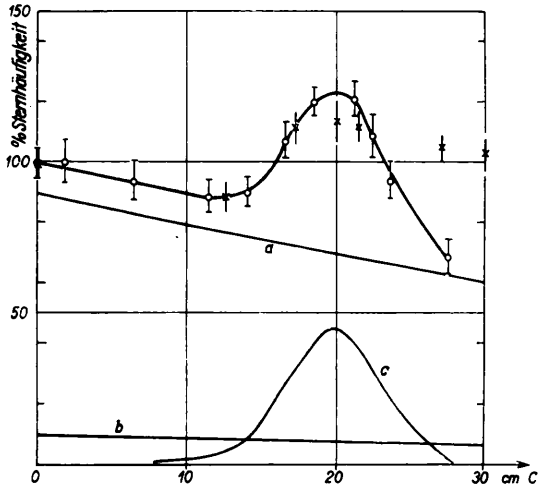


Abb. 4. ○ ○ Relative Sternhäufigkeit ≧ 2 Spuren) hinter Kohlenstoff in 2950 m Höhe. Absorber nach Abb. 1 (0 bis 35 cm, Dichte $\varrho = 2\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$. Kurven a, b, c Komponenten-Analyse. a = nuclearer Anteil der Sternhäufigkeit, b = Photonen-Anteil der Sternhäufigkeit, c siehe Text. x x Relative Sternhäufigkeit hinter Kohlenstoff in 2950 m Höhe. Absorber nach Abb. 1 (0—45 cm, Graphitpulver $\varrho = 1\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$).

2. Die zweite Gruppe enthält die energieärmeren Nucleonen $5 \cdot 10^7 < E < 5 \cdot 10^8$ eV, die noch Sterne auszulösen vermögen und in der photographischen Platte die sogenannten „grauen" Spuren bilden. So-

[13] J. B. Harding, Philos. Mag. J. Sci. **42**, 63 [1951].
[14] M. Teucher, Physiker-Tagung in Frankfurt, April 1951; Physik. Verhandl. **3**, 1951.
[15] B. Rossi, Rev. mod. Physics **20**, 537 [1948].
[16] H. Yagoda, Proc. Echo Lake Conf. 169. **1949**.
[17] E. O. Salant, J. Hornbostel u. E. M. Dollmann, Physic. Rev. **74**, 694 [1948].
[18] M. Deutschmann, Z. Naturforschg. **2a**, 61 [1947].

weit sie aus mehrspurigen Sternen hervorgehen, ist ihre Winkelverteilung weitgehend isotrop[12a]. Daneben finden Lattimore[19] sowie Cuër und Morand[20] bei der Untersuchung der Richtungsverteilung von Einzelprotonen einen erheblichen Anteil von Teilchen, die in der photographischen Platte sich um den Zenitwinkel $\vartheta \sim 30^\circ$ gruppieren.

Wir können als eine angemessene Mittelung eine $\cos^2$-Verteilung[21,22] zugrunde legen. Dann ergibt sich an Stelle von (2)

$$n(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta = 2\pi I_v N D Q \cos^2\vartheta \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,. \qquad (3)$$

Die Verteilungsfunktion (3) ist als Polardiagramm in Abb. 5 dargestellt. Der Hauptanteil der Sterne wird aus Strahlungsrichtungen $\vartheta = 35^\circ$ gebildet. Dieser

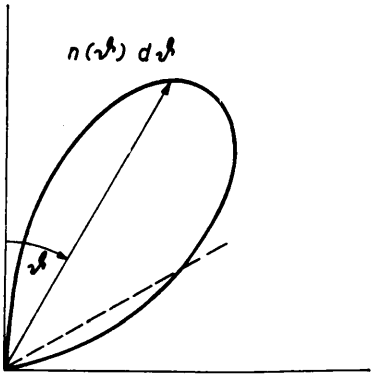


Abb. 5. Relative Sternhäufigkeit $n(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta$, erzeugt in einer horizontalen photographischen Schicht durch die aus dem Zenitwinkelelement ϑ, $\vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ einfallende N-Strahlung.

Verteilung ist die Form unserer Absorber gut angepaßt. Die vertikale Schichtdicke des Absorbers ist entsprechend auf eine effektive umzurechnen.

Wir haben bei den einzelnen Meßreihen die Form und die Tiefe der Blei- und Graphit-Absorber teilweise geändert, um festzustellen, ob ein Einfluß der Absorberform auf die Übergangskurve vorliegt. Ein Meßpunkt des b-Maximums bei 1 cm Bleidicke z. B. wurde durch einen Ideal-Absorber kontrolliert; er liegt auf der mit dem Absorber nach Abb. 1 gemessenen Kurve.

Eine gute Übereinstimmung der Lage unseres b-Maximums ist vorhanden mit dem von Lord und Schein[9] in der Stratosphäre mit einem ähnlichen Blei-Absorber gemessenen Übergangsmaximum der Sternhäufigkeit (Abb. 6).

Für das c-Maximum in Blei finden wir denselben Kurvenverlauf mit einem 22, 27 und 30 cm tiefen Absorber. Eine geringe Verschiebung des c-Maximums tritt bei einer Änderung der Absorber-*Breite* auf, die sich als Änderung der effektiven Absorbertiefe für schräg einfallende Strahlung auswirkt.

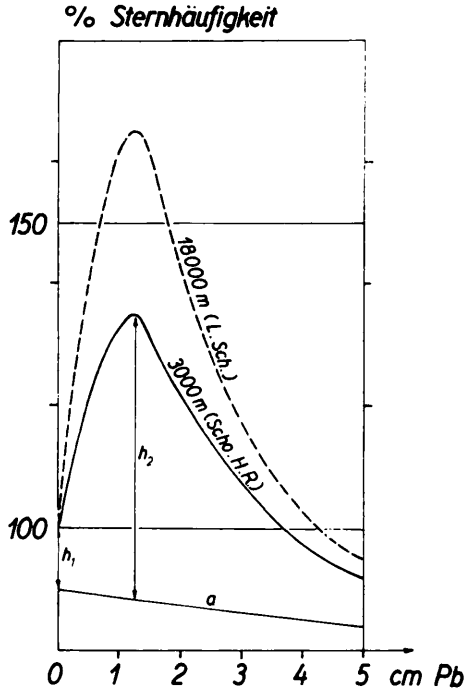


Abb. 6. Übergangseffekt der Sternhäufigkeit hinter Blei. --------- Lord und Schein[9], 18000 m (Sterne mit $\geqq$ 3 Spuren); ——— Schopper, Höcker, Rößle, 2950 m (Sterne mit $\geqq$ 2 Spuren).

Der Kohle-Absorber bestand aus Klötzen von gepreßtem Graphit der Dichte 2. Bei der letzten Meßreihe haben wir noch einen zweiten affin vergrößerten Kohle-Absorber, bestehend aus Graphitpulver der Dichte 1, verwendet, mit einer Gesamttiefe von 45 cm. In diesem Absorber beginnt der Anstieg des c-Maximums ebenfalls bei 15 cm, ohne den bei Graphit der Dichte 2 beobachteten steilen Abfall (Abb. 4, ×-Meßpunkte).

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß bei manchen — nicht bei allen — Meßreihen, sowohl in Blei wie auch in Eisen und Kohle, die Sternhäufigkeit der Nullpunkte um 20—30% gegenüber dem generellen Kurvenverlauf zu hoch liegt. Der Effekt tritt

[19] S. Lattimore, Philos. Mag. J. Sci. **40**, 394 [1949] und **41**, 819 [1950].
[20] M. Morand u. P. Cuër, Cosmic Rad., Bristol-Symp. 1948.
[21] A. C. Coates u. R. H. Herz, Philos. Mag. J. Sci. **40**, 1088 [1949].
[22] N. Page, Proc. physic. Soc. **63**, 250 [1950].

besonders dann auf, wenn die Nullplatte in einiger Entfernung vom Absorber frei im Raum in der Nähe der Holzdecke hängt. Das schließt es aus, daß er durch zusätzliche Sternauslösung durch rückgestreute Sekundärnucleonen aus dem Absorber verursacht ist. Man erhält einen zu steilen Abfall der Anfangskurve. Im Hinblick auf die Übergangseffekte in Kohle kann eine zusätzliche Materieschicht über dem Absorber — bei unseren zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführten Messungen, z. B. eine gelegentliche, nicht ganz vermeidbare Schneelage auf dem Holzdach der Baracke — einen solchen Effekt verursachen.

Solange wir eine eindeutige Zuordnung noch nicht haben, haben wir hier für diese Diskussion die betreffenden Messungen nicht mitverwendet. Shapiro und Mitarbeiter[9a] finden in der Stratosphäre in Bleiabsorbern bei Dicken von 0—1,5 cm einen solchen Abfall ebenfalls.

d) Das Teilchenzahl-Spektrum der Sterne

Bei ihren Absorptionsmessungen hinter Blei und Kohle in 3400 m Höhe fanden George und Jason[7] eine von der Tiefe des Absorbers unabhängige Verteilung der Teilchenzahl der Sterne (aller sichtbaren Spuren) von der Form

$$N(>n) = K N_0 e^{-\xi n}, \qquad (4)$$

wobei n die Teilchenzahl (Protonen) je Stern bedeutet und

$$K = 1, \quad \xi = 0{,}48 \text{ für } 3 < n < 9;$$
$$K = 0{,}28, \quad \xi = 0{,}33 \text{ für } n \geq 9 \text{ ist.}$$

Das Teilchenzahl-Spektrum der Sterne hängt, nach den Versuchen mit künstlich beschleunigten Teilchen (α, p, d, γ) von der auslösenden Strahlung ab. Es besteht empirisch ein Zusammenhang zwischen der Teilchenzahl des Sterns und der auf den Kern übertragenen Anregungsenergie[12a]. Insofern schlossen George und Jason[7] bei ihren Messungen aus der Konstanz des Tz.-Spektrums auf eine unveränderte Qualität der auslösenden N-Komponente hinter Blei.

Wir finden übereinstimmend mit den genannten Autoren ein konstantes Tz.-Spektrum für die Sterne hinter 0—4,6—6,6—8,6—10,6—12,6—15,6 cm Blei (Abb. 7, Kurve a). Die Sterne hinter 1,2 und 2,4 cm Blei (Kurve b) sind etwas teilchenärmer. Der Anteil neutral ausgelöster Sterne ist ebenfalls höher. Eine auffallende Verschiebung des Teilchenzahl-Spektrums zu geringeren Teilchenzahlen finden wir im c-Maximum (Kurve c).

Das Teilchenspektrum der Sterne ist andererseits abhängig vom zertrümmerten Kern[22—26]. Der Exponent ξ in (4) fällt mit zunehmender Nucleonenzahl etwa proportional $A^{-1/3}$ [26]. Dies macht sich in unserer obigen Verteilung natürlich nicht bemerkbar, da wir stets die in der Emulsion der Photoplatte ausgelösten Sterne beobachten: die Sterne sind bei uns Indikator der hinter dem Absorber vorhandenen sternauslösenden Strahlung. Dagegen ist dieser Einfluß in bezug auf die Sekundärnucleonen zu beachten, die aus den im Absorber erzeugten Sternen stammend, die Photoplatte erreichen[2].

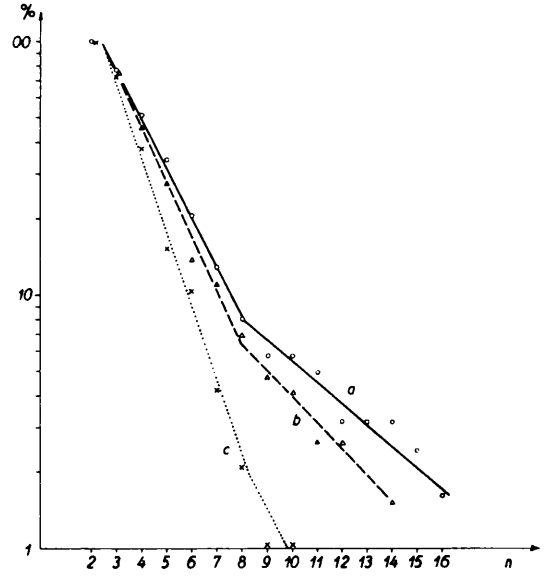


Abb. 7. Teilchenzahl-Spektrum der Sterne (α- u. Protonenspuren) hinter Blei. Kurve a normale Verteilung; b im b-Maximum (1,2 cm Pb); c im c-Maximum (20 cm Pb).

II. Analyse der Absorptionskurven

Bei der Analyse der Absorptionskurven gehen wir zunächst von der nuclearen Komponente aus, da empirisch bekannt ist, daß sie den Hauptanteil der Sterne liefert.

[23] J. B. Harding, Nature [London] **163**, 440 [1949]; J. B. Harding, S. Lattimore u. D. H. Perkins, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **196**, 325 [1949].

[24] J. Barbour u. L. Greene, Physic. Rev. **79**, 406 [1950].

[25] M. G. K. Menon, H. Muirhead u. O. Rochat, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 583 [1950].

[26] P. E. Hodgson, Philos. Mag. J. Sci. **42**, 82 [1951].

Aus der bekannten Materialabhängigkeit ihrer Absorption in der Luft ($a_L^{-1} = 138$ g cm^{-2}), Blei ($a_{Pb}^{-1} = 310$ g cm^{-2}), Eisen ($a_{Fe}^{-1} = 200$ g cm^{-2}) folgt sofort, daß Nucleonen für die b-Maxima bei 1,2 cm Blei und 4,5 cm Eisen nicht verantwortlich sein können. Ihre Form und Lage spricht für die Elektron-Photon-Komponente. Elektronen können nach unseren Beobachtungen als geladene auslösende Teilchen ausgeschlossen werden; außerdem ist ihr experimentell gemessener Wirkungsquerschnitt für Kernwechselwirkungen von der Größenordnung 10^{-29} cm^2. Für Photonen dagegen ist der experimentelle Nachweis der Sternauslösung mit einem Wirkungsquerschnitt von einigen 10^{-27} cm^2 durch Messungen von Kikuchi[27] erbracht. Wir werden im Detail die Anteile der nuclearen und der Photonenkomponente an der Sternauslösung durch Vergleich der Kurven in Blei, Eisen und Kohle analysieren und die Deutung der b-Maxima als Photonen-Maxima rechnerisch begründen.

Für die c-Maxima in Blei und Kohle können wir zur Zeit lediglich den experimentellen Befund mitteilen. Eine Deutung ist in Anbetracht des steilen Anstiegs mit den bekannten Wechselwirkungsmechanismen der verschiedenen Elementarteilchen kaum möglich. Wir begegnen hier demselben typischen Verlauf, der auch beim zweiten und dritten Maximum der Rossi-Kurve gefunden und durch Messungen von Bothe und Thurn[28] und von Clay[29] und Mitarbeitern in der letzten Zeit erneut bestätigt worden ist.

1. Die Absorption der nuclearen Komponente und ihr Anteil an der Sternhäufigkeit

Wir haben früher[2] die Teilchen der nuclearen Komponente in drei Gruppen eingeteilt: Eine energiereiche Gruppe relativistischer Protonen und Neutronen ($E > 10^9$ eV), eine mittlere Gruppe energieärmerer Nucleonen ($^1/_2 \cdot 10^8 < E \leqq 10^9$ eV) und schließlich die Nucleonen der dritten Gruppe ($E < {}^1/_2\ 10^8$ eV). Die untere Grenze der zur Auslösung eines Sternes ($\geqq 2$ Spuren) notwendigen Energie liegt bei 30 bis 50 MeV[1,30]. Im wesentlichen sind also die Nucleonen der ersten und zweiten Gruppe für die Sternauslösung verantwortlich.

Absorber	Gerechnet prop. $A^{1/3}$	Gemessen	Literatur
Luft	130	130	14
		135	5
		150 ± 4	7
C	122	160 ± 8	7
		143 ± 10	7a
Fe	200		
Pb	310	360 ± 60	5
		310 ± 10	7
Phot. Emulsion	220		

Tab. 2. Absorptionslängen (g cm^{-2}) der N-Komponente in verschiedenen Absorbern.

Der Wirkungsquerschnitt für die Zertrümmerung eines Kernes durch relativistische Nucleonen ist proportional zu dessen Größe $\Sigma_K = \Sigma_0 A^{2/3}$, mit $\Sigma_0 = 8 \cdot 10^{-26}$ cm^2 [2]. Dem entspricht eine freie Weglänge $\lambda_K = \lambda_0 A^{1/3}$, in Luft ~ 50 g cm^{-2} [31–33]. Mit solchen Kernwechselwirkungen ist durchweg Mesonenerzeugung verbunden. Die Absorption des Nucleons erfolgt nicht katastrophisch. Man rechnet in Luft im allgemeinen 2—3 Kernwechselwirkungen auf die Absorptionslänge (a^{-1}), die empirisch ebenfalls einem $A^{1/3}$-Gesetz entspricht: a^{-1} prop $A^{1/3}$. Für die energieärmeren Nucleonen der zweiten Gruppe ($^1/_2 \cdot 10^8 < E \leqq 10^9$ eV) nimmt der Wirkungsquerschnitt (WQ) für die Erzeugung von Mesonen stark ab und beträgt bei einigen 10^8 eV wenige Prozent des obigen Wertes. Jedoch bleibt ein sehr viel größerer WQ für Kernzertrümmerungen bestehen. Man kann in den mittleren Atmosphärenschichten mit einem Gleichgewicht zwischen den Nucleonen der ersten und zweiten Gruppe rechnen, da letztere aus den von der ersten Gruppe erzeugten Sternen stammen. Für die zweite Gruppe ist experimentell dieselbe Absorptionslänge festgestellt[5–8,12,14,19,33].

Wir haben in Abb. 2, 3, 4 den a-Kurven des nuclearen Anteils an der Sternauslösung die gerechneten, auf die Bleiabsorber mit $a_{Pb}^{-1} = 310$ g cm^{-2} normierten Absorptionslängen von Tab. 2 zugrunde gelegt, mit der Voraussetzung, daß 90% der Sterne in Luft durch Nucleonen ausgelöst sein sollen.

Das $A^{1/3}$-Gesetz für die Absorptionslänge der Nucleonen bedeutet eine in Blei und Eisen flachere Absorptionskurve gegenüber Kohle und Luft; sie ist für

[27] S. Kikuchi, Physic. Rev. **81**, 1060 [1951].
[28] W. Bothe u. H. Thurn, Physic. Rev. **79**, 544 [1950]; Diskussionskonferenz Kernphysik-Ultrastrahlung, Heidelberg 1951; Z. Naturforschg. **6a**, 576 [1951].
[29] J. Clay u. W. L. Scheen, Physica **14**, 489 [1942]. J. Clay u. G. Klein, Physica **16**, 293 [1950]. J. Clay, Rev. mod. Physics **21**, 90 [1949].
[30] J. B. Harding, Philos. Mag. J. Sci. **40**, 530 [1949].
[31] G. Cocconi, Physic. Rev. **75**, 1074 [1949].
[32] J. Tinlot, Physic. Rev. **74**, 1197 [1948].
[33] L. Bajalà, M. Merlin u. G. Puppi, Nuovo Cimento **7**, 525 [1950].

die Sternerzeugung hinter Blei und Kohle und Eis als Generallinie bestätigt[6–8, 14].

Neben diesem allgemeinen Effekt können Übergangseffekte durch veränderte Erzeugung von Sekundären entstehen. Das Spektrum der Sekundär-Nucleonen ist verschiedentlich gemessen worden (vgl. z. B. [12, 13, 19, 23, 26]), bislang jedoch entweder an Einzelspuren, die von der Atmosphäre her oder aus dünnen Absorberschichten die Photoplatte erreichen, oder an Sternen, die in der Photoplatte ausgelöst werden.

Es wäre von größtem Interesse, Intensitäten, Energie- und Teilchenspektrum der aus verschiedenen Absorbern kommenden Sekundärnucleonen in verschiedener Tiefe derselben zu kennen. Diese sehr langwierige Messung haben wir bisher noch nicht durchgeführt. Messel[34] hat die Entstehung der Sekundärnucleonen in Luft über den Mechanismus einer Nucleonen-Kaskade in Kernmaterie rechnerisch behandelt. Das Ergebnis einer solchen Rechnung hängt naturgemäß stark von den Annahmen über den Entstehungsmechanismus der Sekundären ab. Gerade für die in Frage kommenden energiereichen Sekundären ist dieser aber noch unklar[5]. Für energiearme Nucleonen der 3. Gruppe (durch Neutronen in der Photoplatte erzeugte Anstoßprotonen) haben wir einen Übergangseffekt in Blei experimentell gefunden[2].

Nach den Messungen von Hodgson[26] gilt für das Teilchenzahlspektrum der Verdampfungsnucleonen („schwarze" Spuren in der Photoplatte) von Sternen, die in 3000 m Höhe durch Ultrastrahlung an Kernen einheitlicher Massenzahl ausgelöst sind:

$$N(n)\,\mathrm{d}n = \mathrm{const}\, e^{-n\xi}\,\mathrm{d}n\,, \tag{4a}$$

$$\text{wobei } \xi = \xi(A) \text{ prop. } A^{-1/3} \text{ ist}^{22-26} \tag{4b}$$

$$\text{und} = 0{,}6 \quad \text{für C, O, N-Sterne,}$$

$$= 0{,}25 \text{ für Ag, Br-Sterne,}$$

$$= 0{,}18 \text{ für Pb-Sterne.}$$

Danach ist für diese Nucleonengruppe die Multiplizität je Stern in Blei höher als in Luft. Sie sind aber nicht mehr zur Auslösung von Sternen fähig. In der Stratosphäre, wo eine relativ große Zahl energiereicher Nucleonen vorhanden ist, kann das von Shapiro[9a] beobachtete Maximum der Sternhäufigkeit bei 6—7 cm Blei einen solchen nuclearen Übergangseffekt darstellen. Für Gebirgshöhen haben Dallaporta, Puppi und Merlin[35] einen schwachen nuclearen Übergangseffekt auch für Sterne in Blei errechnet. Sein Vorhandensein in 2950 m Höhe können wir unseren Messungen nicht mit Sicherheit entnehmen. Er kann in Kurve d (Abb. 2) enthalten sein. Dagegen halten wir es für unmöglich, die b-Maxima unserer Kurven in Abb. 2 und 3 durch einen nuclearen Übergangseffekt zu erklären. Über die c-Maxima können wir im Augenblick noch nichts aussagen.

2. Die Photonenkomponente

Die weitere Analyse unserer Absorptionskurven in Blei und Eisen in der Umgebung des ersten Maximums führen wir mit der Annahme durch, daß die Sternhäufigkeit in Luft, vor Eintritt der Strahlung in Blei, zu 90% durch Nucleonen (Kurve a in Abb. 2, 3, 4, 6) bewirkt sei, während 10% auf Photonen entfallen. Diese Abschätzung ist durch zwei Forderungen eingegrenzt. Einmal muß die Intensität der Photonen in 3000 m Höhe mit dem von Kikuchi[27] gemessenen Wirkungsquerschnitt für die Sternintensität in Luft (h, in Abb. 6) ausreichen; zum anderen muß die Multiplizität, die die Photonen im Rahmen einer Kaskade in Blei bzw. Eisen gemäß der Kaskadentheorie erfahren, mit der beobachteten Vermehrung der Sternhäufigkeit (h_2/h_1 in Abb. 6) im Einklang sein. Der den Photonen auf Grund dieses Ansatzes zukommende Anteil an der Sternintensität ist als Kurve b in den Abb. 2 und 3 eingetragen. Ihre Form entspricht dem mit Zählrohren gemessenen 1. Rossi-Maximum von Elektron-Photon-Schauern[36, 37].

Die durch Photonen gebildete Sternhäufigkeit betrage also $^1/_{10}$ der Gesamtzahl $= 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ Sterne/g sec. In Luft reicht das Spektrum der Photonen bis zu 10^8 eV herab. Photonen geringerer Energie kommen mit vergleichbarer Intensität nicht vor. Von $1—3 \cdot 10^8$ eV ist der Wirkungsquerschnitt für Sternerzeugung nach Tab. 3 von der Energie abhängig. Wir rechnen mit einem mittleren Wirkungsquerschnitt von $Q = 5 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{cm}^2$. Um die angegebene Sternhäufigkeit Z_{phot} zu gewinnen, braucht man einen allseitigen Photonenstrom

$$I = \frac{Z_{\mathrm{phot}}}{NQ} = 7{,}0 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{sec}^{-1}. \tag{5}$$

[34] H. Messel, Commun. Dublin Inst. Advanced Physics (A) **7**, 1951; Proc. Roy. Irish Soc. (A) **54**, 8, 16 [1951].

[35] N. Dallaporta, M. Merlin u. G. Puppi, Nuovo Cimento **7**, 99 [1950].

[36] P. M. S. Blackett u. B. Rossi, Rev. mod. Physics **11**, 277 [1939].

[37] J. E. Morgan u. W. M. Nielsen, J. Franklin Inst. **226**, 617 [1937].

N bedeutet die Zahl der Kerne in 1 g der photographischen Emulsion $= 10^{22}\,g^{-1}$. Das so berechnete I ist das 2,6-fache der allseitigen Elektronenintensität in 3000 m Höhe (vgl. Rossi[15]). Die empirisch nicht bekannte Zahl der Photonen läßt sich auf Grund der Kaskadentheorie aus der Zahl der Elektronen bestimmen. Das Verhältnis ist abhängig von der Ausbildung der Kaskade, wobei durchweg die Photonenzahl größer ist, und zwar wenigstens um den Faktor 1,5 [38].

Die beim Übergang von Luft in Blei oder Eisen durch Zählrohre oder — über die Sterne als Indikator — in Photoplatten registrierte Zunahme der Photonen wird bekanntlich bewirkt durch die Reduktion der unteren Grenzenergie E_j, bis zu der sich eine Kaskade ausbildet. Es ist

$$E_j^{C} = E_j^{Luft} = 100\ \text{MeV},$$
$$E_j^{Fe} = 26\ \text{MeV},$$
$$E_j^{Pb} = 7\ \text{MeV}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß das registrierende Instrument auf Photonenenergien $= E_j$ anspricht. Bei Zählrohren ist das immer der Fall, bei der Photoplatte ist jedoch zur Sternauslösung eine Energie von mindestens $E_{St} = 50$ MeV notwendig. Daher wird für die Sternauslösung derjenige Teil der Kaskaden in Blei und Eisen abgeschnitten, der unterhalb E_{St} liegt. Die von der Photoplatte über Photonensterne registrierten Kaskaden in Blei oder Eisen sind somit, wenn man sie über Strahlungslängen aufträgt und von der Winkelstreuung absieht, gleich.

Energie	300 MeV	250 MeV	200 MeV	150 MeV
Q	$6{,}0 \pm 0{,}4$	$5{,}6 \pm 0{,}5$	$2{,}55 \pm 0{,}2$	$1{,}95 \pm 0{,}18 \cdot 10^{-27}\,cm^2$

Tab. 3. Wirkungsquerschnitt Q von Photonen für Sternauslösung in der photographischen Emulsion nach Kikuchi[27].

In Abb. 8 ist die Häufigkeit der Photonen mit Energien $E > E_{St} = 5 \cdot 10^7$ eV, wie man sie gemäß der Kaskadentheorie bei Auslösung durch ein Photon der

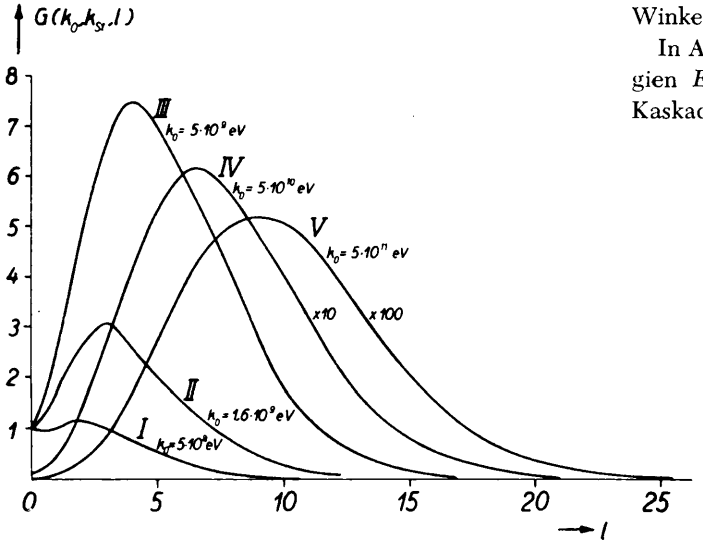


Abb. 8. Berechnete Photonenkaskaden für verschiedene Anfangsenergie E_0 des Photons.

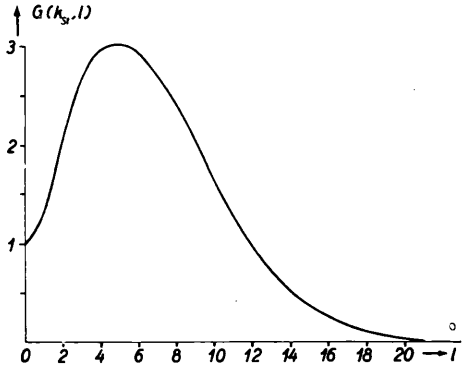


Abb. 9. Berechnete Photonenkaskade für ein Energiespektrum der einfallenden Photonen.

Energie E_0 erwarten sollte, für verschiedene E_0 gezeichnet. Der Energieverlust durch Ionisation ist nach dem Verfahren von Bhabba und Chakrabarty berücksichtigt (vgl. die Tabellen von Janossy und Messel[38]). Die *beobachtete* Kaskade stellt eine Überlagerung von verschiedenen derartigen Kurven gemäß dem Energiespektrum der auftreffenden Photonen dar. Über dieses wissen wir heute folgendes: Die Photonen stehen mit der nuclearen Komponente ($E_N \geqq 10^9$ eV) im Gleichgewicht, da sie fast ausschließlich durch den Zerfall des neutralen π-Mesons entstehen und ihre Strahlungslänge in allen Materialien kürzer ist als die Absorptionsweglänge der Nucleonen. Das Energiespektrum der Photonen ist daher bestimmt durch das Energiespektrum der sie erzeugenden Nucleonen einerseits und den Erzeugungsmechanismus andererseits.

[38] L. Janossy, H. Messel, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A **54**, 15, 217 [1951].

In dem uns interessierenden Bereich mit $E > 5 \cdot 10^7$ eV gilt[39]:

Im Gebiet zwischen 200 und 2000 MeV fällt das differentielle Photonenspektrum mit $E^{-(1,6 \pm 0,2)}$ ab. Das ist in großen Höhen für den Bereich von 200 bis 800 MeV von Carlson und Mitarbeitern[12e] gemessen. Da der Exponent in diesem Energiebereich im wesentlichen vom Entstehungsmechanismus abhängt, ist dieses Meßergebnis auch für 3000 m Höhe verbindlich. Im Bereich extrem hoher Photonenenergien ($E > 10^{10}$ eV) ist der Exponent des Photonenspektrums gleich dem des Primärspektrums.

Wir setzen daher für das differentielle Photonenspektrum folgendes an:

$$\begin{aligned} g(E) &\sim E^{-1,6} \quad \text{für } {}^1/_2 \cdot 10^8 < E < 10^{10}\,\text{eV}, \\ g(E) &\sim E^{-2} \quad \text{für } 10^{10} < E < 10^{11}\,\text{eV}, \\ g(E) &\sim E^{-2,6} \quad \text{für } 10^{11} < E. \end{aligned}$$

Entsprechend diesem Spektrum wird die zu erwartende Photonenkaskade in Eisen und Blei für Quanten mit $E > 5 \cdot 10^7$ eV berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 9 dargestellt: Die in das Blei oder Eisen eintretende Photonenintensität ist im Maximum verdreifacht.

Diese Aussage hängt vom Energiespektrum der Photonen ab. Für einen Anstieg auf rund das Vierfache, wie es unsere qualitative Analyse ergibt, müßte die Zahl der energieärmeren Photonen ($E < 5 \cdot 10^8$ eV) sehr viel seltener sein, als wir ansetzten. Das widerspricht aber sowohl den Messungen von Carlson[12e] wie den Rechnungen von Oehme[39].

Die Differenz verschwindet, wenn wir die im Blei über neutrale π-Mesonen erzeugten Photonen mit berücksichtigen. Diese können wir folgendermaßen berechnen. Die Zahl der Nucleonen mit einer Energie zwischen E und $E + \mathrm{d}E$ an der Stelle x' sei

$$h(E, x')\,\mathrm{d}E = \gamma H_0 E^{-\gamma-1} e^{-a x'}\,\mathrm{d}E. \tag{6}$$

Wir beschränken uns auf relativistische Nucleonen, da nur diese neutrale Mesonen und über deren Zerfall Photonen in nennenswertem Ausmaß erzeugen können. Wir setzen $\gamma = 1$; $a^{-1} = 310$ g/cm² Blei. Die Wahrscheinlichkeit für eine Kernwechselwirkung unter Mesonenerzeugung ist: $N_L/A\, \Sigma_K\, \mathrm{d}x$ (N_L = Loschmidtsche Zahl, A Massenzahl, Σ_K Wirkungsquerschnitt je Kern). Die Zahl der entstehenden Mesonen ist nach Heisenberg[40] etwa proportional $E^{1,2}$; ein Drittel davon ist neutral. Sie erzeugen bei ihrem Zerfall je 2 Photonen. Die Zahl der entstehenden Photonen ist somit gleich der Zahl n der geladenen Mesonen. Wir schreiben

$$n = 0{,}25 \left(\frac{E}{M c^2} \right)^{1/2}. \tag{7}$$

Der Zahlenfaktor 0,25 ist an die Messungen von Camerini und Mitarbeiter[12d], die eine Erzeugung von 0,6 π-Mesonen je Stern angeben, adjustiert. Die Gesamtzahl der an der Stelle x' entstehenden Photonen ist dann

$$\begin{aligned} G(x')\,\mathrm{d}x' &= \int_{E = Mc^2}^{\infty} h(E, x')\,\mathrm{d}E \cdot 0{,}25 \left(\frac{E}{M c^2} \right)^{1/2} \\ &\cdot \frac{NL}{A} \Sigma_K\,\mathrm{d}x' \cdot H(x') \frac{\gamma}{\gamma - 1/2} \frac{NL}{A} \Sigma_K\, 0{,}25 \cdot \mathrm{d}x' \\ &= 3{,}7 \cdot 10^{-3} H(x')\,\mathrm{d}x', \end{aligned} \tag{8}$$

dabei ist

$$H(x') = \int_{E = Mc^2}^{\infty} h(E, x')\,\mathrm{d}E.$$

Die Wahrscheinlichkeit, diese Photonen — gemäß der Kaskadentheorie vermehrt — an der Stelle $x > x'$ anzutreffen, läßt sich näherungsweise berechnen, wenn wir mit der Funktion $f(x)$ multiplizieren, die die Kaskadenmultiplikation für das erzeugte Spektrum repräsentiert; die Funktion ist in Abb. 9 dargestellt. Wir haben dann

$$\begin{aligned} G(x) &= 3{,}7 \cdot 10^{-3} \int_{x'}^{x} H(x')\, f(x - x')\,\mathrm{d}x' \\ &\approx 3{,}7 \cdot 10^{-3} H(x) \int_{x'}^{x} f(x')\,\mathrm{d}x'. \end{aligned} \tag{9}$$

Die Intensität dieser π^0-Photonen ist ungefähr um einen Faktor 2 unsicher. Der Verlauf von $G(x)$ ist in Abb. 3a und 4a für Blei und Eisen dargestellt.

Die beobachteten b-Maxima werden durch Überlagerung der gerechneten Kurven bezüglich der Höhe gut wiedergegeben. In bezug auf die Lage ist die Übereinstimmung etwas weniger gut. Sie ist auch nicht zu erwarten, da die Winkelstreuung der Elektronen in unseren Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Derselbe Effekt tritt übrigens auch bei Schauermessungen mit Zählrohren[36, 37] auf.

Der eingangs gemachte Ansatz, daß 10% der Sterne in Luft durch Photonen ausgelöst seien, entspricht sowohl dem gemessenen Wirkungsquerschnitt für Sternerzeugung durch Photonen als auch ihrer Vermehrung nach der Kaskadentheorie. Die beobach-

[39] R. Oehme, Z. Physik **129**, 573 [1951].
[40] W. Heisenberg, Z. Physik **126**, 569 [1949].

teten b-Maxima der Sternhäufigkeit in Blei und Eisen stellen Übergangseffekt der Photonenkomponente dar.

Bei der experimentellen Durchführung der Arbeit haben Frl. E. Bartschat, die Herren G. Kuhn, W. Braun, E. Weber, O. Ebert wertvolle Hilfe geleistet. Zu besonderem Dank ist der eine von uns (E. Sch.) der Fa. E. Leitz, Wetzlar, und Herrn Professor Bergmann für die Überlassung eines zusätzlichen kompletten Orthoplux-Mikroskopes mit Spezial-Zubehör, und für die Entwicklung besonderer Kernspur-Objektive verpflichtet. Ferner dankt er der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für eine seit dem Jahre 1938 zur Auswertung von Kernspurplatten überlassene Mikroskop-Ausrüstung.

Solare Ultrastrahlung und Erdmagnetfeld

Von Arnulf Schlüter

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 613—618 [1951]; eingegangen am 24. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch numerische Integration von 20 Bahnen geladener Teilchen im Felde eines magnetischer Dipols wurde das Netz der von Störmer berechneten Bahnen, die von der im geomagnetischen Äquator angenommenen Sonne kommen, für den interessierenden Impulsbereich von einigen 10^9 eV/c soweit verfeinert, daß einige quantitative Schlüsse über die theoretische Verteilung der Ultrastrahlung auf der Erde gezogen werden können. Es ergibt sich in mittleren Breiten ein ausgeprägtes Maximum gegen 9^h Ortszeit (für positive Teilchen) und ein verbotener Bereich in der Nähe der Pole. Durch Näherungsbetrachtungen, die durch die Ergebnisse der numerischen Rechnung begründet werden, werden die Schlüsse auf noch niedrigere Energien und auf andere Deklination der Sonne ausgedehnt. Ein Teil der experimentellen Befunde bei den beobachteten solaren Ultrastrahlungsausbrüchen steht in Widerspruch zu den Erwartungen nach der Störmerschen Theorie.

Die zuerst von Forbush und Ehmert gemessenen und später von zahlreichen anderen Beobachtern bestätigten Anstiege der Intensität der Ultrastrahlung in See- und Berghöhe, die gleichzeitig oder kurz nach chromosphärischen Eruptionen auf der Sonne auftraten, haben sichergestellt, daß die Sonne mindestens zeitweise Ultrastrahlung erzeugt. Hierdurch hat die Frage nach den Bahnen geladener Teilchen, die von der Sonne her auf die Erde treffen, erneut an Interesse gewonnen.

Wir nehmen an, daß das Erdmagnetfeld sich durch ein Dipolfeld vom Momente $M = 8{,}4 \cdot 10^{25}\ \mathrm{cm}^{5/2}\ \mathrm{g}^{1/2}\ \mathrm{sec}^{-1}$ genügend genau annähern läßt. Dann können wir aus der Tatsache, daß bisher noch kein solcher Ultrastrahlungsanstieg am geomagnetischen Äquator beobachtet ist (nämlich in Huancayo, Peru, geomagnetische Breite $\Phi = 0{,}6^\circ$ S), eine obere Grenze für den interessierenden Impulsbereich der solaren Partikel angeben. Einfach geladene Teilchen[1] von einem Impuls $P > 10{,}4 \cdot 10^9$ eV/c (c = Lichtgeschwindigkeit) können den Äquator erreichen, und solche mit einem Impuls $P > 15{,}5 \cdot 10^9$ eV/c können dort senkrecht einfallen. Man wird daher annehmen, daß die solaren Ultrastrahlungsteilchen einen Impuls von weniger als 10^{10} eV/c besitzen. Andererseits folgt daraus, daß diese Teilchen oder ihre Folgeprodukte in Seehöhe überhaupt beobachtet werden können, daß sie sicher einen Impuls von einigen 10^9 eV/c besessen haben.

Nun hat Störmer[2] bereits im Jahre 1936 72 Bahnen[3] von Teilchen berechnet, die im Unendlichen auf dem geomagnetischen Äquator mit verschiedenen Drehimpulsen starten. Da Bahnen verschiedenen Impulses durch eine Transformation des Längenmaßstabes ineinander übergeführt werden können, genügt es, sie für einen bestimmten Impuls zu berechnen. Zweckmäßig ist es dabei, alle Längeneinheiten in der Störmerschen Einheit $|e M/c P$ (e = Elementarladung) zu messen, und statt der Zeit bei der Bahnberechnung die Bogenlänge in diesen Einheiten als Parameter zu benutzen. Für Teilchen großen Impulses P wird die Störmersche Länge klein, der Radius der Erde in Störmerschen Einheiten gemessen (A) also groß. Es gilt die Beziehung

$$P = A^2 \cdot 62{,}1 \cdot 10^9\ \mathrm{eV}/c.$$

[1] Wir werden im folgenden immer annehmen, daß die Teilchen einfach geladen sind.

[2] C. Störmer, Astrophysic. Norv. **2**, 1 [1936].

[3] Wegen der Symmetrie zum geomagnetischen Äquator entspricht dies insgesamt 132 Bahnen.

teten b-Maxima der Sternhäufigkeit in Blei und Eisen stellen Übergangseffekt der Photonenkomponente dar.

Bei der experimentellen Durchführung der Arbeit haben Frl. E. Bartschat, die Herren G. Kuhn, W. Braun, E. Weber, O. Ebert wertvolle Hilfe geleistet. Zu besonderem Dank ist der eine von uns (E. Sch.) der Fa. E. Leitz, Wetzlar, und Herrn Professor Bergmann für die Überlassung eines zusätzlichen kompletten Ortholux-Mikroskopes mit Spezial-Zubehör, und für die Entwicklung besonderer Kernspur-Objektive verpflichtet. Ferner dankt er der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für eine seit dem Jahre 1938 zur Auswertung von Kernspurplatten überlassene Mikroskop-Ausrüstung.

Solare Ultrastrahlung und Erdmagnetfeld

Von Arnulf Schlüter

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 613—618 [1951]; eingegangen am 24. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch numerische Integration von 20 Bahnen geladener Teilchen im Felde eines magnetischer Dipols wurde das Netz der von Störmer berechneten Bahnen, die von der im geomagnetischen Äquator angenommenen Sonne kommen, für den interessierenden Impulsbereich von einigen 10^9 eV/c soweit verfeinert, daß einige quantitative Schlüsse über die theoretische Verteilung der Ultrastrahlung auf der Erde gezogen werden können. Es ergibt sich in mittleren Breiten ein ausgeprägtes Maximum gegen 9^h Ortszeit (für positive Teilchen) und ein verbotener Bereich in der Nähe der Pole. Durch Näherungsbetrachtungen, die durch die Ergebnisse der numerischen Rechnung begründet werden, werden die Schlüsse auf noch niedrigere Energien und auf andere Deklination der Sonne ausgedehnt. Ein Teil der experimentellen Befunde bei den beobachteten solaren Ultrastrahlungsausbrüchen steht in Widerspruch zu den Erwartungen nach der Störmerschen Theorie.

Die zuerst von Forbush und Ehmert gemessenen und später von zahlreichen anderen Beobachtern bestätigten Anstiege der Intensität der Ultrastrahlung in See- und Berghöhe, die gleichzeitig oder kurz nach chromosphärischen Eruptionen auf der Sonne auftraten, haben sichergestellt, daß die Sonne mindestens zeitweise Ultrastrahlung erzeugt. Hierdurch hat die Frage nach den Bahnen geladener Teilchen, die von der Sonne her auf die Erde treffen, erneut an Interesse gewonnen.

Wir nehmen an, daß das Erdmagnetfeld sich durch ein Dipolfeld vom Momente $M = 8{,}4 \cdot 10^{25}\ \mathrm{cm}^{5/2}\ \mathrm{g}^{1/2}\ \mathrm{sec}^{-1}$ genügend genau annähern läßt. Dann können wir aus der Tatsache, daß bisher noch kein solcher Ultrastrahlungsanstieg am geomagnetischen Äquator beobachtet ist (nämlich in Huancayo, Peru, geomagnetische Breite $\Phi = 0{,}6^\circ$ S), eine obere Grenze für den interessierenden Impulsbereich der solaren Partikel angeben. Einfach geladene Teilchen[1] von einem Impuls $P > 10{,}4 \cdot 10^9$ eV/c (c = Lichtgeschwindigkeit) können den Äquator erreichen, und solche mit einem Impuls $P > 15{,}5 \cdot 10^9$ eV/c können dort senkrecht einfallen. Man wird daher annehmen, daß die solaren Ultrastrahlungsteilchen einen Impuls von weniger als 10^{10} eV/c besitzen. Andererseits folgt daraus, daß diese Teilchen oder ihre Folgeprodukte in Seehöhe überhaupt beobachtet werden können, daß sie sicher einen Impuls von einigen 10^9 eV/c besessen haben.

Nun hat Störmer[2] bereits im Jahre 1936 72 Bahnen[3] von Teilchen berechnet, die im Unendlichen auf dem geomagnetischen Äquator mit verschiedenen Drehimpulsen starten. Da Bahnen verschiedenen Impulses durch eine Transformation des Längenmaßstabes ineinander übergeführt werden können, genügt es, sie für einen bestimmten Impuls zu berechnen. Zweckmäßig ist es dabei, alle Längeneinheiten in der Störmerschen Einheit $|e M/c P$ (e = Elementarladung) zu messen, und statt der Zeit bei der Bahnberechnung die Bogenlänge in diesen Einheiten als Parameter zu benutzen. Für Teilchen großen Impulses P wird die Störmersche Länge klein, der Radius der Erde in Störmerschen Einheiten gemessen (A) also groß. Es gilt die Beziehung

$$P = A^2 \cdot 62{,}1 \cdot 10^9\ \mathrm{eV}/c.$$

[1] Wir werden im folgenden immer annehmen, daß die Teilchen einfach geladen sind.

[2] C. Störmer, Astrophysic. Norv. **2**, 1 [1936].

[3] Wegen der Symmetrie zum geomagnetischen Äquator entspricht dies insgesamt 132 Bahnen.

A	P in Störmereinh. 10^9 eV/c	v_0	v_0'	v_1	
0,05	0,16	72°	72°	78°	
0,1	0,62	63°	63°	73°	
0,15	1,4	56°	57°	69°	
0,2	2,5	49°	51°	66°	(65°)
0,3	5,6	35°	39°	63°	(59°)
0,4	9,9	12°	27°	62°	(54°)
0,5	15,5	—	0°	64°	(57°)
0,6	22,3	—	—	67°	(53°)
0,8	39,6	—	—	74°	(63°)
1,0	62,1	—	—	90°	(66°)

Tab. 1. A = Erdradius; P = Impuls pro Elementarladung; v_0 = niedrigste erlaubte geomagnetische Breite; v_0' = niedrigste Breite, bei der Einfall aus der Meridianebene möglich ist; v_1 = höchste Breite, zu der Teilchen gelangen können, die im Unendlichen auf dem Äquator starten (n = 90°). In Klammern Breite des Auftreffpunktes der polnächsten gerechneten Bahn.

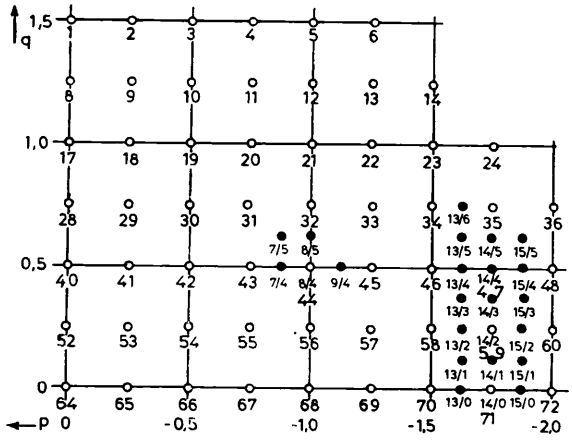


Abb. 1. Anfangsbedingungen der gerechneten Bahnen. Störmersche Bezeichnung durch laufende Nummern (Bahnen mit positivem p sind weggelassen). Unsere Bezeichnung durch $-8p$ und $8q$ für die Bahnen im interessierenden Bereich.

Wir werden im Anschluß an Störmer A als natürliches Maß für den Impuls der Teilchen verwenden.

In Tab. 1 ist der Zusammenhang zwischen P und A angegeben.

Von den 72 Störmerschen Bahnen gelangen nun nur 2 bis auf eine Entfernung von $A = 0{,}4$ an den Dipol heran, d. h. bei $P = 9{,}9 \cdot 10^9$ eV/c noch auf die Erde. Es wurde durch numerische Integration von 20 weiteren Bahnen das Netz von Bahnen verdichtet für den Bereich von Anfangsbedingungen, in dem Bahnen mit $A \leq 0{,}4$ nach graphischer Interpolation zwischen den Störmerchen Bahnen möglich erscheinen. Abb. 1 zeigt die Lage der Anfangsbedingungen für die meisten von Störmer gerechneten und für unsere Bahnen. p und q sind rechtwinklige Koordinate, die die Durchstoßpunkte der Bahnen durch eine Ebene senkrecht zur Flugrichtung außerhalb des Erdmagnetfeldes angeben. q ist die Komponente parallel zur Dipolachse, so daß der Südpol des Dipols oben liegt, p ist senkrecht dazu und wächst von Ost nach West. Alle Teilchen starten parallel zueinander; die Bahn mit $p = q = 0$ zielt genau auf den Dipol. Es ist zu beachten, daß alle Bilder und Angaben im Anschluß an Störmer für *negative* Teilchen gelten. Die hohlen Kreise geben die Anfangswerte und die Bahnnummern der Störmerschen Bahnen, die gefüllten Kreise unsere Bahnen, die wir in der Form $-8p/8q$ bezeichnet haben. Die numerischen Integrationen wurden genau in der von Störmer[2] angegebenen Weise durchgeführt.

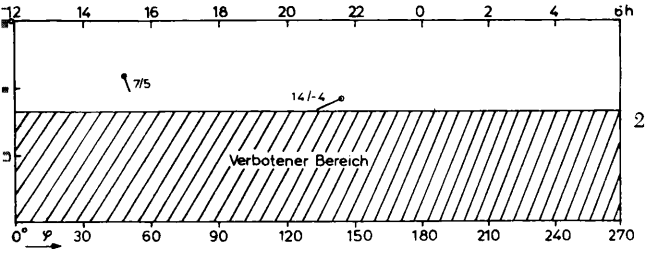
Bezeichnung Störmer	Bezeichnung wir	Anfangsbedingung $-p$	Anfangsbedingung q	A_{min}
	7/4	0,875	0,500	0,280
	7/5		0,625	0,197
44 = — 92	8/4	1,000	0,500	0,250
	8/5		0,625	0,275
	9/4	1,125	0,500	0,355
	13/0	1,625	0	0,476
	13/1		0,125	0,477
	13/2		0,250	0,479
	13/3		0,375	0,488
	13/4		0,500	0,489
	13/5		0,625	0,315
	13/6		0,750	0,427
	14/1	1,750	0,125	0,455
	14/3		0,375	0,363
47 = — 95*	14/4		0,500	0,174
	14/5		0,625	0,431
	15/0	1,875	0	0,433
	15/1		0,125	0,431
	15/2		0,250	0,468
**	15/3		0,375	0,407
	15/4		0,500	0,222
	15/5		0,625	1,190

* Die Berechnung dieser besonders langen Bahn wurde von Störmer vor Erreichen des Umkehrpunktes abgebrochen. Die Bahn wurde von uns vollständig berechnet.

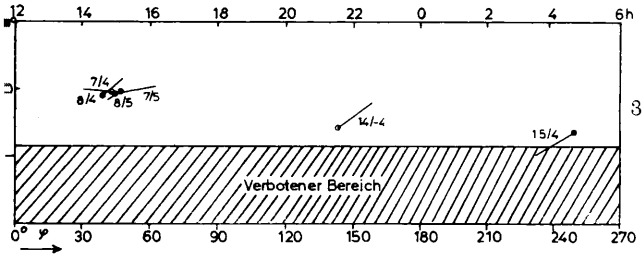
** Diese Bahn erreicht zunächst in südlicher Breite ein Minimum von $A = 0{,}419$, entfernt sich dann bis $A = 0{,}67$, um in nördl. Breite umzukehren.

Tab. 2.

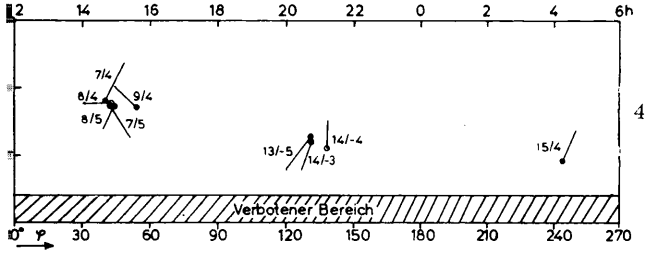
Tab. 2 gibt die Minimaldistanzen der von uns gerechneten und der interessierenden Störmerschen Bahnen an. Bei letzteren ist außer der Nummer der Bahn



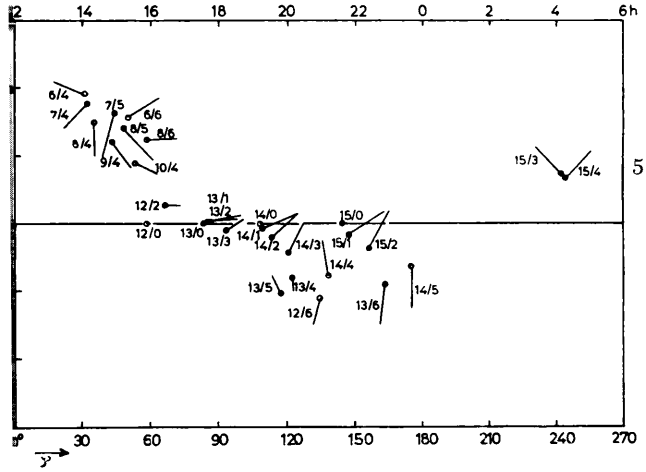
2



3



4



5

Abb. 2. Trefferbild für negative Teilchen; $A = 0{,}2$, $P = 2{,}5 \cdot 10^9$ eV/c.
Abb. 3. Wie Abb. 2 für $A = 0{,}3$, $P = 5{,}6 \cdot 10^9$ eV/c.
Abb. 4. Wie Abb. 2 für $A = 0{,}4$, $P = 9{,}9 \cdot 10^9$ eV/c.
Abb. 5. Wie Abb. 2 für $A = 0{,}5$, $P = 15{,}5 \cdot 10^9$ eV/c.

mit positivem q auch die Nummer der entsprechenden Bahn mit negativem q, die genau spiegelbildlich zum Äquator verläuft, angegeben (und mit einem Minuszeichen versehen).

Lfd. Nr.	p	q	Unsere Bezeichnung
1	— 0,922	0,575	7,38/4,60
2	— 1,709	— 0,580	13,67/— 4,64
3	— 1,847	0,529	14,78/4,23
4	— 1,858	— 0,525	14,86/— 4,20

Tab. 3. Anfangsbedingungen zu Nullbahnen.

Die Abb. 2—5 zeigen die Treffbilder für $A = 0{,}2 \ldots 0{,}5$ auf einer Erdkarte, so daß der geomagnetische Mittagsmeridian am linken Bildrand liegt. Ordinate ist die (geomagnetische) Breite v, Abszisse die (geomagnetische) Länge östlich des Mittagsmeridians bzw. die (geomagnetische) Ortszeit, zu der die angegebene Bahn auf der Erde auftrifft. Die kleinen Kreise (○ Störmer, ● wir) geben die Koordinaten des Auftreffpunktes. Der Strich zeigt Azimut und Zenitdistanz der Auftreffrichtung; er entsteht durch Projektion eines Tangenten-Vektors an die Bahn von einer Länge, die im Maßstab von v und φ 20° entspricht, auf die Horizontale. Die Bilder sind wieder für negative Teilchen gezeichnet, für positive Teilchen sind sie am Mittagsmeridian zu spiegeln. In den Abb. 2—4 ist nur der nördliche Teil der Erde gezeichnet; Bahnen, die südlich des Äquators starten, sind mit ihrem negativen q-Wert bezeichnet. In der Abb. 5 sind dagegen nur Bahnen mit positivem q aufgetragen. Alle Bilder sind durch Spiegelung am Äquator symmetrisch ergänzt zu denken.

Für $A \leq 0{,}4$ ist das Netz der Anfangsbedingungen gleichmäßig dicht. Abb. 3 und 4 geben daher auch ein grobes Maß für die Intensitätsverteilung auf der Erde. Es fällt dabei auf, daß mehr als die Hälfte der Bahnen (für $A = 0{,}3$: 4 von 6; für $A = 0{,}4$: 5 von 9) in einem einzigen besonders in Nord-Süd-Richtung engen Bündel gegen 15^h (also gegen 9^h für positive Teilchen) einfallen. Ein weiterer wesentlicher Teil fällt in einem zweiten Bündel gegen 21^h etwas äquatornäher ein. Für $A = 0{,}2$ ist nur gerade je eine Bahn der beiden Bündel vorhanden. Beim Bilde für $A = 0{,}5$ ist zu beachten, daß wir für den Bereich $0{,}4 < A \leq 0{,}5$ das Störmersche Netz nicht mehr gleichmäßig verengt haben, so daß nur die von Störmer gerechneten Bahnen gleich dicht liegen; hier gehören 5 von 11 Bahnen zu dem ersten Bündel, das hier viel weiter ist (etwa 30° in Länge und Breite).

Die Bahnen, die noch $A \leq 0{,}4$ erreichen, liegen in der Nähe von Bahnen, die den Dipol erreichen ($A = 0$). Für die wichtigsten von diesen „Nullbahnen" hat Störmer früher die Anfangsbedingungen berechnet.

In Tab. 3 geben wir einen Auszug, der die ersten Nullbahnen einer Familie solcher Bahnen enthält.

Die Bahn 1 hat den glattesten Verlauf, die folgenden Bahnen durchschneiden die Äquatorialebene je einmal mehr. Das erste Bündel in der Gegend der Bahn 7/5 gehört offenbar zu der ersten Nullbahn, während das zweite Bündel (13/—5, 14/—3, 14/—4) wohl zu der zweiten Nullbahn gehört.

Die Tatsache, daß in dem interessierenden Impulsbereich die meisten Bahnen in der Nähe einer Nullbahn liegen, erlaubt, einige weitere Schlüsse zu ziehen. Wir gehen von der (bereits einmal integrierten) φ-Komponente der Bewegungsgleichung aus:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{r^3} + \frac{p \sin n}{r^2 \cos^2 \upsilon} \qquad (1)$$

(Störmersche Längeneinheiten, φ = geomagnetische Länge, s = Bogenlänge auf der Bahn, r = räumlicher Abstand vom Dipol, $p \cdot \sin n = 2\gamma$ = Drehimpuls um die Dipolachse im Unendlichen, n = Poldistanz[4] im Unendlichen, υ = geomagnetische Breite im jeweiligen Punkte der Bahn).

Die Änderung der geomagnetischen Länge des Punktes längs der Bahn hängt mit dem Winkel Θ zwischen Meridianebene und Bahntangente zusammen:

$$\sin \Theta = r \cos \upsilon \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s} . \qquad (2)$$

Es ist nun $2\gamma = p \cdot \sin n$ stets beschränkt, so daß $\gamma \geqq -1$; aus $|\sin \Theta| \leq 1$ folgt daher aus (1) die Größe des für Teilchen aus beliebiger Richtung verbotenen Bereiches, wenn man r gleich dem dem jeweiligen Impulse entsprechenden A setzt. So folgt die Größe des in Tab. 1 angegebenen und in Abb. 2—4 und 6—8 eingezeichneten verbotenen Bereiches um den Äquator herum. Damit das Teilchen aus der Meridianebene auf der Erde einfallen kann — eine notwendige Bedingung für Einfall aus dem Zenit —, muß im Auftreffpunkt $\sin \Theta = \mathrm{d}\psi/\mathrm{d}s = 0$ gelten. Dies gibt für den Extremfall $\gamma = -1$ die höhere in Tab. 1 ebenfalls angegebene Mindestbreite υ_0'. Für die besonders interessierenden Teilchen, die zu einem der Bündel in der Nähe einer Nullbahn gehören, liegt p bzw. γ nun in einem ganz engen Bereich. In der Abb. 6 sind als gestrichelte Kurven die nördliche und südliche Grenze des Bereiches angegeben, in dem Teilchen mit dem Drehimpuls der beiden ersten Nullbahnen überhaupt gelangen können — innerhalb dieser Bereiche fallen wegen der nicht berücksichtigten Schattenwirkung der Erde noch weitere Bahnen aus. Ausgezogen sind die Kurven, auf die Teilchen des Drehimpulses der drei ersten Nullbahnen vertikal einfallen können. Die entsprechenden Kurven für die weiteren Nullbahnen liegen noch näher an der Abschneidegrenze. Das Bild ist wegen der Symmetrie des Problems ($n = 90°$!) nur für nördliche Breiten gezeichnet und symmetrisch zum Äquator ergänzt zu denken. Es fällt besonders auf, daß auch eine höchste Breite für jeden Impuls existiert, polwärts von denjenigen Teilchen, die mit $n = 90°$ im Unendlichen starten, die Erde nicht erreichen können. Solch eine nördliche Grenze existiert allgemein für $A < 1$ und folgt wieder aus den Gl. (1) und (2), wenn man durch

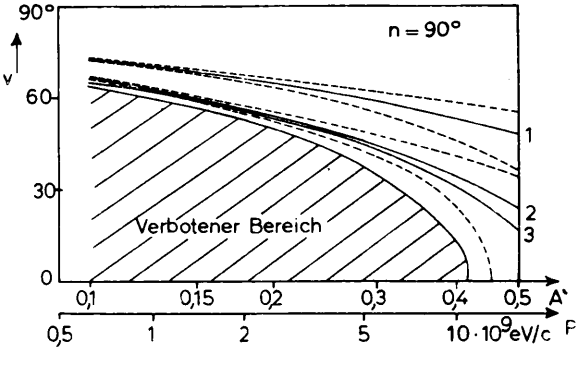


Abb. 6. Geomagnetische Breite des Auftreffpunktes der ersten Nullbahnen in Abhängigkeit vom Impuls für die Deklination 0° der Quelle.

graphische Interpolation aus den gerechneten Bahnen das absolut kleinste p bzw. γ bestimmt, das ein bestimmtes A noch erlaubt. Die polwärtige Abschneidegrenze ist als υ_1 ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Als Anhaltspunkt, wie weit diese obere Grenze wirklich erreicht wird, ist zugleich in Klammern die geomagnetische Breite der polnächsten gerechneten Bahnen angegeben. Eine geomagnetische Breite von 80° kann z. B. von Teilchen, die aus der im Äquator stehenden Sonne kommen, nur erreicht werden, wenn sie einen Impuls von $P \leq 10^8$ eV/c oder $P > 5 \cdot 10^{10}$ eV/c besitzen. Eine solche Breite ist also für den gesamten uns interessierenden Impulsbereich verboten.

Da Störmer[5] die Anfangswerte für einige Nullbahnen auch für $n \neq 90°$ berechnet hat, kann auch über den Fall, daß die Sonne außerhalb des Äquators steht, etwas gesagt werden. Für $n = 80°$ (nördliche geomagnetische Deklination 10°) ist in der Abb. 7 für die Nullbahnen, die aus den beiden ersten für $n =$

[4] Der bisher betrachtete Fall einer im Äquator stehenden Quelle entspricht $n = 90°$.

[5] C. Störmer, Astrophysica Norv. **1**, 115 [1935].

Lfd. Nr.		1		2		3		4	
Datum		28. 2. 1942		7. 3. 1942		25. 7. 1946		19. 11. 1949	
Zeit, GMT		11^{07}		4^{07}		16^{00}		10^{45}	
n		97°		106°		59°		98°	
	Φ								
Godhaven	80°	8^{40}	8%	1^{40}	7%	13^{30}	16%	8^{30}	28%
Cheltenham	50°	6^{00}	7%	22^{50}	7%	10^{40}	20%	5^{40}	42%
Climax[7]	48°		—		—		—	3^{20}	181%
Friedrichshafen[8]	47°	12^{40}	0	5^{30}	27%		—	12^{30}	—[9]
Teoloyucan	30°	3^{00}	0		—		—		—
Huancayo	—1°	6^{10}	0	23^{00}	0	11^{00}	0	6^{00}	0
Christchurch	—48°	23^{30}	5%	16^{30}	4%		—	23^{20}	23%

Tab. 4. Oben: Datum und Weltzeit des Beginns der 4 Ereignisse sowie geomagnetische Poldistanz der Sonne (n); links: Beobachtungsort mit geomagnetischer Breite (Φ); Inhalt: mittlere geomagnetische Ortszeit und prozentualer Anstieg der Intensität in einer mit 10 cm Pb gepanzerten Ionisationskammer. 0: kein Anstieg; —: keine Messung.

90° betrachteten stetig hervorgehen, die Auftreffbreite in Abhängigkeit vom Impuls aufgetragen. Das Bild sieht der Abb. 6 noch recht ähnlich; die beiden Bündel 1 sind nach Norden und die Bündel 2 nach Süden verschoben. Das heißt, daß der Hauptteil der von der Sonne kommenden Ultrastrahlung im Sommer in etwas höhere Breite gelangt als im Winter. Für große Deklinationen der Sonne ist der Schluß allerdings nicht ganz sicher, da sich die Besetzungszahl der einzelnen Bündel ändern können. Für einen festen Impuls (entsprechend $A = 0{,}3$) ist in der Abb. 8 die geomagnetische Breite des Durchstoßpunktes der Nullbahnen durch die Nordhalbkugel der Erde in Abhängigkeit von der Poldistanz n der unendlich entfernten Quelle aufgetragen, die in der für $A = 0{,}3$ recht guten Näherung berechnet wurden, daß $\Theta = 0$ gesetzt wurde. Die drei numerierten Durchgänge durch $n = 90°$ entsprechen den ebenso numerierten Kurven der Abb. 6. Man sieht, daß für eine Poldistanz von $n = 65°$ (Nordsommer) nur eine einzige Nullbahn existiert, die auf der Nordhalbkugel auftrifft, während die Südhalbkugel (und entspr. die Nordhalbkugel im Nordwinter) nicht erreicht wird. Trotz der Unsicherheit über die Besetzung der zu den Nullbahnen gehörigen Bündel (die nur durch numerische Integration weiterer Bahnen beseitigt werden können), wird man vermuten, daß für den interessierenden Impulsbereich im Nordsommer in mittleren nördlichen Breiten ein recht scharfer tageszeitlicher Effekt vorhanden ist, während alle südlichen Breiten verboten sind — und entsprechend umgekehrt im Nordwinter.

[7] 3000 m über Seehöhe; zusätzliche Schirmung durch 12,6 cm Fe.

[8] Koinzidenzanlage.

[9] Anstieg von mehreren anderen deutschen Stationen und in Manchester registriert.

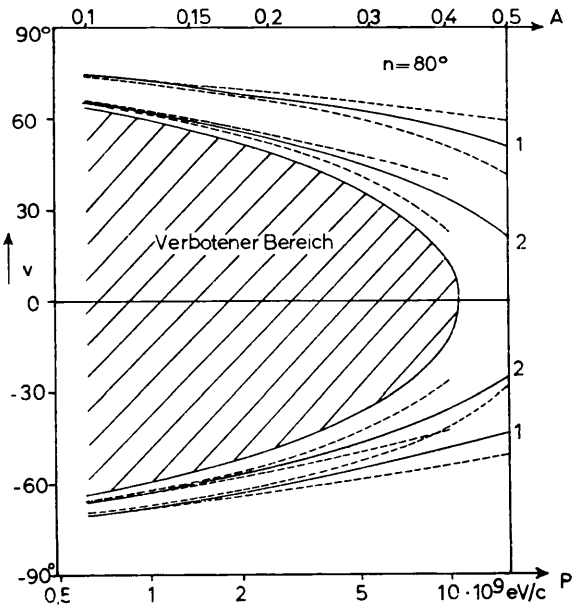


Abb. 7. Wie Abb. 6 für Deklination 10° N der Quelle.

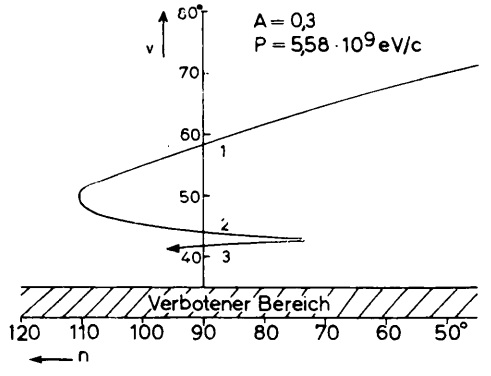


Abb. 8. Geomagnetische Breite des Auftreffpunktes der ersten Nullbahnen in Abhängigkeit von der Poldistanz n der Quelle bei festem Impuls. Der Nullpunkt der v-Skala ist unterdrückt.

Der Vergleich mit der Erfahrung soll hier nicht im einzelnen diskutiert werden. Es soll jedoch auf einige Schwierigkeiten der theoretischen Deutung der Beobachtungen der solaren Ultrastrahlungsausbrüche hingewiesen werden. In Tab. 4 ist eine Übersicht über die vier großen bisher beobachteten Effekte[6] gegeben.

Überraschend ist vor allem, daß in Godhavn (Grönland) alle Effekte, sogar der zweite (negative Deklination der Sonne!) gemessen werden konnten. Auch andere Registrierungen (z. B. Nr. 4 in Deutschland kurz nach Mittag und die siebenstündige Dauer dieses Effektes in Climax) sind schlecht zu verstehen. Man wird schließen müssen, daß die Voraussetzung der Rechnung, daß allein ein Dipolfeld der Erde für die Ablenkung verantwortlich ist, nicht genügend genau erfüllt ist.

Verfasser dankt Herrn Professor Biermann für seine Unterstützung und sein großes Interesse, Herrn Hellwig für manche Hilfe und insbesondere Fräulein Kreutziger und Herrn Katterbach für die Durchführung des größten Teils der langwierigen numerischen Rechnungen.

[6] S. E. Forbush, T. B. Stinchcomb u. M. Schein, Physic. Rev. **79**, 501 [1950]. A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

Ein ortszeitlicher weltweiter Tagesgang der kosmischen Ultrastrahlung bei geringen erdmagnetischen Störungen durch Korpuskeln[1]

Von A. Ehmert und A. Sittkus

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau, und dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6a**, 618—622 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Bei schwachen erdmagnetischen korpuskelbedingten Störungen tritt in der Intensität der kosmischen Ultrastrahlung ein charakteristischer Tagesgang auf. Der Vergleich der gleichzeitigen Auswirkung in Ionisationskammern und Zählrohrkoinzidenzgeräten zeigt, daß wahrscheinlich zwei Vorgänge zusammenspielen. Das Auftreten und sogar in hohem Maß der Verlauf dieser Tagesgänge sind weltweite Erscheinungen. Aber der Verlauf ist an die Ortszeit gebunden.

Die Verfeinerung der Registriermethoden erlaubt nunmehr schon kleine Schwankungen der Intensität und der Teilchenzahl der kosmischen Ultrastrahlung sofort zu erkennen, wenn dieselben in der Größenordnung von 1% sind. Sittkus[2] verwendet eine 500-Liter-Ionisationskammer mit 10 cm dickem Eisenpanzer, die auf dem Turm der Freiburger Universität aufgestellt ist, und registriert größere Hoffmannsche Stöße in dieser Kammer gesondert, so daß ihre Extraionisationen für jeden Stundenwert von der Gesamtionisation abgezogen werden können und nicht als pseudostatistische Schwankungen in Erscheinung treten. Die Ionisationswerte sind deshalb ein gutes Maß für die Zahl der Einzelteilchen mit einer statistischen Streuung des Stundenmittels von etwa $1‰$. Ehmert benutzt eine Zählrohranlage und registriert getrennt die Zweifachkoinzidenzen durch zwei Zählflächen von je 750 cm². Im Mittel beider Anlagen macht der mittlere statistische Fehler eines Stundenmittels $6‰$ der Koinzidenzzahl aus.

In beiden Registrierungen im Jahr 1950 fiel eine Anzahl von Tagen durch einen die statistische Schwankung mehrfach übersteigenden Tagesgang mit einem mittäglichen Maximum auf. Die deutlichsten Beispiele zeigen die Abb. 1 bis 3. Dort ist der Verlauf der Koinzidenzzahlschwankungen in Weißenau (W) und der Ionisationsschwankungen in Freiburg (Fr) nach Korrektur des Einflusses von Luftdruckschwankungen aufgetragen. Schwankungen der Außentemperatur scheiden als Ursache dieser Tagesgänge aus, wie ein Vergleich mit den bei gleichen meteorologischen Verhältnissen ungestörten Tagen einerseits und mit den statistischen Ergebnissen über Untersuchungen des

[1] Gekürzte Mitteilung: Physik. Verhandlungen, Heft 2, 29 [1951].

[2] A. Sittkus, Z. Naturforschg. **1**, 204 [1946]. Die Ergebnisse werden seit Januar 1950 laufend im Sonnenzirkular des Fraunhofer-Institutes in Freiburg i. Br. veröffentlicht.

Der Vergleich mit der Erfahrung soll hier nicht im einzelnen diskutiert werden. Es soll jedoch auf einige Schwierigkeiten der theoretischen Deutung der Beobachtungen der solaren Ultrastrahlungsausbrüche hingewiesen werden. In Tab. 4 ist eine Übersicht über die vier großen bisher beobachteten Effekte[6] gegeben.

Überraschend ist vor allem, daß in Godhavn (Grönland) alle Effekte, sogar der zweite (negative Deklination der Sonne!) gemessen werden konnten. Auch andere Registrierungen (z. B. Nr. 4 in Deutschland kurz nach Mittag und die siebenstündige Dauer dieses Effektes in Climax) sind schlecht zu verstehen. Man wird schließen müssen, daß die Voraussetzung der Rechnung, daß allein ein Dipolfeld der Erde für die Ablenkung verantwortlich ist, nicht genügend genau erfüllt ist.

Verfasser dankt Herrn Professor Biermann für seine Unterstützung und sein großes Interesse, Herrn Hellwig für manche Hilfe und insbesondere Fräulein Kreutziger und Herrn Katterbach für die Durchführung des größten Teils der langwierigen numerischen Rechnungen.

[6] S. E. Forbush, T. B. Stinchcomb u. M. Schein, Physic. Rev. **79**, 501 [1950]. A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

Ein ortszeitlicher weltweiter Tagesgang der kosmischen Ultrastrahlung bei geringen erdmagnetischen Störungen durch Korpuskeln[1]

Von A. Ehmert und A. Sittkus

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau, und dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6a**, 618—622 [1951]; eingegangen am 16. April 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Bei schwachen erdmagnetischen korpuskelbedingten Störungen tritt in der Intensität der kosmischen Ultrastrahlung ein charakteristischer Tagesgang auf. Der Vergleich der gleichzeitigen Auswirkung in Ionisationskammern und Zählrohrkoinzidenzgeräten zeigt, daß wahrscheinlich zwei Vorgänge zusammenspielen. Das Auftreten und sogar in hohem Maß der Verlauf dieser Tagesgänge sind weltweite Erscheinungen. Aber der Verlauf ist an die Ortszeit gebunden.

Die Verfeinerung der Registriermethoden erlaubt nunmehr schon kleine Schwankungen der Intensität und der Teilchenzahl der kosmischen Ultrastrahlung sofort zu erkennen, wenn dieselben in der Größenordnung von 1% sind. Sittkus[2] verwendet eine 500-Liter-Ionisationskammer mit 10 cm dickem Eisenpanzer, die auf dem Turm der Freiburger Universität aufgestellt ist, und registriert größere Hoffmannsche Stöße in dieser Kammer gesondert, so daß ihre Extraionisationen für jeden Stundenwert von der Gesamtionisation abgezogen werden können und nicht als pseudostatistische Schwankungen in Erscheinung treten. Die Ionisationswerte sind deshalb ein gutes Maß für die Zahl der Einzelteilchen mit einer statistischen Streuung des Stundenmittels von etwa $1^0/_{00}$. Ehmert benutzt eine Zählrohranlage und registriert getrennt die Zweifachkoinzidenzen durch zwei Zählflächen von je 750 cm². Im Mittel beider Anlagen macht der mittlere statistische Fehler eines Stundenmittels $6^0/_{00}$ der Koinzidenzzahl aus.

In beiden Registrierungen im Jahr 1950 fiel eine Anzahl von Tagen durch einen die statistische Schwankung mehrfach übersteigenden Tagesgang mit einem mittäglichen Maximum auf. Die deutlichsten Beispiele zeigen die Abb. 1 bis 3. Dort ist der Verlauf der Koinzidenzzahlschwankungen in Weißenau (W) und der Ionisationsschwankungen in Freiburg (Fr) nach Korrektur des Einflusses von Luftdruckschwankungen aufgetragen. Schwankungen der Außentemperatur scheiden als Ursache dieser Tagesgänge aus, wie ein Vergleich mit den bei gleichen meteorologischen Verhältnissen ungestörten Tagen einerseits und mit den statistischen Ergebnissen über Untersuchungen des

[1] Gekürzte Mitteilung: Physik. Verhandlungen, Heft 2, 29 [1951].

[2] A. Sittkus, Z. Naturforschg. **1**, 204 [1946]. Die Ergebnisse werden seit Januar 1950 laufend im Sonnenzirkular des Fraunhofer-Institutes in Freiburg i. Br. veröffentlicht.

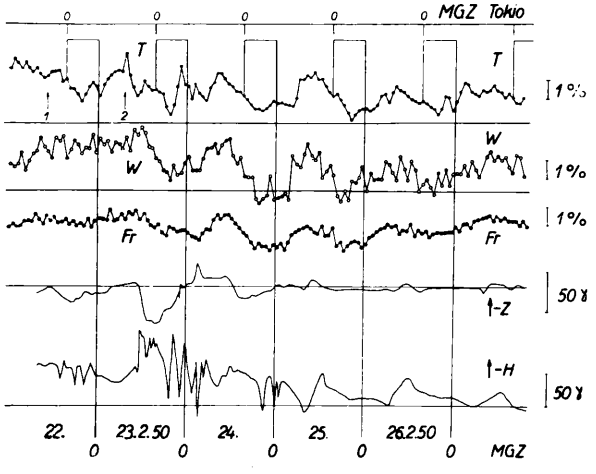


Abb. 1. Ionisationskammer-Registrierungen „T" in Tokio und „Fr" in Freiburg i. Br. Zählrohrkoinzidenz-Registrierungen „W" in Weißenau. Vertikal- und Horizontalkomponente des erdmagnetischen Feldes in Fürstenfeldbruck (letztere spiegelbildlich aufgetragen). Man beachte die Ähnlichkeit zwischen den Ultrastrahlungskurven und der negativen Vertikalintensität (—Z-Kurve) am 23./24. Febr. 1950 und das Weiterbestehen des Tagesganges am 25. und am 26. Februar. Die Kurve für Tokio ist so eingezeichnet, daß die Werte bei gleichen Ortszeiten übereinander aufgetragen sind, obwohl in diesem Fall die Werte in Tokio 8,5 Stunden früher gemessen wurden.

Schwankungen der erdmagnetischen Horizontalintensität und Vertikalintensität (spiegelbildlich) mit eingezeichnet[4]. Man erkennt am 23. Februar 1950 einen mäßigen magnetischen Sturm, welcher offenbar die Ultrastrahlung im Sinne einer Abnahme beeinflußte, wie dies schon oft beobachtet wurde. Aber gleichzeitig leitet diese schwache erdmagnetische Störung, welche am 25. Februar 1950 in den erdmagnetischen Elementen völlig abgeklungen ist, offensichtlich die Periode mit den auffallenden Tagesgängen ein.

Am 22. und 23. Februar 1950 sind in Abb. 1 oben die Zeitpunkte von zwei chromosphärischen Eruptionen der Größenklasse 1 bzw. 2 nach Mitteilung des Fraunhofer-Institutes angegeben. Die stärkere Eruption am 23. Februar 1950 lag 55° westlich vom Zentralmeridian der Sonne. Der Hauptpartikelstrom erreichte offenbar die Erde nicht, da sonst eine weit stärkere magnetische Störung hätte auftreten müssen.

Ebenso beginnen in Abb. 2 die Tagesgänge am 15. März 1950 mit einer schwachen magnetischen Störung und einer geringen Abnahme der Ultrastrahlung, wie man aus den vorausgehenden ungestörten Tagen erkennt.

In Abb. 3 tritt kein Zusammenhang der Tagesgänge am 13. und 14. Juni 1950 mit erdmagnetischen Stö-

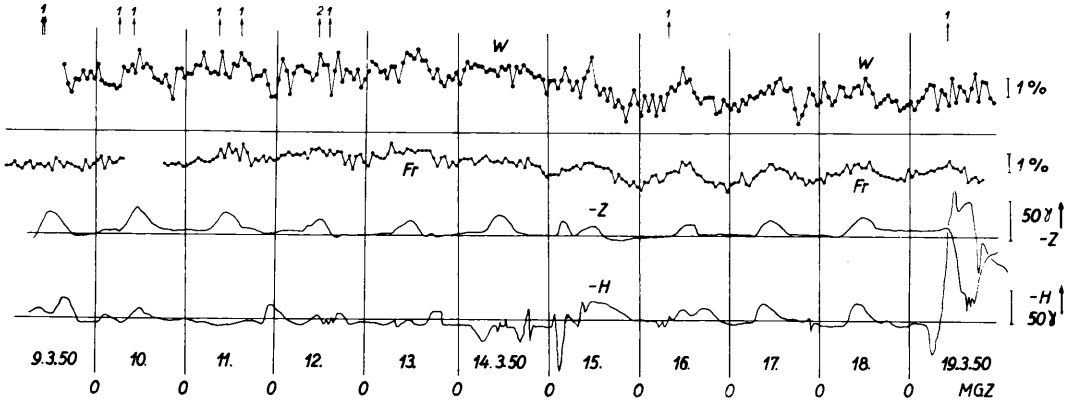


Abb. 2. Wie Abb. 1. Am oberen Rand sind die Zeiten beobachteter chromosphärischer Eruptionen markiert. Die Störung am 14. März 1950 leitet die Tagesgänge am 15. bis 19. März 1950 ein. Der magnetische Sturm vom 19. März blieb ohne Wirkung.

Außentemperatureinflusses[3] in ihrer Anwendung auf die damaligen meteorologischen Verhältnisse in der Atmosphäre andererseits klar zeigt. Weiter sind in Abb. 1 bis 3 die in Fürstenfeldbruck gemessenen rungen in Erscheinung, denn die gezeichneten Feldvariationen sind als natürlicher Tagesgang des Erdfeldes auch an den vorausgehenden Tagen vorhanden. Allerdings war hier die Intensität der Ultrastrahlung schon vorher etwas unter den Normalwert abgesun-

[3] A. Sittkus, Z. Naturforschg. **1**, 204 [1946]; Duperier, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **177**, 204 [1941]; Nature [London] **1944**, 529; A. Ehmert, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Bd. 13, S. 57, Wiesbaden 1948.

[4] Wir danken Herrn Dr. Burkhardt und Herrn Prof. Burmeister für die freundliche Übersendung dieser Registrierungen.

ken und zur Zeit der Tagesgänge in einer langsamen Erholung begriffen.

Schließlich ist noch auf die oberste Kurve in Abb. 1 hinzuweisen, welche die Ultrastrahlungsvariation in Tokio nach Ionisationsregistrierungen von Sekido und Yoshida[5] darstellt. Diese Kurve ist aber so eingetragen, daß die dortige Ortszeit mit unserer Ortszeit zur Deckung gebracht wurde. Tatsächlich sind also die 8,5 Stunden früher in Tokio gemessenen Werte über unseren Werten gezeichnet. Der Gleichlauf der Kurven T, W und Fr ist überzeugend. Bei synchroner Aufzeichnung fällt sofort das Voreilen der Kurve T um etwa $^1/_3$ Tag auf. Man beachte den Verlauf der Minima am 24./25. und 25./26. Februar 1950 und den raschen Anstieg am Morgen des 25. Februar 1950, dagegen den Sturmeinsatz am 23. Februar um 12 MGZ. Die *ortszeitliche* Gebundenheit dieser Tagesgänge ist damit überzeugend dargetan. Ihre feinere Untersuchung an größerem Material konnte bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

Weiter zeigt dieser weltweite Charakter der Tagesgänge, daß keine örtlichen Ursachen entscheidend mitspielen können.

Die statistischen Schwankungen können zwar die gezeigten großen Tagesgänge nicht verdecken, wohl aber Feinheiten im Verlauf während eines einzelnen Tages. Wir haben deshalb für Freiburg und für Weißenau den mittleren Tagesgang der 10 Tage: 24., 25., 26. Februar, 15., 16., 17., 18. März, 13., 14., 15. Juni 1950 berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 4. Der Anstieg während des Vormittags folgt in beiden Fällen einer Sinuslinie mit 24 Stdn. Periode und dem Maximum kurz nach Mittag Ortszeit. Die Doppelamplitude beträgt für die Koinzidenzzahl 1,2%, für die Ionisationskammer 0,8%.

Die Abnahme am Nachmittag erfolgt nicht nach dieser punktiert eingezeichneten Sinuslinie. Die Abweichung von derselben ist in Abb. 4 unten aufgetragen. Man findet zwei baiartige Kurven, die innerhalb der statistischen Unsicherheit ebenfalls ähnlich sind. Ihre maximale Elongation beträgt für die Koinzidenzen 0,74%, für die Ionisation 0,32%. Das Verhältnis $A_Z/A_I = 1{,}5$ ist also von dem Verhältnis $E_Z/E_I = 2{,}32$ verschieden. Dies deutet auf das Zusammentreffen von zwei verschiedenen Einwirkungen hin. Beispielsweise könnte die Baistörung durch den Einsatz eines magnetischen Ringstromeffektes an einem der ausgemittelten Tage kurz nach Mittag verursacht sein. Um diesen etwaigen zufälligen Charakter der Baistörung zu untersuchen, wurden 11 weitere Tage des Jahres 1950 zusammengefaßt, nämlich: 9., 10., 29., 30. Juli, 16. Sept., 22., 23., 24. Okt. und 22., 23., 24. Dez. Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Wir haben wieder eine Zerlegung wie bei Abb. 4 vorgenommen, die

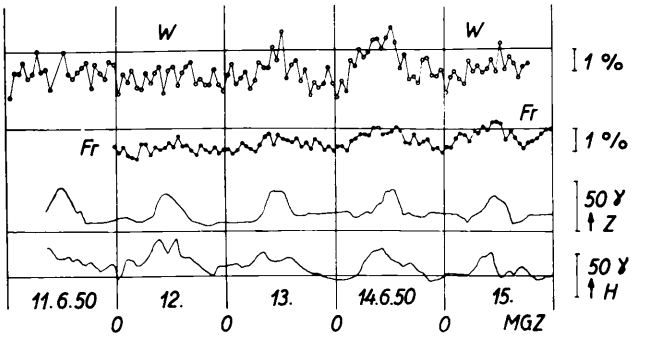


Abb. 3. Wie Abb. 1. Die Tagesgänge vom 13. bis 15. sind an keine erdmagnetischen Besonderheiten geknüpft. Die gezeichneten Feldschwankungen sind in dieser Jahreszeit für magnetische Ruhe typisch. Sie rühren vom Dynamoeffekt der Ionosphäre her.

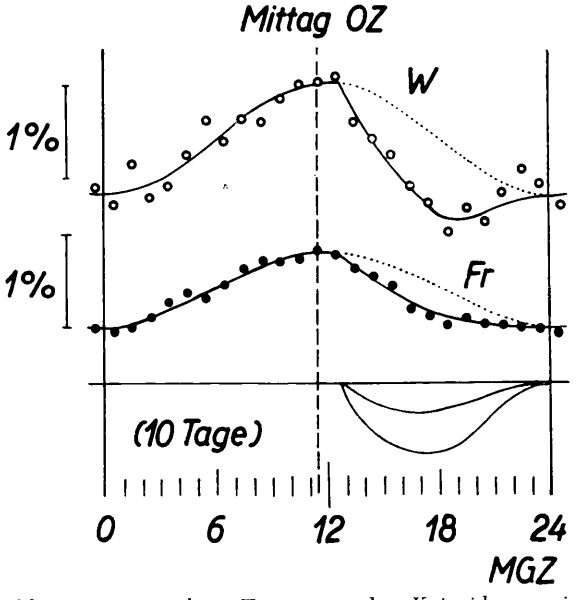


Abb. 4. Der mittlere Tagesgang der Koinzidenzen in Weißenau „W" und der Ionisation in Freiburg „Fr" von 10 ausgewählten Tagen mit besonders deutlichem Tagesgang: 24., 25., 26. Februar 1950 (Abb. 1), 15., 16., 17., 18. März 1950 (Abb. 2), 13., 14., 15. Februar 1950 (Abb. 3). Der ursprünglich verschiedene Kurventyp läßt sich in 2 Teile zerlegen: eine Sinuswelle und eine baiartige Einbuchtung (unten für beide Fälle als Differenz der Sinuswelle und der Meßkurve eingezeichnet). Das Amplitudenverhältnis der Sinuswelle beträgt 1,5, das der Einbuchtungen 2,32.

[5] Wir sind den Herren Yataro Sekido und Seiko Yoshida für die freundliche Übersendung dieser Werte und ihre Erlaubnis zur Veröffentlichung sehr verbunden.

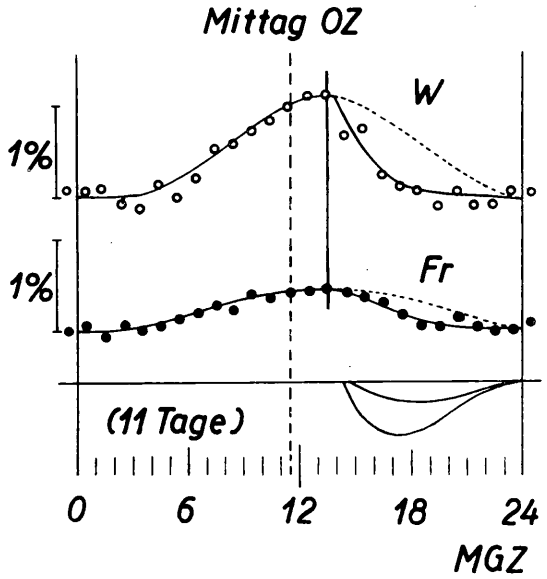


Abb. 5. Wie Abb. 4, für 11 Tage mit schwächeren Schwankungen der Ionisation. Hier sind die Amplitudenverhältnisse für die Sinuswelle und für die (hier ungenau ermittelten!) Einbuchtungen etwa gleich und ebenso groß wie in Abb. 4. das Amplitudenverhältnis für die Einbuchtungen.

der Sinuswelle und den Nachmittagswerten mit $E_Z = 0{,}46\%$ und $E_I = 0{,}24\%$ das Verhältnis $A_Z/A_I = 2{,}40$ und das Verhältnis $E_Z/E_I = 2{,}35$ nahezu gleich, während in Abb. 4 $A_Z/A_I = 1{,}5$ und $E_Z/E_I = 2{,}32$ sind. Daraus kann geschlossen werden[6], daß der Effekt auf sehr zenitnahe Strahlung beschränkt ist, und zwar um so mehr, je kleiner der jeweilige Effekt ist. Aber es bestätigt sich in Abb. 5, daß die Baistörung zum diskutierten Tagesgang gehört.

Es ist zu bemerken, daß in den Registrierungen mit der Ionisationskammer die Tagesgänge öfters in Erscheinung treten als in der Koinzidenzregistrierung. Dies liegt teilweise an der geringeren Genauigkeit der letzteren. Aber in vielen Fällen ist man gezwungen anzunehmen, daß die beeinflußte Strahlung nicht im empfindlichen Winkelbereich der Koinzidenzanlage einfiel. Die Abb. 1 bis 4 zeigen eine Auswahl besonders günstiger Fälle.

Bei stärkeren Ringstromfeldstärken liegen die Tagesgänge nicht vor. Sie wurden auch bei unseren sehr genauen Registrierungen mit einer großen Koinzidenzanlage in Friedrichshafen von Januar bis April 1944 nicht beobachtet.

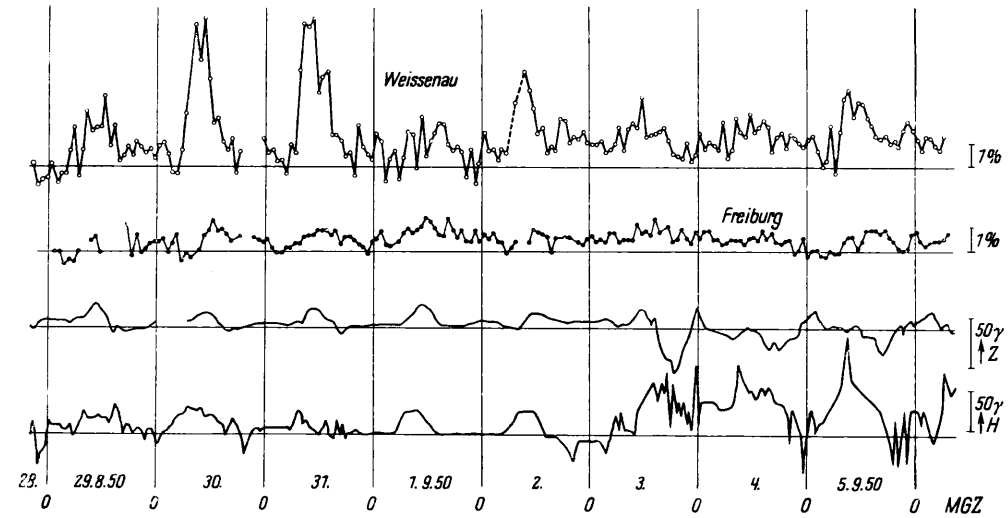


Abb. 6. Zunahmen der Koinzidenzen in Weißenau bis zu 6% bei 1% Tagesgang der Ionisation in Freiburg.

aber hier wegen der geringeren relativen Genauigkeit unsicher ist. Die Zählrohrkurve ist deutlich schlanker als die Kurve für die Kammer. Trotzdem ist hier sowohl für die Höhe der Gesamtkurve $A_Z = 1{,}09\%$ und $A_I = 0{,}44\%$, als auch für die größte Differenz zwischen den zum Nachmittag extrapolierten Werten

[6] A. Ehmert, Z. Naturforschg. **6a**, 622 [1951].

Ende August 1950 traten in Weißenau die in Abb. 6 gezeigten großen Schwankungen mit 6% Zunahme der Ultrastrahlung auf. Sie sind in der Ionisation in Freiburg nicht vorhanden. Aber diese weist zu dieser Zeit den Tagesgang auf. Die Sonne war sehr aktiv. Am 31. August wurde um 8^{38} MGZ eine chromosphärische Eruption der Größenklasse 2 beobachtet. Sie

lag 45° östlich vom Zentralmeridian der Sonne in einer sehr ausgedehnten Fleckengruppe, welche auch an den vorausgehenden Tagen aktiv war.

Diese Zunahmen waren die einzigen, welche die Weißenauer Registrierung im Jahre 1950 verzeichnete. Für eine Störung der Apparate liegen keine Hinweise vor. Aber es ist zunächst nicht verständlich, wieso dieselben in der Registrierung im nur 130 km entfernten Freiburg nicht auftreten. Sofern es sich um normale Mesonen handelt, dürfte der Effekt in der Kammer maximal 2,5-mal kleiner sein[6]. Er ist aber mindestens 5,5-mal kleiner. Es wäre denkbar, daß es sich um eine mit Hoffmannschen Stößen verknüpfte Strahlung handelt, deren Wirkung in der Kammer mit diesen Stößen eliminiert wurde. Aber zahlenmäßig liegt keine solche Häufung der Stöße vor. Aus dem Verlauf der Effekte wird entgegen den bisherigen Vorstellungen geschlossen und begründet[6], daß auch diese Zunahmen der Koinzidenzzahl durch magnetische Störfelder verursacht sein können.

Zusatz

Nach Abschluß obiger Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von Sekido und Yoshida[7], welche denselben Tagesgang aus Koinzidenzregistrierungen statistisch erfaßt hatten, indem sie die Methode der Stichtage auf den Tagesgang anwandten. Sie wählten die Tage mit magnetischen Stürmen als Stichtage und berechneten die mittleren Tagesgänge nach Ortszeit für diese Stichtage, zwei vorausgehende und drei folgende Tage. Die Kurven am 1. und 2. Tag nach den Stürmen gleichen völlig unseren Kurven in Abb. 5 und lassen sich genau so in die beiden Anteile zerlegen. Die Amplitude nimmt von Tag zu Tag etwas ab und springt vom Tag vor dem Sturm zum Stichtag auf doppelte Höhe. Da nur 2 Monate (März und Mai 1948) für die wiedergegebenen mittleren Gänge verwendet wurden und 11 Pfeile den Sturmbeginn an den einzelnen Stichtagen angeben, ist anzunehmen, daß sich das Material überlappt und so die Schwankung vor dem Sturm durch die Statistik zustande kommt, weil die Folge der Stürme manchmal zu dicht war. Die Doppelamplitude macht in diesem gemittelten Material am 1. Tag nach dem Stichtag 0,95% aus. Am 12. Juni 1948 wurde nach einem Sturmeinsatz in den Morgenstunden eine Gesamtschwankung von +3% beobachtet.

[7] Yataro Sekido u. Sekiko Yoshida, Report of Ionosphere Research in Japan, Vol. IV, Nr. 1, 1950. Wir danken den Herren für die Übersendung von Separaten.

Zur Deutung der Tagesgänge der kosmischen Ultrastrahlung bei leichten magnetischen Störungen

Von A. Ehmert

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 622—626 [1951]; eingegangen am 17. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß diese Tagesgänge nur auf die zenitnahe Strahlung beschränkt sind, so daß nur eine Beeinflussung energiearmer Primärstrahlen anzunehmen ist. Diese kann durch zur Erde unsymmetrische Magnetfelder bewirkt werden, wie sie von langsamen oder wenig dichten solaren Partikelwolken im Zusammenwirken mit dem Erdfeld entstehen. Eine vorerst hypothetische Möglichkeit einer zusätzlichen Beschleunigung bzw. Verzögerung von Ultrastrahlungsteilchen an der Grenzfläche zwischen dem Erdfeld und der vorbeiflutenden Plasmawolke wird skizziert. — Eine vorläufige Statistik weist auf einen Zusammenhang der Tagesgänge mit Filamenten am Zentralmeridian der Sonne.

In der voranstehenden Mitteilung stellen Ehmert und Sittkus[1] fest, daß manchmal bei schwachen erdmagnetischen Störungen an mehreren sich folgenden Tagen die Intensität und die Teilchenzahl der kosmischen Ultrastrahlung einen auffallenden Tagesgang aufweist, den sie im Mittel sogar in zwei getrennte Effekte zerlegen können: nämlich in einen recht genau einem Sinusgang folgenden Anteil mit der Periode von 24 Stdn. und dem Maximum kurz nach Mittag (Ortszeit) und in eine baiartige Ein-

[1] A. Ehmert u. A. Sittkus, Z. Naturforschg. **6 a**. 618 [1951]; Physik. Verhandlungen Heft 2, 29 [1951].

lag 45° östlich vom Zentralmeridian der Sonne in einer sehr ausgedehnten Fleckengruppe, welche auch an den vorausgehenden Tagen aktiv war.

Diese Zunahmen waren die einzigen, welche die Weißenauer Registrierung im Jahre 1950 verzeichnete. Für eine Störung der Apparate liegen keine Hinweise vor. Aber es ist zunächst nicht verständlich, wieso dieselben in der Registrierung im nur 130 km entfernten Freiburg nicht auftreten. Sofern es sich um normale Mesonen handelt, dürfte der Effekt in der Kammer maximal 2,5-mal kleiner sein[6]. Er ist aber mindestens 5,5-mal kleiner. Es wäre denkbar, daß es sich um eine mit Hoffmannschen Stößen verknüpfte Strahlung handelt, deren Wirkung in der Kammer mit diesen Stößen eliminiert wurde. Aber zahlenmäßig liegt keine solche Häufung der Stöße vor. Aus dem Verlauf der Effekte wird entgegen den bisherigen Vorstellungen geschlossen und begründet[6], daß auch diese Zunahmen der Koinzidenzzahl durch magnetische Störfelder verursacht sein können.

Zusatz

Nach Abschluß obiger Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von Sekido und Yoshida[7], welche denselben Tagesgang aus Koinzidenzregistrierungen statistisch erfaßt hatten, indem sie die Methode der Stichtage auf den Tagesgang anwandten. Sie wählten die Tage mit magnetischen Stürmen als Stichtage und berechneten die mittleren Tagesgänge nach Ortszeit für diese Stichtage, zwei vorausgehende und drei folgende Tage. Die Kurven am 1. und 2. Tag nach den Stürmen gleichen völlig unseren Kurven in Abb. 5 und lassen sich genau so in die beiden Anteile zerlegen. Die Amplitude nimmt von Tag zu Tag etwas ab und springt vom Tag vor dem Sturm zum Stichtag auf doppelte Höhe. Da nur 2 Monate (März und Mai 1948) für die wiedergegebenen mittleren Gänge verwendet wurden und 11 Pfeile den Sturmbeginn an den einzelnen Stichtagen angeben, ist anzunehmen, daß sich das Material überlappt und so die Schwankung vor dem Sturm durch die Statistik zustande kommt, weil die Folge der Stürme manchmal zu dicht war. Die Doppelamplitude macht in diesem gemittelten Material am 1. Tag nach dem Stichtag 0,95% aus. Am 12. Juni 1948 wurde nach einem Sturmeinsatz in den Morgenstunden eine Gesamtschwankung von +3% beobachtet.

[7] Yataro Sekido u. Sekiko Yoshida, Report of Ionosphere Research in Japan, Vol. IV, Nr. 1, 1950. Wir danken den Herren für die Übersendung von Separaten.

Zur Deutung der Tagesgänge der kosmischen Ultrastrahlung bei leichten magnetischen Störungen

Von A. Ehmert

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 622—626 [1951]; eingegangen am 17. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß diese Tagesgänge nur auf die zenitnahe Strahlung beschränkt sind, so daß nur eine Beeinflussung energiearmer Primärstrahlen anzunehmen ist. Diese kann durch zur Erde unsymmetrische Magnetfelder bewirkt werden, wie sie von langsamen oder wenig dichten solaren Partikelwolken im Zusammenwirken mit dem Erdfeld entstehen. Eine vorerst hypothetische Möglichkeit einer zusätzlichen Beschleunigung bzw. Verzögerung von Ultrastrahlungsteilchen an der Grenzfläche zwischen dem Erdfeld und der vorbeiflutenden Plasmawolke wird skizziert. — Eine vorläufige Statistik weist auf einen Zusammenhang der Tagesgänge mit Filamenten am Zentralmeridian der Sonne.

In der voranstehenden Mitteilung stellen Ehmert und Sittkus[1] fest, daß manchmal bei schwachen erdmagnetischen Störungen an mehreren sich folgenden Tagen die Intensität und die Teilchenzahl der kosmischen Ultrastrahlung einen auffallenden Tagesgang aufweist, den sie im Mittel sogar in zwei getrennte Effekte zerlegen können: nämlich in einen recht genau einem Sinusgang folgenden Anteil mit der Periode von 24 Stdn. und dem Maximum kurz nach Mittag (Ortszeit) und in eine baiartige Ein-

[1] A. Ehmert u. A. Sittkus, Z. Naturforschg. **6 a**, 618 [1951]; Physik. Verhandlungen Heft 2, 29 [1951].

buchtung der Intensität, welche am frühen Nachmittag (Ortszeit) scharf einsetzt, gegen 17 Uhr ihre maximale Elongation erreicht und bis Mitternacht ausklingt.

Die einfache Amplitude der Sinusschwingung beträgt für das Mittel von 10 Tagen mit den ausgeprägtesten Effekten bei der Zählrohrkoinzidenzanlage $A_K = 0{,}6\%$, bei der Ionisationskammer $A_I = 0{,}4\%$. Die Baitiefe macht bei den Koinzidenzen $B_K = 0{,}74\%$, bei der Ionisationskammer $B_I = 0{,}32\%$ aus.

Es wird zunächst gezeigt, daß man diesen Zahlen entnehmen muß, daß an der Sinusschwingung nur Teilchen aus einem Winkelbereich von etwa 30° um den Zenit beteiligt sind, während die Teilchen, welche bei der baiartigen Störung ausfallen, aus Winkelbereichen $< 10°$ um den Zenit stammen sollten.

In Abb. 1 zeigt die Kurve F für unsere Koinzidenzanlagen in Abhängigkeit vom Zenitwinkel α bei Mittelung über alle Azimute das Verhältnis der wirksamen Registrierfläche zur Registrierfläche für senkrechten Einfall. Setzt man entsprechend den Meßergebnissen[2] die Intensitätsverteilung proportional $\cos^2\alpha$ an und berücksichtigt, daß (in räumlichen Polarkoordinaten) das Raumwinkelelement mit dem Zenitwinkel $\alpha - \frac{d\alpha}{2}$ bis $\alpha + \frac{d\alpha}{2}$ die Größe $2\pi \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha$ hat, so ergibt die in Abb. 1 gezeichnete Kurve $V_K(\alpha) = F(\alpha) \cdot \sin\alpha \cdot \cos^2\alpha$ die Verteilung der registrierten Strahlen über den Zenitwinkel α. Bei der Ionisationskammer ist das wirksame Volumen von der Strahlenrichtung unabhängig. An die Stelle der Funktion $F(\alpha)$ tritt hier eine Konstante $= 1$. Die Verteilung der in der Ionisationskammer registrierten Strahlen über die Zenitrichtung ergibt deshalb die in Abb. 1 gestrichelt eingetragene Kurve $V_I(\alpha) = \sin\alpha \cdot \cos^2\alpha$. Nehmen nun die im Bereich $0 \leq \alpha \leq \alpha_0$ einfallenden Strahlen um $a\%$ ab, so wird man in beiden Fällen die *relativen* Effekte registrieren:

$$e_K = a \int_0^{\alpha_0} F(\alpha) \sin\alpha \cos^2\alpha \, d\alpha \Big/ \int_0^{\pi/2} F(\alpha) \sin\alpha \cos^2\alpha \, d\alpha$$

$$\text{und} \quad e_I = a \int_0^{\alpha_0} \sin\alpha \cos^2\alpha \, d\alpha \Big/ \int_0^{\pi/2} \sin\alpha \cos^2\alpha \, d\alpha \,,$$

und man erhält das Größenverhältnis der relativen Effekte

$$\frac{e_K}{e_I} = \frac{\int_0^{\alpha_0} V_K(\alpha) \, d\alpha}{\int_0^{\alpha_0} V_I(\alpha) \, d\alpha} \quad 2{,}47 \quad \text{mit} \quad \frac{\int_0^{\pi/2} V_I(\alpha) \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} V_K(\alpha) \, d\alpha} = 2{,}47$$

Die Zahl 2,47 ist eine Apparatkonstante dieser speziellen Zählrohranordnung. Die Größe a tritt in dem Verhältnis e_K/e_I nicht mehr auf.

Bei sehr kleinem α_0 sind V_K und V_I identisch, so daß dann e_K/e_I den Maximalwert 2,47 erreicht. Mit wachsendem α_0, d. h. wachsendem, beeinflußtem

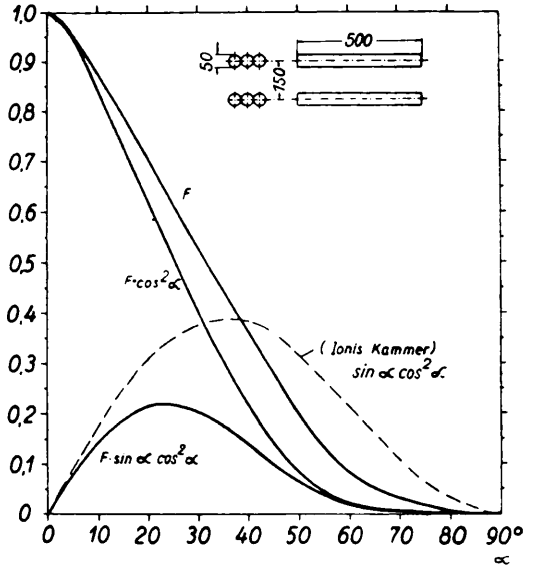


Abb. 1. Die Verteilung der Empfindlichkeit F und der registrierten Intensität über die Zenitwinkel für die Ionisationskammer und für die Koinzidenzanlage, die im Bild skizziert ist.

Winkelbereich, nimmt dieses Verhältnis ab bis zum Wert 1 bei $\alpha_0 = 90°$. Das Verhältnis $e_K/e_I = 1{,}5$, wie es für die Amplituden der Sinuswelle gefunden wurde, ist schon bei $\alpha_0 = 36°$ erreicht. In Wirklichkeit mag kein allzu scharfes Abschneiden eintreten und so der Winkelbereich der für die Sinuswelle verantwortlichen Strahlung etwas größer sein.

Das für die baiartige Störung bei besonders ausgeprägtem Tagesgang gefundene Verhältnis $B_K/B_I = 2{,}32$ entspricht nur einem α_0 von 5°. Bei der Zusammenfassung von 11 Tagen mit weniger ausgeprägtem Tagesgang ergab sich sogar sowohl für A als auch für E nahezu das theoretische Verhältnis für Strahlung aus engsten Winkelbereichen. Der Schluß auf eine enge Bündelung ist zwingend. Wenn die

[2] z. B. A. Ehmert, Physik. Z. **35**, 20 [1934].

Ionisationskammer noch einen merklichen Anteil einer nicht mit $\cos^2 \alpha$ zenitabhängigen Strahlung (z. B. den Resteffekt) mitmißt, so wird die Apparatkonstante nicht 2,47, sondern etwas größer, und wir haben dann zu kleine Divergenzwinkel berechnet.

Der Vergleich mit einer Koinzidenzanlage anderer Apertur könnte diesen Zweifel völlig klären. Aber es ist wenig Einfluß auf das Resultat zu erwarten, daß der Tagesgang auf Strahlung sehr enger Winkelbereiche zurückgeht und daß eine Zunahme der Sinuswellenamplitude mit einer Verbreiterung dieses Winkelbereiches verknüpft ist. Damit kann das verschiedene Amplitudenverhältnis der beiden Schwankungen in den Registrierungen sinnvoll gedeutet werden:

Es wird nur das energiearme Ende des Energiespektrums der primären Ultrastrahlung wesentlich beeinflußt. Hier reicht in unseren Breiten die Energie schon knapp aus, um Mesonen zu erzeugen, welche den Erdboden erreichen. Diese erliegen außerdem einer Schwächung durch den Zerfall auf wenige Prozente der ursprünglichen Zahl. Mit wachsendem Zenitwinkel nimmt die Wahrscheinlichkeit für zum Boden durchdringende Mesonen bei derselben Primärenergie sehr rasch weiter ab, so daß sich die Beeinflussung der zugehörigen schräg einfallenden Primären am Boden nicht mehr meßbar auswirken kann.

Die Panzerung der Ionisationskammer absorbiert ebenfalls Mesonen, welche bei der Koinzidenzanlage noch zur Messung kommen. Es sind nur wenige Prozent, weil diese Mesonen geringer Energie in der Troposphäre durch Zerfall dezimiert werden. Für die Effekte der normalen Strahlung wird deshalb das Amplitudenverhältnis e_K/e_I wenig verändert.

Anders wäre dies für eine eventuelle zusätzliche Strahlung, welche durch einen anderen Absorptions- und Transmissionsmechanismus durch die Atmosphäre gelangt und dabei starker örtlicher Absorption unterliegt. Hier könnte das Effektverhältnis e_K/e_I den Wert 2,5 übersteigen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Tagesgänge mit dem normalen Verhältnis durch normale Mesonen aus Primären geringer Energie zustande kommen.

Es ist zu bedenken, daß bei einem Effekt von $a\%$ der gesamten registrierten Strahlung bei Beschränkung des Effektes auf einen Zenitwinkelbereich von 20° innerhalb dieses Bereichs dann der Effekt etwa $3a\%$ ausmachen muß. Weitere Messungen mit enger Öffnung der Koinzidenzanlage sollen diesen Punkt prüfen.

Der weltweite Charakter der Tagesgänge und ihre Verbindung mit leichten erdmagnetischen Störungen legen die Zurückführung derselben auf weitreichende magnetische Felder um die Erde nahe. Der Versuch, sie mit den magnetischen Feldern der ebenfalls ortszeitbedingten ionosphärischen Ströme[3] zu erklären, scheitert, weil ja diese Ströme in Erdnähe bleiben müssen und deshalb zwischen dem Störfeld und der Amplitude des Tagesganges eine bleibende Korrelation bestehen müßte. Ebenso könnte die tägliche Erwärmung der Stratosphäre nur einen gegenphasigen Effekt hervorrufen.

Weltweit sind aber auch die bei erdmagnetischen Stürmen auftretenden Abnahmen der Intensität der kosmischen Ultrastrahlung. Chapman[4] führte diesen Zusammenhang auf die Ablenkung von Ultrastrahlungsteilchen im Magnetfeld eines Ringstromes um die Erde zurück, der bei starken magnetischen Stürmen entsteht[5]. Das Feld dieses Ringstromes ist nach Großstörungen tagelang zu beobachten und ist als „Nachstörung" (zur Hauptphase des magnetischen Sturmes) besonders deutlich an äquatorialen Stationen während der Nacht zu erkennen, weil nachts die Ionosphärenströme ausfallen und am Äquator die zusätzlichen Störströme der Polarlichtzonen fehlen. Nach der Großstörung am 26. Juli 1946 verlief die in mehreren Tagen langsam abklingende erdmagnetische „Nachstörung" des Ringstromes, wie wir sie den Nachtwerten von Huancayo (Peru, 4° S) entnehmen[6], praktisch ebenso wie die Störung der kosmischen Ultrastrahlung in Cheltenham nach Forbush[7] und in England nach Elliot und Dolbear[8]. Wir finden 1% Abnahme der Ultrastrahlung pro 16,4 γ Verminderung der Horizontalintensität in Huancayo. Die Hauptphase des magnetischen Sturmes hatte in diesem Fall keine stärkere Abnahme der Ultrastrahlung verursacht. Bei anderen magnetischen Stürmen, wie z. B. am 1. 3. 1942, zeigte die Ultrastrahlung während der Hauptphase eine zusätzliche Abnahme, welche etwa die gleiche Größe hatte wie der maximale Ringstromeffekt. Dieser Einfluß der Hauptphase scheint um so größer zu sein, je rascher dieselbe auf die

[3] Man vergleiche die zusammenfassende Darstellung von J. Bartels, Z. Geophysik **14**, 297 [1938].

[4] S. Chapman, Nature [London] **140**, 423 [1937].

[5] Vgl. die Monographie: S. Chapman u. J. Bartels, Geomagnetism Bd. I, Clarendon Press, Oxford 1940.

[6] Herrn Prof. Bartels danke ich für die freundliche Vermittlung und Darstellung der Werte.

[7] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946].

[8] D. W. N. Dolbear u. H. Elliot, Nature [London] **159**, 58 [1947].

chromosphärische Eruption folgt, d. h. je schneller die Partikelströme sind, welche die magnetische Störung auslösen. Es muß jedoch noch mehr Material abgewartet werden. Mehrere Autoren verglichen die Ultrastrahlung mit Feldregistrierungen aus hohen Breiten, wobei die eben genannten einfachen Zusammenhänge durch Felder von Strömen in der Polarlichtzone verdeckt wurden.

Ursache der großen magnetischen Stürme sind Partikelwolken, welche von der Sonne bei starken chromosphärischen Eruptionen fortgestoßen werden können. Sie haben eine Querausdehnung von der Ordnung 10^{10} cm und eine Geschwindigkeit von 1000 bis 2000 km/sec. Sie treffen die Erdbahn nach 20 bis 40 Stunden Laufzeit. Sie sind sicher neutral, jedoch ionisiert, also von hoher Leitfähigkeit und können nach neueren Vorstellungen auch ein inneres Magnetfeld besitzen. Die Teilchendichte wird in Erdnähe auf bis zu 10^3 Teilchen/cm^3 geschätzt.

Ein so rasch bewegtes Plasma kann in das magnetische Erdfeld nicht eindringen, es sei denn in Richtung der Kraftlinien, weil sonst Wirbelströme entstehen und diese die Bewegung abbremsen. Deshalb muß nach Chapman und Ferraro[9] um die Erde im Plasmastrom ein Hohlraum entstehen, dessen Wände auf beiden Seiten der Erde außerdem infolge der Polarisation des Plasmas durch das Feld eine Oberflächenladung aufweisen sollten. Im Ausgleich dieser Ladung hinter der Erde vermuten Chapman und Ferraro[9] das Zustandekommen des Ringstroms, dessen Natur und Aufbau keineswegs geklärt sind. Er scheint so hohe Stabilität anzunehmen, daß er sich noch lange hält, wenn die Erde sich nicht mehr im Plasmastrahl befindet. Er verursacht ein zusätzliches Magnetfeld, das innerhalb des Ringstromes das Erdfeld schwächt, außerhalb aber eine Verstärkung bedeutet, sobald die Plasmawolke abgezogen ist oder nur noch wesentlich kleinere Geschwindigkeit aufweist als am Anfang. Im Inneren der Wolke wird ja das äußere Magnetfeld durch Wirbelströme abgeschirmt.

Ein solcher beständiger Ringstrom muß weitgehend symmetrisch zur Erde sein. Offensichtlich muß zu seinem Zustandekommen die Partikelwolke ausreichende Dichte und Geschwindigkeit haben. Im anderen Fall kommt es nur zu einem unsymmetrischen Hohlraum im Plasma, der jedoch weit größer sein kann als der Ringstromdurchmesser. Deshalb sind die erdmagnetischen Wirkungen klein. Ihr genauer Mechanismus kann heute nicht angegeben werden, doch ist die Annahme von Unsymmetrien zur Erde plausibel. Diese können durch einen Gradienten der Teilchendichte quer zum Teilchenstrahl noch verstärkt werden. Solche Unsymmetrien sind annähernd raumfest zur Linie von der Sonne zur Erde, womit sich die Ortszeitbindung ihres Einflusses auf die kosmische Ultrastrahlung erklären läßt.

Wir vermuten, daß die Tagesgänge auf diese unsymmetrischen Felder zurückgehen. Dafür spricht insbesondere die meist die Tagesgänge einleitende schwache Partikelstörung, welche sich erdmagnetisch nur durch ihre Wirkung in der Polarlichtzone ausdrückt. Dorthin können die Partikel entlang den Kraftlinien des Erdfeldes kommen.

Im Gegensatz zum Ringstrom komprimiert die Teilchenwolke durch ihre Wirbelströme das Erdfeld im Hohlraum der Wolke um die Erde; am stärksten auf der Mittagsseite der Erde, wo die Wolkenelemente direkt auf das Erdfeld stoßen. Von dort her kommen aber die um Mitternacht zur Zeit des Minimums bei uns einfallenden energiearmen Ultrastrahlen ($H\varrho \approx 1{,}2 \cdot 10^7$ Gauß · cm), denn sie werden im Erdfeld nach Störmer[10] um etwa 180° umgelenkt.

Die Einsattelung der Tagesgänge am Nachmittag deutet *in diesem Zusammenhang* auf eine erhöhte abschirmende Wirkung auf die Ultrastrahlung aus der Richtung, nach welcher sich die Erde bei ihrer Bahn um die Sonne bewegt. Die Geschwindigkeit der Erde ist mindestens um eine Größenordnung kleiner als die Wolkengeschwindigkeit. Aber die Bewegung des Feldes senkrecht zu den Kraftlinien und gegen die Polarisationsladung der Oberfläche des Hohlraums im Plasma kann einen zusätzlichen Effekt hervorrufen.

Das betrachtete Störfeld um die Erde ist von derselben Art wie das Störfeld während der Hauptphase starker Stürme, bevor es zur Ausbildung eines Ringstromes kommt. Die durch dieses Feld bewirkte Abnahme der Ultrastrahlung ist in manchen Fällen doppelt so groß wie der anschließende Ringstromeffekt[11] und scheint nur in den Nachmittags- und Abendstunden aufzutreten. Ihre relative Größe ist bei Koinzidenzanordnungen größer als bei Ionisationskammern, während der Ringstromeffekt in beiden Anordnungen fast die gleiche prozentuale Abnahme bewirkt. Darin zeigt sich die Unsymmetrie dieses Feldes[12]. Es hört auf, wenn die Erde die Plasmawolke

[9] S. Chapman u. V. C. A. Ferraro, Terrestr. Magnetism and Atmospheric Electricity **36**, 77 [1931].

[10] C. Störmer, Astrophysica Norvegica II, Nr. 4 [1937].

[11] S. z. B. A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948] Abb. 2.

[12] Eine quantitative Diskussion wird a. a. Ort gegeben.

verläßt. Bei starken Stürmen wirkt sich die Hauptphase auch am Äquator auf die Ultrastrahlung aus[13].

Bei schwachen Partikelstörungen kann die Erde tagelang von Plasmawolken umgeben sein. Wenn es jedoch zur Ausbildung eines Ringstromes kommt, werden die energiearmen Primärteilchen im Feld desselben ohnehin abgelenkt und die Tagesgänge hören auf, wie es der Beobachtung entspricht.

Wie weit elektrische Felder im Plasmahohlraum mitspielen, ist schwer zu übersehen. Nach Chapman und Ferraro soll von der Sonne aus gesehen die rechte Wand des Plasmahohlraums eine negative, die linke Wand (gegen welche sich die Erde bewegt) eine positive Ladung haben, also in groben Zügen ein elektrisches Feld entgegen der Erdbahn entstehen. Dieses wird eben durch die Bewegung der nachdringenden Wolke aufrechterhalten. Das Erdfeld verhindert den direkten Ausgleich, bei dem sich die Ionen senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien bewegen müßten. Die Teilchen können nicht anlaufen. Aber die schon magnetisch steif von außen kommenden Ultrastrahlungsteilchen können das Feld durchlaufen und dabei etwas beschleunigt oder verzögert werden. Das daraus resultierende Maximum wäre aber in den Nachtstunden zu erwarten, wo wir ein Minimum beobachten.

Derartige Einflüsse könnten zu einem Tagesgang führen, welcher im Maximum über den ungestörten Normalwert hinausgeht, während die magnetische Ablenkung allein dies nicht bewerkstelligen kann. Anzeichen für solche Effekte sind in geringer Zahl vorhanden.

Wenn die Plasmawolke selbst ein Magnetfeld mit sich führt, wäre sogar an die Möglichkeit zu denken, daß auch an der Wand des Hohlraums um die Erde Ultrastrahlung beschleunigt bzw. verzögert wird, ähnlich wie Kiepenheuer[14] die Erzeugung der solaren Ultrastrahlung am Rand der Plasmawolken vermutet, wenn diese die Korona verlassen haben und in so dünn mit Ionen besetzte Gebiete kommen, daß die Energie der das Magnetfeld in der Wolke nach außen abschirmenden Wirbelströme auf nur verhältnismäßig wenige Ionen übertragen wird, welche dann eben diese Wirbelströme darstellen. Mit anderen Worten: Entlang der mit einem Magnetfeld behafteten Wolke soll ein elektrisches Induktionsfeld in Richtung der Bewegung entstehen, das von den Ionen in seiner ganzen Ausdehnung durchlaufen werden soll, wobei diese Ionen in ihrer Gesamtheit die Abschirmung des Feldes auf ihrer Bahn übernehmen müssen.

Ähnliche Verhältnisse liegen am Rand der Plasmawolke gegen das Erdfeld vor. Wenn auch hier die Energie nicht zur Erzeugung von neuen Ultrastrahlen ausreichen wird, welche das Erdfeld zu durchdringen vermögen, so kann doch der Vorgang für die Entstehung des Ringstromes von Bedeutung sein und eine zusätzliche Beschleunigung von Ultrastrahlungsteilchen bewirken, welche je nach der Feldorientierung in der Wolke etwa um Mittag oder Mitternacht die Erde erreichen können, nachdem sie im Erdfeld nochmals umgelenkt werden.

Wir sind uns des durchaus hypothetischen Charakters der gegebenen Deutungen bewußt. Aber wir sahen hier die erste Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Messungen auf der Erde und den Vorgängen am Rand des Magnetfeldes der Erde und möchten sie zur Diskussion stellen. Um so mehr als damit die unerwarteten Einzelheiten dieser Tagesgänge wenigstens qualitativ mit bekannten Erscheinungen in plausible Beziehung gebracht werden können. Mögen diese experimentellen Tatsachen ein Anreiz zur Weiterführung der einschlägigen Theorien sein.

Es sei noch bemerkt, daß eine vorläufige, noch durch weiteres Material zu ergänzende Statistik des Auftretens der Tagesgänge auf einen Zusammenhang mit Filamenten weist. Dies sind hohe flächenhafte Protuberanzen, welche bei Aufsicht auf die Sonnenscheibe in $H\alpha$ durch ihre Absorption fadenähnlich aussehen[15]. Sie können nach Eruptionen in ihrer Nähe zum Aufsteigen kommen und teilweise die Sonne verlassen. Fast bei allen sehr auffallenden Tagesgängen hatten sehr auffallende Filamente den Zentralmeridian passiert. So z. B. am 16. bis 18. Febr. 1950, am 24. bis 26. Febr. 1950, am 15. bis 18. März 1950, am 16. und am 27. und 28. Sept. 1950, am 8. bis 11. Jan. 1951, am 17. bis 19. Febr. 1951, am 24. und 25. Febr. 1951 und am 7. bis 9. März 1951.

[13] In Tokio schneidet das Erdfeld das Ultrastrahlungsspektrum bei $H\varrho = 4 \cdot 10^7$ Gauß·cm ab. Vgl. den Zusatz bei Ehmert und Sittkus[1].

[14] K. O. Kiepenheuer, Physic. Rev. **78**, 809 [1950].

[15] Vgl. M. Waldmeier, Ergebnisse und Probleme der Sonnenforschung. Leipzig 1941.

Über die Verdampfung der Sonnenkorona

Von K. O. KIEPENHEUER *

Mitteilungen aus dem Fraunhofer-Institut, Freiburg i. Br. (Nr. 8)

(Z. Naturforschg. **6 a**, 627—632 [1951]; eingegangen am 1. Juni 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage gewidmet

Es wird abgeschätzt, daß die Korona durch Verdampfung in den interplanetaren Raum mindestens 10^8 g/sec verliert. Die Verdampfung erfolgt in Form bandartiger Koronastrahlen, deren Struktur wesentlich durch Reibungskräfte bestimmt ist. Die Anordnung der Strahlen bzw. die Gesamtstruktur der Sonnenkorona wird hauptsächlich durch große und langlebige Protuberanzen gesteuert, die selbst Kondensationsprodukte der Koronamaterie darstellen und ausgedehnte koronale Strömungssysteme hervorrufen. Die Identität von Koronastrahlen und erdmagnetisch erschlossenen solaren Korpuskularstrahlen wird diskutiert.

1. Die Massenverluste der Korona durch Verdampfung

Die Gastemperatur der Sonnenkorona beträgt auf Grund zahlreicher, voneinander unabhängiger Schätzungen etwa 10^6 ° K. Trotz ihrer strahlenartigen Struktur, die besonders in ihren äußeren Teilen während totaler Sonnenfinsternisse hervortritt, lassen sich sinnvolle Mittelwerte der Elektronendichten in verschiedenen Abständen bis zu etwa 5 Sonnenradien angeben. Van de Hulst[1] findet neuerdings nach Anbringung einiger wesentlicher, besonders die äußere Korona betreffende Korrekturen die in Tab. 1 gegebenen Werte.

$r/r_\odot$	1,0	1,1	1,2	1.4	1,6	2,0	3,0	4.0
n_e	$4{,}3\cdot10^8$	$1{,}4\cdot10^8$	$5{,}8\cdot10^7$	$1{,}8\cdot10^7$	$7{,}5\cdot10^6$	$2{,}0\cdot10^6$	$1{,}9\cdot10^5$	$4\cdot10^4$

Tab. 1. Elektronendichten in der Korona nach Van de Hulst.

Dieser mehr oder weniger homogenen, nur vom Abstande abhängigen Dichteverteilung überlagert sich eine strahlenartige Struktur, deren allgemeiner Charakter im Laufe eines Sonnenzyklus typische Veränderungen durchmacht. Das Ziel dieser Untersuchung betrifft mehr den eigentlichen Ursprung der Strahlenstruktur als diese Formveränderungen im großen sowie einige terrestrische Wirkungen solcher Koronastrahlen. Abgesehen von sehr geringen Beimischungen enthält die Korona praktisch nur Protonen und eine vergleichbare Anzahl von freien Elektronen. Die mittlere thermische Geschwindigkeit der Protonen beträgt etwa 170 km/sec. Die radiale Geschwindigkeit, die ein Proton im Abstande r vom Sonnenmittelpunkt besitzen muß, um aus dem Schwerefeld der Sonne zu entweichen, ist

$$v_\infty = \left| \frac{2 M_\odot g}{r} \right| = 620 \left| \frac{r_\odot}{r} \right| \text{ km sec},$$

worin $M_\odot$ die Sonnenmasse, g die Gravitationskonstante und $r_\odot$ den Radius der Sonne bedeuten.

Tab. 2 gibt in der 2. Reihe die Entweichgeschwindigkeit für einige Abstände. In der folgenden Zeile findet man — eine isotrope Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung voraussetzend — die Anzahl N der Protonen in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeit die Entweichgeschwindigkeit übertrifft.

Um eine Vorstellung über die Beweglichkeit dieser „schnellen" Protonen zu bekommen, schätzen wir noch ihre freie Weglänge in der Korona ab, die im wesentlichen durch die Coulombsche Wechselwirkung zwischen Proton und Proton bestimmt sein wird. Der Wirkungsquerschnitt für einen Ablenkungswinkel Θ wird daher von der Größenordnung

$$\frac{1}{8\pi} \left(\frac{e^2}{m_H v_\infty^2} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{1}{\Theta} \right)$$

sein. Reihe IV der Tab. 2 enthält die ungefähren freien Weglängen l der Protonen mit der Geschwindigkeit v_∞. Diese Werte gelten nur für Bewegung in konstantem Abstande von der Sonne und würden für nach außen gerichtete Bewegung wegen der rasch abfallenden Dichte wesentlich größer ausfallen.

Man erkennt aus dieser Aufstellung, daß z. B. schon

* z. Zt. Universität Chicago, Yerkes Observatorium.

[1] H. C. Van de Hulst, Astrophysic. J. **105**, 486 [1947].

I	$r\,r_\odot$	1.0	1,1	1,2	1,6	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5
II	v_∞	620	590	570	490	440	390	360	310	280
III	N	< 4300	< 1400	580	300	200	420	600	200	48
IV	$l \gtrsim$	$4{\cdot}10^9$	10^{10}	$3{\cdot}10^{10}$	10^{11}	$3{\cdot}10^{11}$	$4{\cdot}10^{11}$	10^{12}	$3{\cdot}10^{12}$	$2{\cdot}10^{13}$

Tab. 2. Entweichgeschwindigkeit v_∞ (II), Dichte der Protonen mit Geschwindigkeiten $> v_\infty$ (III) und freie Weglänge solcher Protonen (IV).

im Abstande $r \approx 1{\cdot}2\, r_\odot$ Protonen mit einer Radialgeschwindigkeit von 570 km/sec nahezu unbehindert nach außen entweichen können. Ein Proton, das unter dem Winkel ϑ gegen die Senkrechte abgeschossen wird, benötigt eine um einen Faktor $1/\cos\vartheta$ größere Anfangsgeschwindigkeit, um zu entkommen, vorausgesetzt, daß seine freie Weglänge auch in dieser Richtung groß genug ist. Die Öffnung des Kegels, aus dem ein Teilchen gegebener Anfangsgeschwindigkeit entweichen kann, wird daher mit zunehmender Höhe immer größer, um schließlich 180° zu erreichen.

Um zu einer ersten einfachen Abschätzung der Massenverluste der Korona durch Verdampfung zu kommen, definieren wir ein Höhenniveau r_K, in welchem Protonen passender Geschwindigkeit v_K innerhalb eines Kegels der Öffnung ω ohne Zusammenstoß entweichen können. Dann wird der sekundliche Massenverlust der Korona mindestens von der Größenordnung sein

$$\frac{dM}{dt} \gtrsim -4\pi r_K^2 N_K v_K m_H \frac{\omega}{4\pi}.$$

Man entnimmt aus Tab. 2 die folgenden Werte:

$$r_K = 1{,}6\, r_\odot; \quad v_K = v_\infty(r_K)/\cos 30^\circ \approx 560 \text{ km/sec};$$
$$N_K = 75 \text{ cm}^{-3}$$

und erhält

$$-\frac{dM}{dt} \gtrsim 10^8 \text{ g/sec}.$$

Das entspricht etwa einem Verlust von $7 \cdot 10^8$ H-Atomen/cm² sec.

Dieser Verdampfungsstrom von Protonen und Elektronen durch die Höhe r_K ist ein Gleichgewichtswert. Nimmt man an, daß alle zu diesem Strom beitragenden Teilchen ihre Existenz und ihre Energie der Korona innerhalb r_K verdanken, so können wir den Beitrag der Schichten ignorieren, für die $r > r_K$.

Alle Atome, die in eine Richtung außerhalb des oben definierten Kegels geschossen werden, kehren je nach ihrer Geschwindigkeit auf Parabel-, Hyperbel- oder Ellipsenbahnen zur inneren Korona zurück und tragen während ihres Fluges zur mittleren Dichteverteilung der Korona bei.

In welchem Verhältnis steht der abgeschätzte Massenverlust zur Gesamtmasse der Korona? Die Korona enthält etwa 10^{18} Protonen und Elektronen in einer Säule von 1 cm² Querschnitt. Es würden also etwa 100 Jahre vergehen, bis die Korona völlig verdampft wäre. Würden nur die äußeren Schichten zur Verdampfung beitragen, so würden die Verluste schon in einigen Monaten sichtbare Wirkungen haben.

Dem Massenverlust steht ein Massengewinn durch Einfangung interplanetarer oder interstellarer Materie gegenüber. Nach Bondi und Hoyle[2] bewegt sich die pro sec von einem Stern der Masse M durch Gravitation eingefangene Materiemenge zwischen den Grenzen

$$\frac{2\pi g^2 M^2 \varrho_\infty}{V^3} < \frac{dM}{dt} < \frac{4\pi g^2 M^2 \varrho_\infty}{V^3},$$

worin ϱ_∞ die ungestörte mittlere Dichte des interstellaren Raumes und V die Geschwindigkeit des Sternes relativ zur interstellaren Materie sind. Mit $V = 18$ km/sec und $\varrho_\infty = 10^{-24}$ g/cm³ erhält man

$$1{,}5 \cdot 10^{10} < \frac{dM}{dt} < 3 \cdot 10^{10} \text{ g/sec}.$$

Das ist wesentlich mehr, als durch Verdampfung verlorengeht, selbst dann, wenn man beide Größen um Faktoren ~ 5 einander annähern würde, was wohl noch mit den Unsicherheiten der gegebenen Abschätzungen vereinbar wäre.

2. Die Kondensation der Korona

Einen weiteren kontinuierlichen, wenn auch im Laufe eines Sonnenzyklus veränderlichen Massenverlust stellen die Protuberanzen für die Korona dar. Wir können heute mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß insbesondere die langlebigen ruhenden Protuberanzen außerhalb der Fleckengürtel (die

[2] H. Bondi, F. Hoyle, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **104**, 21 [1944].

wegen ihrer langgestreckten Form, wenn in Projektion auf der Sonnenscheibe beobachtet, auch als Filamente bezeichnet werden) sich dauernd durch Kondensation von Koronamaterie erneuern[3]. Die kondensierte Materie regnet dann in Form von feinen Stromfäden in die Chromosphäre ab.

Die Kondensationsfähigkeit des Koronagases beruht im wesentlichen auf der Besonderheit der in einem so hoch ionisierten Plasma stattfindenden Strahlungsprozesse. Die einzigen zur Emission von Strahlung führenden Prozesse sind die Frei-Frei- und die Frei-Gebunden-Übergänge von Protonen und Elektronen, deren Ergiebigkeiten

$$\sim n_i \cdot n_e T^{-1/2} e^{h\nu/kT}$$

bzw.

$$\sim n_i n_e T^{3/2} e^{h\nu/kT}$$

sind, worin n_i und n_e die Anzahl der Protonen bzw. Elektronen in der Volumeneinheit bedeuten. Die Ausstrahlung eines solchen Gases nimmt also mit abnehmender Temperatur T zu. Eine Abkühlung bzw. eine Verdichtung des Koronagases führt also zu einer erhöhten Ausstrahlung und damit zu einer weiteren Abkühlung und evtl. zu einer weiteren Verdichtung. Die hiermit verbundene Zunahme der Absorption ist belanglos, da die Aufheizung der Korona sicher nicht durch Absorption von Strahlung erfolgt. Injiziert man somit chromosphärische Materie in die Korona — einen derartigen Vorgang beobachtet man häufig über aktiven Fleckengruppen —, so kann solche Materie, deren Dichte etwa die hundertfache der Korona ist, zum Keim für die Kondensation einer großen, langsam aus dem Fleckengürtel der Sonne herauswachsenden Protuberanz werden. Eine solche Protuberanz überlebt dann die Fleckengruppe, in der sie geboren wurde, um viele Sonnenrotationen und bewegt sich, der allgemeinen Zirkulation der Sonnenatmosphäre folgend, langsam polwärts, um sich in höheren Breiten wieder aufzulösen.

Der totale Materiestrom aus der Korona in die Protuberanzen und von diesen in die Chromosphäre dürfte im Mittel von der Größenordnung $3 \cdot 10^8$ g/sec sein und ist daher vergleichbar mit den Verdampfungsverlusten der Korona. Unter diesen Umständen erscheint es plausibel anzunehmen, daß der gesamte Materiebedarf der Korona und der aus ihr kondensierten Protuberanzen aus dem interstellaren Raum gedeckt wird. Der eventuelle Überschuß an eingefangener Materie wird dann wohl direkt in die Chromosphäre abfließen bzw. kondensieren. Der entgegengesetzte Prozeß, nämlich der Transport chromosphärischer Materie in die Korona, existiert zweifellos auch, jedoch ergeben selbst äußerst übertriebene Abschätzungen Werte, die klein gegenüber den anderen Beiträgen sind. Das zustandekommende Gleichgewicht zwischen Einfangung, Verdampfung, Kondensation in Protuberanzen und Diffusion in die Chromosphäre scheint verhältnismäßig stabil zu sein, da sich die mittlere Materiedichte der Korona im Laufe eines Sonnenzyklus nicht erheblich ändert.

[3] K. O. Kiepenheuer, Publ. Astronom. Soc. Pac., Juli 1951.

3. Koronastrahlen

Bei Abschätzung der Verdampfungsverluste der Korona nahmen wir keine Rücksicht auf deren besondere Struktur, wie sie während totaler Sonnenfinsternisse zutage tritt. Die wesentlichen Elemente dieser Struktur sind einfache, oft auch mehrfache konzentrische Bögen in der inneren Korona und mehr oder weniger radial gerichtete Strahlen in der äußeren Korona. Bögen und Strahlen bilden häufig eine Einheit, deren Querschnitt wohl am treffendsten durch die Form des Eiffelturms beschrieben werden kann.

Besonders große Strahlen und Bögen treten häufig über langlebigen Protuberanzen auf. Eine Durchmusterung der beobachteten Fälle zeigt, daß die räumliche Struktur solcher, jeweils nur in ihrem Querschnitt am Sonnenrande sichtbaren Strahlen offensichtlich ein vergrößertes räumliches koronales Abbild der eingeschlossenen Protuberanzen darstellen muß. Das ist ein außerordentlich flaches, senkrecht auf der Sonnenoberfläche stehendes Gebilde, das zur Sonne hin in einer verbreiterten Basis ausläuft. Nach außen zu wird es außerordentlich dünn und kann praktisch nur gesehen werden, wenn der Sehstrahl etwa in der Längsachse des flachen Gebildes verläuft. Diese Bedingung ist, wie man leicht sieht, am ehesten für die Strahlen erfüllt, die auf die Erde zu oder von ihr weg gerichtet sind und dann natürlich als stark verkürzte polare Koronastrahlen erscheinen. Derartige Gebilde verdienten eigentlich mehr die Bezeichnung „koronale Filamente" als Koronastrahlen.

Die nicht mit Protuberanzen zusammenfallenden Koronastrahlen sind im allgemeinen kleiner in Länge und Durchmesser und scheinen mehr einen rundlichen Querschnitt zu besitzen.

Wie kommen Koronastrahlen zustande und von welcher Art ist ihre Beziehung zu den Protuberanzen? Wie gezeigt wurde, tritt in der Korona von einer gewissen Höhe an eine Art von Verdampfung ein.

Die schnelleren Teilchen entweichen in den interplanetaren Raum auf mehr oder weniger geraden Bahnen, das Gros der langsameren Teilchen jedoch kehrt auf gekrümmten, durch Zusammenstöße gestörten Bahnen zur inneren Korona, ihrem Ausgangspunkt, zurück.

Da die freien Weglängen dieser langsameren Protonen selbst in der mittleren Korona ($r \approx 1{,}5\ r_\odot$) noch klein gegen die Dimensionen der Korona sind, so wird die Form ihrer Bewegung wesentlich durch Zusammenstöße bzw. durch Reibungskräfte bestimmt sein. Jede einmal begonnene gerichtete Bewegung einer Gruppe von Teilchen, z. B. von den Ausmaßen einer Protuberanz, wird Anlaß zu einer laminaren Strömung geben, da die Reynoldsche Zahl eines solchen Gebildes in der mittleren Korona kaum den Wert 10 überschreiten wird.

Auf die ungestörte Korona angewandt, bedeutet es, daß die Koronastrahlen die natürlichste Form der Verdampfung durch eine Reibungskräfte ausübende Atmosphäre hindurch darstellen. Die Reibung sorgt dafür, wie jeder Raucher am Rauch seiner Zigarette beobachten kann, daß ein einmal erfolgter Durchbruch durch das reibende Medium stabil wird. Der Anlaß zum Durchbruch an einem bestimmten Ort mag dabei unwesentlich sein. In einem auf diese Weise entstandenen Stromfaden oder Materiestrahl sind nur die äußeren Teile der Reibung ausgesetzt. Entsprechend der starken Abhängigkeit des Stoßquerschnittes Proton gegen Proton von der Relativgeschwindigkeit ($q \sim v^{-4}$) werden die langsamen Protonen sehr viel rascher abgestreift als die schnellen. Der äußere Teil eines solchen Strahles wird daher wesentlich mehr schnelle Teilchen enthalten, als einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung von $10^{6\,\circ}$ entsprechen würde. Bei passender Wahl der Dichte im Strahl und außerhalb kann man außerdem leicht einsehen, daß solche Strahlen nach außen spitz zulaufen müssen. Die inneren Teile des Strahls sind der Reibung weniger ausgesetzt als die äußeren. Sie werden daher größere Höhen erreichen, während die äußeren Teile abgestreift und zur Sonne zurückfallen werden.

So viel über die Entstehung eines einzelnen Koronastrahls aus dem Zusammenwirken von Verdampfung und Reibung. Aus einer solchen Vorstellung heraus würde eine statistische Verteilung der Koronastrahlen auf der Sonne entstehen, die nur wenig mit der beobachteten Struktur der Korona gemein hätte.

Zwei andere Faktoren sind mitbestimmend für die Form der äußeren Korona bzw. für die Anordnung der Koronastrahlen. Das sind die Protuberanzen sowie die ungleichförmige Rotation der Sonne. Wie schon gesagt, vermuten wir, daß die Protuberanzen einen kontinuierlichen Kondensationsprozeß von Koronamaterie darstellen, durch den in einigen Wochen oder Monaten ein beträchtlicher Bruchteil der gesamten Koronamaterie an die Chromosphäre abgeführt wird. Große Protuberanzen müssen daher von einem ausgedehnten System koronaler Diffusionsströme umgeben sein, die für den stetigen Nachschub von Materie sorgen. Da manche langlebigen Protuberanzen fast einen halben Sonnenumfang umspannen, so wird die räumliche Ausdehnung solcher Strömungen zeitweise nahezu die ganze Korona erfassen. Die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit der Koronamaterie auf die Protuberanz zu beträgt jedoch nur einige Meter/sec und bleibt damit wesentlich unter der thermischen Geschwindigkeit. Die treibende Kraft dieses Diffusionsvorganges ist das koronale Dichtegefälle, das sich um die Protuberanzen herum einstellt. Insbesondere in der unmittelbaren Umgebung der Protuberanzen sollte die Koronadichte als Folge der dauernden Kondensationsverluste stark absinken. Tatsächlich zeigt sich auf fast allen Finsternisaufnahmen, daß die Protuberanzen in einem dunklen Tunnel zu verlaufen scheinen[4]. Denkt man sich die Protuberanz wieder als ein senkrecht auf der Sonnenoberfläche stehendes flächenhaftes Gebilde, so wird dieses also sozusagen zur Trennungswand zweier aufeinander zulaufender Materieströme. Im Höhenbereich der Protuberanzen wird praktisch alle Koronamaterie zur Kondensation verbraucht und fließt ab. Aber auch in Schichten über der Protuberanz $r > 1{,}05\ r_\odot$ werden die Materieströme sich begegnen. Die verminderte Materiedichte in dieser Höhe reicht nicht mehr zur Kondensation aus, sondern bestenfalls zu einer leichten Dichteerhöhung der Korona über der Protuberanz. Der so entstehende Überfluß an Materie wird zum großen Teil zur Sonne und in die Protuberanz abfließen. Gleichzeitig wird aber der andauernde Nachschub an Materie und thermischer Energie über der Protuberanz die Verdampfung der Korona fördern. Die Ausbildung einzelner Koronastrahlen über einer langgestreckten Protuberanz oder die Entstehung eines einzelnen großen Koronastrahls entlang der ganzen Protuberanz wird damit verständlich. Man könnte auch schließen

[4] Vgl. z. B. die Koronazeichnungen in: Astronom. Roy., Mem. Roy. Astronom. Soc. [London] **64**, Plate VIII—XIX [1929].

— und das führt zum gleichen Resultat —, daß die beschriebenen koronalen Strömungssysteme alle Koronastrahlen, wo immer sie entstanden sein mögen, auf die Protuberanz zu bewegen werden. Die sich so beidseitig der Protuberanz ansammelnden Strahlen würden dann gemeinsam ein koronales Filament bilden, dessen Form im großen ein räumliches Abbild der verursachenden Protuberanz sein wird.

4. Zu erwartende geomagnetische Effekte der Koronastrahlen

Im Gegensatz zu den intensiven erdmagnetischen Stürmen zeigen die mäßigen Störungen des erdmagnetischen Feldes eine sehr ausgeprägte 27-tägige Wiederholungstendenz, die oft über 7 Sonnenrotationen und mehr verfolgt werden kann[5]. Schreibt man diese Feldstörungen der Wirkung einer solaren Wirkungskomponente zu, Korpuskeln oder Wellen, so sollten die Strahlungsquellen auf der Sonne eine vergleichbare Lebensdauer besitzen. J. Bartels bezeichnet diese Quellen als M-Gebiete. In Parallele zu den großen erdmagnetischen Stürmen, die sicher durch solare, aus aktiven Gebieten der Sonne kommende Korpuskularströme erzeugt werden, nahm man an, daß auch die schwächeren Störungen korpuskularen Ursprungs seien. Diese Annahme fand dann eine gewisse Stütze durch die Auffindung einer positiven Korrelation zwischen Größe bzw. heliographischer Länge langlebiger Protuberanzen und erdmagnetischen Störungen. Es stellte sich heraus, daß bei nicht zu großer Fleckentätigkeit 3—4 Tage nach Durchgang eines größeren Filaments durch den Zentralmeridian der Sonne eine erhöhte erdmagnetische Unruhe zu beobachten ist[6]. Mit Annäherung an das Fleckenmaximum verschwindet dieser Zusammenhang. Im Sinne einer korpuskularen Wirkung würde eine solche Korrelation einer mittleren Korpuskelgeschwindigkeit von etwa 350—600 km/sec entsprechen. Aus der kurzen Dauer der erdmagnetischen Störung sowie aus der Wiederholungstendenz im Rhythmus der Sonnenumdrehung kann man ferner gewisse Rückschlüsse auf die geometrische Struktur des solaren Korpuskelstroms ziehen. Es muß sich offenbar um ein dünnes, sehr ausgedehntes und sehr stabiles Band handeln, das wie ein Flügel mit der Sonne rotiert und mehr oder weniger senkrecht zur Ekliptik steht. Ein Korpuskelstrom mit rundem Querschnitt würde, selbst wenn sein Durchmesser dem der Sonne gleichkäme, die Erde kaum mehr als einmal treffen[7]. Es scheint daher sinnvoll, dieses idealisierte geomagnetische Modell eines solaren Korpuskularstrahls mit den unsichtbaren extremen Ausläufern der im Abschnitt 3 beschriebenen Koronastrahlen bzw. koronalen Filamenten zu identifizieren, wie sie häufig über großen langlebigen Protuberanzen oder Filamenten auftreten.

Diese bandartigen Strahlen stellen ein System von kontinuierlichen Materieströmen dar. Da die Quelle mit der Peripheriegeschwindigkeit der Sonne rotiert, so werden die Strahlenteilchen mit zunehmendem Abstand von der Sonne gegen deren Rotation zurückbleiben. Der Strahl wird in Erdnähe einen Winkel mit der Richtung Sonne—Erde von $\operatorname{tg}\chi = -\Omega r/v$ einschließen, worin Ω die Winkelgeschwindigkeit der Sonne, v die Geschwindigkeit der Korpuskeln und r der Abstand Sonne—Erde sind. Damit ein radial emittiertes solares Korpuskel bestimmter Geschwindigkeit die Erde trifft, muß es außerdem in einem gewissen östlichen Abstand λ vom Zentralmeridian abgeschossen werden. Tab. 3 gibt nach Chapman und Bartels[8] für einige Korpuskelgeschwindigkeiten die entsprechenden Werte von χ und λ.

$v\left[\frac{\text{km}}{\text{sec}}\right]$	10^5	10^6	10^7	$2{\cdot}10^7$	$5{\cdot}10^7$	$7{\cdot}10^7$	10^8	$1{,}6{\cdot}10^8$
$-\chi$	90°	88°	77°	66°	41°	41°	31°	15°
λ	—	—	—	120°	48°	34°	24°	15°
Δt [Tage]	—	—	17,9	12,9	3,5	2,6	1,7	1,1

Tab. 3.

Um der beobachteten Korrelation zwischen Filamenten und erdmagnetischen Störungen gerecht zu werden — ein Filament ist erdmagnetisch am wirksamsten 3 bis 4 Tage vor seinem Durchgang durch den Zentralmeridian[6], d. h. in einer östlichen Länge von $\lambda = 40°$ bis $60°$ —, müssen wir, wie Tab. 3 zeigt, den erdmagnetisch wirksamen Korpuskeln eine mittlere Reisegeschwindigkeit von 300—500 km/sec zuschreiben, was einer mittleren Reisedauer von $\Delta t = 3{,}5$ bis 5,8 Tagen entsprechen würde.

Die Frage ist nun, ob der beschriebene koronale Verdampfungsmechanismus genügend Protonen sol-

[5] S. Chapman u. J. Bartels, Geomagnetism I, 407 ff., Oxford 1940.

[6] K. O. Kiepenheuer, Astrophysic. J. **105**, 408 [1947].

[7] K. O. Kiepenheuer in „Astronomie", herausgeg. von P. ten Bruggencate, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat-Review), Dieterich, Wiesbaden 1948, Bd. **20**, S. 281.

[8] l. c. [5], S. 413.

cher Geschwindigkeit zu liefern vermag, um erdmagnetische Störungen und Polarlichter hervorzurufen, denn auch diese zeigen eine deutliche 27-tägige Wiederholungstendenz.

Da man im Verdampfungsniveau der Korona, insbesondere innerhalb eines Koronastrahls, kaum mit dem Vorhandensein einer isotropen Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung rechnen kann, so beschränken wir uns hier mangels einer genaueren Kenntnis auf die Abschätzung zweier denkbarer Extremfälle:

a) Die Geschwindigkeitsverteilung ist isotrop und durch eine Maxwellsche Verteilung beschreibbar. Die Verdampfung erfolge in einem Kegel mit dem Öffnungswinkel 10°.

b) Alle Teilchen im Koronastrahl bewegen sich radial nach außen und befolgen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Der Öffnungskegel des Strahls beträgt 10°.

Verlegt man, entsprechend den Werten der Tab. 2, das Verdampfungsniveau in den Abstand $r = 1{,}2\, r_\odot$, so bewegt sich bei einer Startgeschwindigkeit von $v_0 = 550$ km/sec — das ist etwa das Dreifache der mittleren thermischen Geschwindigkeit — die Dichte der wirksamen Korpuskeln in Sonnennähe zwischen den Werten 2,5 und 800 Protonen/cm³. Die Verdünnung dieses Stromes auf seinem Wege zur Erde wird keinesfalls diejenige einer allseitig thermisch in das Vakuum expandierenden Wolke sein, da die Strahlbildung in der Korona ja gerade eine Auswahl von radial bewegten Teilchen darstellen sollte. Sie wird vielmehr durch den Öffnungskegel des Stromes gegeben sein und daher etwa proportional der Entfernung sein. Wir hätten dann in Erdnähe mit Dichten von der Größenordnung 0,05—4.0 Protonen/cm³ zu rechnen.

Erdmagnetisch kommt man zu einer rohen Abschätzung der erforderlichen Teilchendichten, wenn man annimmt[9], daß die der erdmagnetischen Feldstörung δH zugehörige Feldenergie $\delta E \approx H_0\, \delta H\, a^3$ (H_0 permanentes Erdfeld an der Erdoberfläche, δH Feldstörung an der Erdoberfläche und a Erdradius) aus der kinetischen Energie des Korpuskelstromes gedeckt wird. Mit $\delta H = 50\ \gamma$, einer Störungsdauer von 10^4 sec und plausiblen Annahmen über den magnetischen Wirkungsquerschnitt der Erde erhält man eine Dichte von etwa 0,7 Protonen/cm³, einen Wert also, der immerhin vergleichbar mit der sonnenphysikalisch extrapolierten Dichte ist. Die Unsicherheit einer solchen Abschätzung liegt auf der Hand. Auf der Sonnenseite ist es unsere beschränkte Kenntnis der in der Korona auftretenden, einer Temperaturbewegung überlagerten, systematischen Bewegungen. Auf der Erdseite ist es der Mangel einer verläßlichen quantitativen Theorie, die erdmagnetische Störungen und Polarlichter in einem einzigen Mechanismus zusammenfaßt.

Die fortlaufende Beobachtung der äußeren Korona außerhalb von Sonnenfinsternissen, die bis heute nicht gelungen ist, wird dereinst wesentlich zur Aufklärung des hier angeschnittenen Problems beitragen können.

[9] l. c. [5], Vol. II, S. 417.

Selbstregistrierung des Zodiakallichtes

Von Victor H. Regener

University of New Mexico — Albuquerque, New Mexico, USA

(Z. Naturforschg. **6 a**, 632—634 [1951]; eingegangen am 30. Juli 1951)

Meinem Vater zum 70. Geburtstag

Es wird eine Methode zur automatischen Registrierung des Zodiakallichtes kurz beschrieben.

Messungen des Zodiakallichtes haben immer darunter gelitten, daß veränderliche atmosphärische Beobachtungsbedingungen eine quantitative Erfassung der Merkmale dieser eigentümlichen Himmelserscheinung erschwert haben. Es wurde deshalb vor einigen Jahren geplant, die in dieser Hinsicht vorzüglichen klimatologischen und geographischen Verhältnisse in den südwestlichen Vereinigten Staaten für Dauerregistrierungen des Zodiakallichtes auszunützen. Niedrige geographische Breite, Abwesenheit von atmosphärischer Trübung, große Entfernungen zwischen Ansiedlungen, Häufigkeit wolkenloser Nächte,

cher Geschwindigkeit zu liefern vermag, um erdmagnetische Störungen und Polarlichter hervorzurufen, denn auch diese zeigen eine deutliche 27-tägige Wiederholungstendenz.

Da man im Verdampfungsniveau der Korona, insbesondere innerhalb eines Koronastrahls, kaum mit dem Vorhandensein einer isotropen Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung rechnen kann, so beschränken wir uns hier mangels einer genaueren Kenntnis auf die Abschätzung zweier denkbarer Extremfälle:

a) Die Geschwindigkeitsverteilung ist isotrop und durch eine Maxwellsche Verteilung beschreibbar. Die Verdampfung erfolge in einem Kegel mit dem Öffnungswinkel 10°.

b) Alle Teilchen im Koronastrahl bewegen sich radial nach außen und befolgen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Der Öffnungskegel des Strahls beträgt 10°.

Verlegt man, entsprechend den Werten der Tab. 2, das Verdampfungsniveau in den Abstand $r = 1{,}2\, r_\odot$, so bewegt sich bei einer Startgeschwindigkeit von $v_0 = 550$ km/sec — das ist etwa das Dreifache der mittleren thermischen Geschwindigkeit — die Dichte der wirksamen Korpuskeln in Sonnennähe zwischen den Werten 2,5 und 800 Protonen/cm³. Die Verdünnung dieses Stromes auf seinem Wege zur Erde wird keinesfalls diejenige einer allseitig thermisch in das Vakuum expandierenden Wolke sein, da die Strahlbildung in der Korona ja gerade eine Auswahl von radial bewegten Teilchen darstellen sollte. Sie wird vielmehr durch den Öffnungskegel des Stromes gegeben sein und daher etwa proportional der Entfernung sein. Wir hätten dann in Erdnähe mit Dichten von der Größenordnung 0,05—4.0 Protonen/cm³ zu rechnen.

Erdmagnetisch kommt man zu einer rohen Abschätzung der erforderlichen Teilchendichten, wenn man annimmt[9], daß die der erdmagnetischen Feldstörung δH zugehörige Feldenergie $\delta E \approx H_0\, \delta H\, a^3$ (H_0 permanentes Erdfeld an der Erdoberfläche, δH Feldstörung an der Erdoberfläche und a Erdradius) aus der kinetischen Energie des Korpuskelstromes gedeckt wird. Mit $\delta H = 50\ \gamma$, einer Störungsdauer von 10^4 sec und plausiblen Annahmen über den magnetischen Wirkungsquerschnitt der Erde erhält man eine Dichte von etwa 0,7 Protonen/cm³, einen Wert also, der immerhin vergleichbar mit der sonnenphysikalisch extrapolierten Dichte ist. Die Unsicherheit einer solchen Abschätzung liegt auf der Hand. Auf der Sonnenseite ist es unsere beschränkte Kenntnis der in der Korona auftretenden, einer Temperaturbewegung überlagerten, systematischen Bewegungen. Auf der Erdseite ist es der Mangel einer verläßlichen quantitativen Theorie, die erdmagnetische Störungen und Polarlichter in einem einzigen Mechanismus zusammenfaßt.

Die fortlaufende Beobachtung der äußeren Korona außerhalb von Sonnenfinsternissen, die bis heute nicht gelungen ist, wird dereinst wesentlich zur Aufklärung des hier angeschnittenen Problems beitragen können.

[9] l. c. [5], Vol. II, S. 417.

Selbstregistrierung des Zodiakallichtes

Von Victor H. Regener

University of New Mexico — Albuquerque, New Mexico, USA

(Z. Naturforschg. **6 a**, 632—634 [1951]; eingegangen am 30. Juli 1951)

Meinem Vater zum 70. Geburtstag

Es wird eine Methode zur automatischen Registrierung des Zodiakallichtes kurz beschrieben.

Messungen des Zodiakallichtes haben immer darunter gelitten, daß veränderliche atmosphärische Beobachtungsbedingungen eine quantitative Erfassung der Merkmale dieser eigentümlichen Himmelserscheinung erschwert haben. Es wurde deshalb vor einigen Jahren geplant, die in dieser Hinsicht vorzüglichen klimatologischen und geographischen Verhältnisse in den südwestlichen Vereinigten Staaten für Dauerregistrierungen des Zodiakallichtes auszunützen. Niedrige geographische Breite, Abwesenheit von atmosphärischer Trübung, große Entfernungen zwischen Ansiedlungen, Häufigkeit wolkenloser Nächte,

Zugänglichkeit hoher Berge — dies sind vielversprechende Bedingungen für erfolgreiche Beobachtungen.

Ein kleines Observatorium ist auf dem Capillo Peak in 34° 41′ 53″ nördlicher Breite, 106° 24′ 13″ westlicher Länge und 2750 Meter Höhe erbaut worden. Das Beobachtungsprogramm besteht, für eine Dauer von mindestens zwei Jahren, aus automatischen Registrierungen der Helligkeit und Form sowie aus Messungen der Polarisation des Zodiakallichtes. Das angesammelte Material soll auf zeitliche Schwankungen im Hinblick auf eine Klärung der Frage nach der Herkunft des Zodiakallichtes verarbeitet werden.

Das Hauptinstrument besteht aus einem Hohlspiegel von 60 Zoll Durchmesser und 25 Zoll Brennweite von der Bauart, wie sie im Kriege für Scheinwerfer zur Benutzung kam. Im Fokus dieses Hohlspiegels ist eine kleine kreisförmige Blende und dahinter eine RCA-5819-Photozelle mit 10-stufiger Elektronenvervielfachung angebracht. Die Blende ist so klein, daß die Photozelle nur das Licht von einer kreisförmigen Fläche des Himmels mit einem Durchmesser von 0,3° erfaßt. An sich wäre genügend Licht vorhanden, um die Wahl einer noch kleineren Fläche des Himmels zu ermöglichen, aber die geometrischen Fehler des Spiegels würden eine genauere Definition der zu untersuchenden Himmelsgegend zunichte machen. Der Spiegel war ursprünglich für Zwecke der Fliegerabwehr mit elektrischer Fernsteuerung der Position versehen. Diese Einrichtung wurde beibehalten, um die automatische Orientierung der optischen Achse vom Innern des Observatoriums aus zu ermöglichen. Die azimutale Montierung des Hohlspiegels wurde aber durch Neigen der vertikalen Achse zur äquatorialen abgeändert.

Die automatische Registrierung des Zodiakallichtes wird nun so durchgeführt: Ein kleiner Motor im Observatorium dreht den Spiegel mit Hilfe der elektrischen Fernsteuerung kontinuierlich im Stundenwinkel und ein Relais verändert die Deklination um 3°, jedesmal wenn der Spiegel durch den Stundenwinkel 180° geht. Die gegenwärtige Montierung erlaubt Einstellungen des Deklinationswinkels von −18° bis zu +39°. Wenn eine Deklination von +39° erreicht ist, wird der Spiegel selbsttätig auf −18° zurückgebracht. Ein solcher Zyklus wird in 10 Min. durchlaufen.

Während der Hohlspiegel den Himmel bestreicht, wird der Kathodenstrahl eines Oszillographen mittels zweier Potentiometerschaltungen synchron mit dem Spiegel abgelenkt, und zwar in einem rechtwinklichen Koordinatensystem, in dem der Stundenwinkel mit x und die Deklination mit y bezeichnet sei.

Der elektrische Strom, welcher von der Photozelle geliefert wird, steuert nach genügender Verstärkung die Intensität des Kathodenstrahles. Der Oszillographenschirm wird in einer Dauerbelichtung für eine Aufzeichnung des Himmels photographiert.

Eine solche Aufnahme ist in Abb. 1* wiedergegeben. Um quantitative Messungen vornehmen zu können, ist es natürlich notwendig, die Registrierung nach Koordinaten und Lichtstärke zu eichen. Positionsmarken für den Stundenwinkel x sind in der Aufnahme als kleine Ausschläge in der y-Richtung zu erkennen. Diese Ausschläge stammen von einem kleinen Schalter, der direkt an der Montierung des Spiegels angebracht ist und von Eichmarken an dem rotierenden Teil betätigt wird.

Was die Eichung für die Lichtintensität betrifft, so würde es mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden sein, wenn man die Intensität des Kathodenstrahles direkt in Einheiten des Himmelslichtes eichen wollte, um dann etwa durch Photometrieren der photographischen Platte die gesuchten Intensitätswerte zu ermitteln. Deshalb wird mittels einer Verstärkerschaltung die Stärke des Kathodenstrahles in vier Stufen gesteuert, wobei dafür gesorgt ist, daß der Sprung von einer Intensitätsstufe zur anderen immer für dieselbe Intensität des Himmelslichtes erfolgt. Die drei Intensitäten des Himmelslichtes, bei welchen die Intensitätssprünge des Kathodenstrahles stattfinden, können für Eichzwecke an einem Voltmeter abgelesen werden. Auch können diese Werte verschoben werden, so daß andere Teile des Zodiakallichtes auf verschiedenen Aufnahmen erfaßt werden können.

Das erwähnte Voltmeter gibt einen Ausschlag, der linear mit der Intensität des Himmelslichtes verläuft. Dies erlaubt Messungen des Zodiakallichtes in relativen Einheiten. Absolute Eichungen sind mit extraterrestrischen Lichtquellen vorgenommen, nämlich mit Fixsternen, deren Helligkeit und Farbe bekannt ist. Für diesen Zweck wird die Fernsteuerung des Spiegels von Hand bewerkstelligt und der gesuchte Stern vom Innern des Observatoriums aus angepeilt. Die atmosphärische Extinktion wird für jede Nacht mit Hilfe von mehreren Sternen mit verschiedenen Zenitwinkeln bestimmt.

Die Isophoten des Zodiakallichtes, vor der Korrektur der atmosphärischen Extinktion und des Nachthimmelleuchtens, sind in die Aufnahme durch

* Abb. 1, s. Tafel S. 652 a.

einfaches Verbinden der Intensitätssprünge des Kathodenstrahles eingetragen. Um die extraterrestrische Intensität des Zodiakallichtes zu ermitteln, müssen natürlich die Korrekturen für Extinktion und Leuchten des Nachthimmels nachträglich angebracht werden.

Die Bestimmung des Polarisationsgrades und der Orientierung der Polarisationsebene des Zodiakallichtes geschieht mit Hilfe eines großen, ebenen Polaroidschirmes, der über den ganzen effektiven Querschnitt des Spiegels reicht und im parallelen Lichtbündel drehbar ist. Für diese Messungen wird der Spiegel nach einer gesuchten Gegend im Zodiakallicht ausgerichtet und in dieser Stellung festgehalten oder auch gegen die Erddrehung nachgeführt, während der Polaroidschirm um gemessene Winkel gedreht wird. Die Meßwerte bestehen hier aus direkten Voltmeterablesungen.

Bisherige Resultate sind auf wenige Nächte beschränkt und können zum Hauptproblem, das hier gestellt ist, nämlich zur Untersuchung und Deutung der zeitlichen Schwankungen der Merkmale des Zodiakallichtes, noch nichts beitragen. Regelmäßige Messungen sollen im Herbst dieses Jahres aufgenommen werden.

Ein großer Teil der beschriebenen Arbeit ist von A. F. Beck, M. Cowan, R. Grenchik und J. D. G. Lindsay durchgeführt worden. Für die Bereitstellung von Mitteln sei der Research Corporation, New York, gedankt.

Aroser Messungen des Ozongehalts der unteren Troposphäre und sein Jahresgang*

Von F. W. Paul Götz und Friedrich Volz[1]
Aus dem Lichtklimatischen Observatorium Arosa

(Z. Naturforschg. 6a, 634—639 [1951]; eingegangen am 8. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Messungen des Ozongehalts in Arosa (1860 m ü. M.), durchgeführt seit März 1950 mit dem Gerät von Ehmert, werden diskutiert. Mit Ausnahme von Stau-Wetterlagen können die (Spitzen-)Werte als orographisch unbeeinflußt und damit für die freie Troposphäre repräsentativ angesehen werden. Auf der Rückseite von Kaltluftvorstößen werden in der Regel die höchsten Werte gemessen, in tropischer Luft die niedrigsten.

Es ergibt sich ein ausgesprochener Jahresgang: Dem geringsten Ozongehalt im Winter folgt rasche Auffüllung der Westdrift mit Ozon von Februar bis April (Maximalwert etwa 80 $\gamma O_3/m^3$.

Die mit Dobson-Spektralphotometer gemessenen täglichen Werte des Gesamtozons über Arosa sind beigefügt.

Besonders bioklimatische Fragestellungen förderten in den letzten Jahren die Durchführung laufender Ozonmessungen in der Grundschicht; doch können diese Messungen wegen der raschen Zerstörung des Ozons in Bodennähe kein richtiges Bild des wetterhaften Ozongehalts der Luftmassen der Troposphäre geben. Über diesen sind bisher nur wenige, kurze Meßreihen — teils in den Alpen (Arosa[2, 3] und Jungfraujoch[4, 5]), teils bei Flugzeugaufstiegen[6, 7] nach optischen und chemischen Methoden — durchgeführt worden. Die hier vorgebrachten wesentlichen Züge des Ozongehaltes der Troposphäre, und besonders sein Jahresgang, versprechen neue Einblicke in den Herabtransport des Ozons aus der Substratosphäre, den Ozonhaushalt in der Wettersphäre und damit den großräumigen Austausch und die planetarische Zirkulation, worauf schon eingehend E. Regener[8] aufmerksam gemacht hat.

Vor allem ist zu untersuchen, inwieweit die in dem windgeschützten Aroser Hochtal — nördlich des Alpenhauptkammes — gewonnenen Ozonwerte re-

* Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften, Basel, durchgeführt.

[1] Mit frdl. Beihilfe von Fräulein Dr. G. Perl.

[2] F. W. P. Götz u. R. Ladenburg, Naturwiss. **19**, 373 [1931].

[3] F. W. P. Götz u. R. Penndorf, Meteor. Z. **58**, 409 [1941].

[4] D. Chalonge, F. W. P. Götz u. E. Vassy, Naturwiss. **22**, 297 [1934].

[5] V. H. Regener, Meteor. Z. **55**, 459 [1938].

[6] A. Ehmert, Ber. deutsch. Wetterdienst US-Zone, Nr. **11** OZON, S. 63 (1949).

[7] A. Ehmert[6], S. 26.

[8] E. Regener, Meteor. Z. **60**, 253 [1943].

einfaches Verbinden der Intensitätssprünge des Kathodenstrahles eingetragen. Um die extraterrestrische Intensität des Zodiakallichtes zu ermitteln, müssen natürlich die Korrekturen für Extinktion und Leuchten des Nachthimmels nachträglich angebracht werden.

Die Bestimmung des Polarisationsgrades und der Orientierung der Polarisationsebene des Zodiakallichtes geschieht mit Hilfe eines großen, ebenen Polaroidschirmes, der über den ganzen effektiven Querschnitt des Spiegels reicht und im parallelen Lichtbündel drehbar ist. Für diese Messungen wird der Spiegel nach einer gesuchten Gegend im Zodiakallicht ausgerichtet und in dieser Stellung festgehalten oder auch gegen die Erddrehung nachgeführt, während der Polaroidschirm um gemessene Winkel gedreht wird. Die Meßwerte bestehen hier aus direkten Voltmeterablesungen.

Bisherige Resultate sind auf wenige Nächte beschränkt und können zum Hauptproblem, das hier gestellt ist, nämlich zur Untersuchung und Deutung der zeitlichen Schwankungen der Merkmale des Zodiakallichtes, noch nichts beitragen. Regelmäßige Messungen sollen im Herbst dieses Jahres aufgenommen werden.

Ein großer Teil der beschriebenen Arbeit ist von A. F. Beck, M. Cowan, R. Grenchik und J. D. G. Lindsay durchgeführt worden. Für die Bereitstellung von Mitteln sei der Research Corporation, New York, gedankt.

Aroser Messungen des Ozongehalts der unteren Troposphäre und sein Jahresgang*

Von F. W. Paul Götz und Friedrich Volz[1]
Aus dem Lichtklimatischen Observatorium Arosa

(Z. Naturforschg. 6a, 634—639 [1951]; eingegangen am 8. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Messungen des Ozongehalts in Arosa (1860 m ü. M.), durchgeführt seit März 1950 mit dem Gerät von Ehmert, werden diskutiert. Mit Ausnahme von Stau-Wetterlagen können die (Spitzen-)Werte als orographisch unbeeinflußt und damit für die freie Troposphäre repräsentativ angesehen werden. Auf der Rückseite von Kaltluftvorstößen werden in der Regel die höchsten Werte gemessen, in tropischer Luft die niedrigsten.

Es ergibt sich ein ausgesprochener Jahresgang: Dem geringsten Ozongehalt im Winter folgt rasche Auffüllung der Westdrift mit Ozon von Februar bis April (Maximalwert etwa 80 $\gamma O_3/m^3$.

Die mit Dobson-Spektralphotometer gemessenen täglichen Werte des Gesamtozons über Arosa sind beigefügt.

Besonders bioklimatische Fragestellungen förderten in den letzten Jahren die Durchführung laufender Ozonmessungen in der Grundschicht; doch können diese Messungen wegen der raschen Zerstörung des Ozons in Bodennähe kein richtiges Bild des wetterhaften Ozongehalts der Luftmassen der Troposphäre geben. Über diesen sind bisher nur wenige, kurze Meßreihen — teils in den Alpen (Arosa[2, 3] und Jungfraujoch[4, 5]), teils bei Flugzeugaufstiegen[6, 7] nach optischen und chemischen Methoden — durchgeführt worden. Die hier vorgebrachten wesentlichen Züge des Ozongehaltes der Troposphäre, und besonders sein Jahresgang, versprechen neue Einblicke in den Herabtransport des Ozons aus der Substratosphäre, den Ozonhaushalt in der Wettersphäre und damit den großräumigen Austausch und die planetarische Zirkulation, worauf schon eingehend E. Regener[8] aufmerksam gemacht hat.

Vor allem ist zu untersuchen, inwieweit die in dem windgeschützten Aroser Hochtal — nördlich des Alpenhauptkammes — gewonnenen Ozonwerte re-

* Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften, Basel, durchgeführt.

[1] Mit frdl. Beihilfe von Fräulein Dr. G. Perl.

[2] F. W. P. Götz u. R. Ladenburg, Naturwiss. **19**, 373 [1931].

[3] F. W. P. Götz u. R. Penndorf, Meteor. Z. **58**, 409 [1941].

[4] D. Chalonge, F. W. P. Götz u. E. Vassy, Naturwiss. **22**, 297 [1934].

[5] V. H. Regener, Meteor. Z. **55**, 459 [1938].

[6] A. Ehmert, Ber. deutsch. Wetterdienst US-Zone, Nr. **11** OZON, S. 63 (1949).

[7] A. Ehmert[6], S. 26.

[8] E. Regener, Meteor. Z. **60**, 253 [1943].

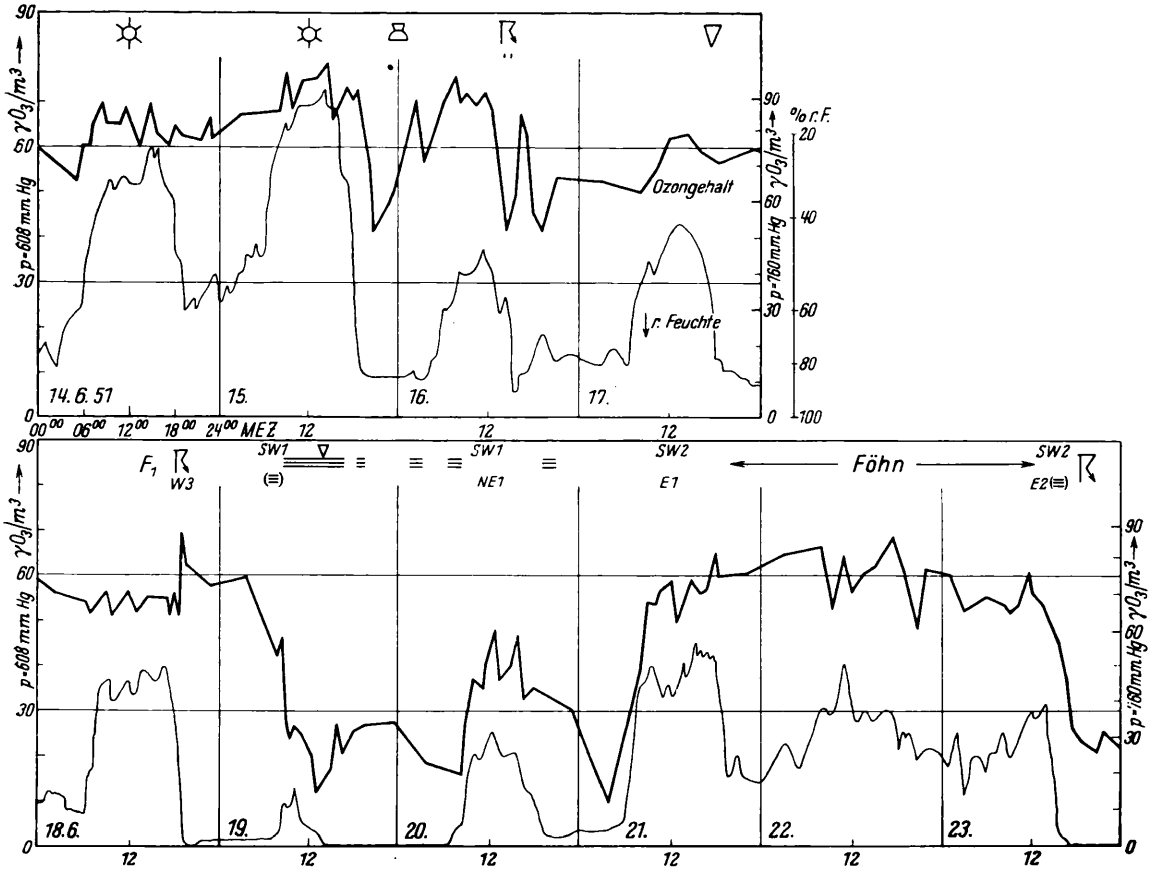


Abb. 1. Ozongehalt in Arosa bei typischen Wetterlagen. Ordinaten in $\gamma O_3/m^3$; links für Arosa, rechts auf Meereshöhe umgerechnet (1 γ = 10^{-6} g).

präsentativ sind, d. h. nicht örtlichen Einflüssen unterliegen. Zum Verständnis der orographischen Besonderheiten sei kurz erwähnt, daß das Observatorium (1860 m ü. M., etwa 140 m über dem Talgrund) an dem mäßig geneigten Südhang liegt, der die Nordseite einer flachen, ringsum von 2400—2900 m hohen Pässen und Bergzügen begrenzten „Bergschale“ [9] bildet. Die Plessur verläßt mit relativ großem Gefälle die Bergschale gegen NE und eilt später dem Rhein in westlicher Richtung zu.

Der Ozongehalt bei verschiedenen Wetterlagen

Aus der kontinuierlichen Meßreihe, beginnend im März 1950, bringt die Abb. 1 einen Ausschnitt mit einigen für Arosa typischen Wetterabläufen. Die nach der elektrochemischen Methode von Ehmert [10] tagsüber etwa stündlich erhaltenen Werte des Ozongehalts sind in dem luftdruckabhängigen Maß $\gamma O_3/m^3$ aufgetragen (Arosa 608 mm Hg im Mittel); die Skala des rechten Randes der Abbildungen gibt zum leichteren Vergleich mit den Messungen im Tiefland den auf Meereshöhe reduzierten Ozongehalt. Die Ozontagesgänge sind in den Abbildungen noch durch den spiegelbildlichen Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit ergänzt; die Tendenz und auch die Werte dieser „Lufttrockenheit“ erwiesen sich bei der Bearbeitung als wertvoll, da sie den Austausch und die Luftströmung im Tal (Stau und Absinken) übersichtlich wiedergeben. — In der Zeile der Wettersymbole deuten die unteren Zeichen die meteorologischen Vorgänge im Tal an.

Ein erstes Beispiel vom 14. bis 23. Juni begann mit zwei Schönwettertagen. Am Vortag hatte eine Kaltfront Europa überquert, ein flaches Zwischenhoch lag nun über den Alpen. Die wenig schwankenden, hohen Ozonwerte entsprechen unserer Anschauung über die

[9] F. W. P. Götz, Das Strahlungsklima von Arosa. Springer, Berlin 1926.
[10] A. Ehmert, Z. Naturforschg. 4a, 321 [1949].

Windsysteme in Bergtälern. Während der Talaufwind allein ozonärmere Luft des Alpenvorlandes und Rheintals in den oberen Talabschnitt führen würde, sorgt das überlagerte Hangwindsystem für ihren Ersatz durch aus Kammhöhe nachströmende troposphärische Luft (s. a. [11]). Der nächtliche Bergwind bringt häufig dieselben Ozonwerte, wie sie auch tagsüber gemessen werden. Die Bildung eines nächtlichen Kaltluftsees ist in dem verhältnismäßig steilen Tal nicht möglich. Am 15. Juni, dem zweiten „Strahlungstag" mit deutlichem Absinken, brachte eine Luftschicht merklich höheren Ozongehalts den Jahreshöchstwert. Man hat bei „freiem Föhn" im Hochgebirge natürlich die Möglichkeit, in zeitlicher Folge den Ozongehalt von Luftschichten zu messen, die ursprünglich einige km höher lagen, denn das Absinken hat im Hochdruckgebiet oft die Größenordnung von 1 km pro Tag. In unserem Beispiel war aber auch Advektion beteiligt, denn nach Abzug des Zwischenhochs passierte in der nächsten Nacht eine nur noch an ihrem Wolkenfeld erkenntliche Kaltfront die Alpen.

Am Vormittag des 16. Juni war der Ozongehalt wieder hoch, fiel aber nach 12 Uhr rasch ab. Schon vorher war E-Wind notiert; auch der Feuchteverlauf zeigte an, daß Luft aus dem Tal heraufgeführt wurde. Um 14 Uhr waren zwei Gewitter, mit denen wohl die Stauerscheinung zusammenhing. Die Gewitter selbst haben aber, wie sich immer gezeigt hat, keinen Einfluß auf den Ozongang.

Am 17. Juni wurde in Kammhöhe leichte SW-Strömung beobachtet; abends kam es zu einem Regenschauer.

Am Vormittag des 18. setzte sich auch im Tal leichter Föhn (F_1 in Abb. 1) durch, wie die Unruhe der Feuchteregistrierung bestätigte. Der Ozongehalt war fast konstant. — Infolge des Fallwindcharakters und der Böigkeit bewirkt der Föhn eine recht gute Durchmischung und raschen Ersatz der Luft in der Bergschale, so daß die gemessenen Ozonwerte ohne weiteres der in Kammhöhe strömenden Luft zugeordnet werden können. Oft bleibt bei Föhn der Ozongehalt bemerkenswert konstant, doch werden gelegentlich auch auffällige Schwankungen im Betrag von etwa 20 bis 30% gefunden, mit „Perioden" von 2 bis 3 Stdn. — Gegen Abend des 18. 6. drehte der noch weiter zunehmende Wind auf West. Schon um 17 Uhr setzte Abkühlung und Feuchtezunahme ein; nach 18 Uhr begann starker Schauerregen mit elektrischen Entladungen — die Gewitterfront überquerte die ganzen Westalpen —, doch erst als der starke, von der Kammhöhe herabkommende Westwind abflaute und die Temperatur um 5° sank, stieg das bis dahin fast konstante Ozon kurzzeitig um über 25% an. — Bei leichtem NW-Wind blieb auch in der Nacht das Ozon etwas höher. Am Morgen des 19. 6. war in Kammhöhe wieder leichter SW-Wind, während im Talgrund die für Kaltlufteinbrüche sehr charakteristische Nebelschlange („Churer Express"), erst schwach ausgebildet, langsam talaufwärts zog. Ab 9 Uhr bis gegen Abend war aber das ganze Tal mit dichtem Nebel erfüllt, der rasch bergwärts strömte, wobei der Ozongehalt ungewöhnlich nieder war. Die Kaltfront hatte vormittags die Alpen erreicht (um 10 Uhr in Arosa schwacher Anstieg des Luftdrucks); die Hauptmasse der Kaltluft strömte nun über die Alpen, doch im Aroser Tal zog eine Luftschicht aufwärts, die wohl auch im Unterland sehr bodennah und deshalb ozonarm war. Es ist jedoch anzunehmen, daß die freiströmende Kaltluft normalen Ozongehalt hat, denn gelegentlich werden solche höheren Werte auch bei derartigen Staulagen gemessen. Vergleichsmessungen im Rheintal und auf einem freien Berggipfel sind besonders zur Prüfung dieser Annahmen (und neuer Erkenntnisse über die Ozonzerstörung) beabsichtigt.

Während des vor einer Kaltfront auf NW zurückdrehenden und zusammenbrechenden Föhns wurden schon oft auffällige Ozonanstiege gemessen (ähnlich dem vom 18. 6. abends; s. auch in Abb. 2 am 5. 7. 1950), sofern nicht wie am 23. 6. das Aufwärtsströmen der ozonarmen Talluft einsetzte, bevor die ozonreichere (voreilende) „Höhenkaltluft" fallwindartig ins Tal herabstürzen konnte. Am 20. 6. brach zwar die Bewölkung auf, doch war im Tal immer noch NE-Wind; an den Bergkämmen ging die Luft unter starker Quellwolkenbildung in die in der Höhe schon wieder herrschende SW-Strömung über. Erst am folgenden 21. Juni, nachdem sich stärkeres Absinken durchgesetzt hatte, stieg das Ozon wieder auf einen hohen Wert an. Es wurde zunehmend föhnig. Vom 22. auf den 23. 6. nahm der (mittlere) Ozongehalt wieder deutlich um etwa 15% ab — es war aber noch immer die arktische Kaltluft, welche am 20. 6. nach Süden (Atlantik) ausgebrochen war, und nun nach dem Weg über Spanien, erwärmt und ozonärmer, „zurückkehrte".

Abermals näherten sich von Westen Kaltfronten, doch diesmal begann schon 6 Stdn. vor Ankunft der Gewitterfront die ozonarme Luftströmung talaufwärts, während in Kammhöhe noch immer starker SW-Wind war. Wieder hielt die Staulage mehrere Tage an.

[11] H. Ungeheuer, Ber. deutsch. Wetterdienst US-Zone, Nr. 12, S. 221 (1950).

Ein interessanter *Wechsel des Ozongehalts* in Luftmassen, die von *südlicher Höhenströmung* herangeführt wurden, ließ sich anfangs Juli 1950 verfolgen; der Ozongang ist in Abb. 2 dargestellt.

Am Nachmittag des 4. 7. nahm plötzlich bei schwachem Föhn der Ozongehalt der Luft sehr auffällig ab; bis zum nächsten Mittag stieg er wieder etwas an. Der Föhn hatte inzwischen beträchtliche Stärke erreicht: an der Vorderseite des in Arosa in der Nacht zum 6. 7. erfolgenden Kaltlufteinbruchs (der ebenso ablief wie derjenige am 18. 6. 51!) wurde subtropische Luft über die Alpen transportiert. — Am 1. 7. war eine Kaltfront vom Atlantik her auf das afrikanische Festland übergetreten. In die zugehörige Kaltluft, welche nun über dem westlichen Marokko lag, lassen

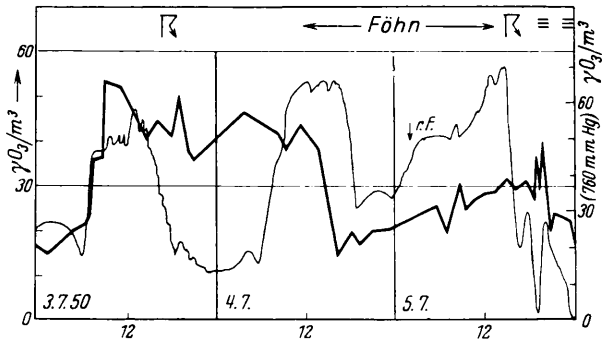


Abb. 2. Ozongehalt in Luftmassen verschiedener Herkunft.

sich die Trajektorien (der 700-mb-Fläche) der am 3. 7. nachmittags und in der Frühe des nächsten Tages die Alpen überquerenden Luftmassen normalen Ozongehaltes zurückverfolgen, während es sich aus den Höhenwetterkarten ergibt, daß die ozonarmen Luftmassen die algerische Küste etwa einen Tag, bevor sie die Alpen (4. auf 5. 7. 50) erreichten, passiert hatten; die Kaltfront lag aber noch weit westlich. Es kann (auch zufolge der Bodenwetterkarte dieser Tage) wohl angenommen werden, daß die unteren Luftschichten des Mittelmeergebietes nicht wesentlich in die Advektion dieses Scirocco einbezogen waren. — Diese Luft wird schon einige Zeit über dem afrikanischen Kontinent gewesen sein.

Auch die Luftmassen, die am 2. und 3. 7. recht niederen Ozongehalt (rund 20 $\gamma\,O_3/m^3$) aufwiesen, scheinen sich zuvor in windschwachen Hochdruckgebieten des Mittelmeerraumes aufgehalten zu haben.

Auffällig *niedrige Werte des Ozongehaltes* traten vom 19. bis 24. Oktober 1950 während einer Schönwetterperiode mit starkem Absinken auf (s. Jahresgang Abb. 3). Die Luftbahnen für den 20. 10. ließen sich in die Nähe des Kernes des Azorenhochs zurückverfolgen. Am nächsten Tag wurden bei starkem Absinken der Luft über 12 Stdn. lang nur 8 $\gamma\,O_3/m^3$ gemessen — der tiefste „repräsentative" Wert, der bisher in Arosa auftrat. Doch fand Ehmert[6] bei Flugzeugaufstiegen in einem winterlichen Hoch bis über 4 km Höhe einen ähnlich niederen Ozongehalt.

Der Jahresgang des Ozongehalts

Aus unseren nun $1^1/_2$ Jahre umfassenden Messungen ergibt sich ein ausgesprochener Jahresgang des Ozongehalts der unteren Troposphäre. In der Abb. 3 sind die täglichen Spitzenwerte von April 1950 bis März 1951 eingetragen, sofern sie nicht als orographisch (Stau) beeinflußt anzusehen waren. — Im Vergleich zu unseren Ergebnissen mißt man in der Grundschicht, wo die vertikale Turbulenz für den Gehalt an „bodennahem" Ozon ausschlaggebend ist, im Mittel kaum halb so hohe Spitzenwerte (auf gleichen Luftdruck bezogen). Im Zeitraum Mai bis Juli 1950 wurden z. B. an einem Ort der Rheinebene nur 12 gleichhohe Tages-Spitzenwerte gemessen, und an einem anderen Ort stärkerer Tallage erreichten von April bis September 1950 nur rund 7 Spitzenwerte etwa 75% des Wertes, der in Arosa an demselben Tag (Staulagen ausgenommen) erhalten wurde. Es ist also nicht möglich, aus den Messungen in der Grundschicht direkt auf den Ozongehalt von troposphärischen Luftmassen zu schließen.

Die wesentlichen Züge des Jahresganges lassen sich, einer eingehenderen Darstellung vorgreifend, kurz skizzieren:

Im Herbst und Winter scheint die arktische Ozonquelle ziemlich versiegt zu sein, der mittlere Ozongehalt der Troposphäre ist recht gering; im Gefolge von Advektion arktischer Kaltluft treten im Winter aber gelegentlich relativ hohe Spitzenwerte auf. Erst im März jedoch schwillt in den gemäßigten Breiten auch der mittlere Ozongehalt kräftig an — inzwischen hat ja der Betrag des hohen Ozons, vor allem in nördlichen Breiten, seinen Maximalwert erlangt. Gegen Ende April, der Zeit häufiger, hochreichender Kaltluftausbrüche und des plötzlichen Anstiegs der mittleren Höhe der Tropopause[12] hat die Speisung der Westdrift mit Ozon aus der substratosphärischen Quelle ihren Höhepunkt erreicht.

Die allgemeine Zirkulation des Sommers dürfte, nach den bisherigen Vergleichsmöglichkeiten zu schließen,

[12] F. Möller, Meteor. Z. 55, 161 [1938].

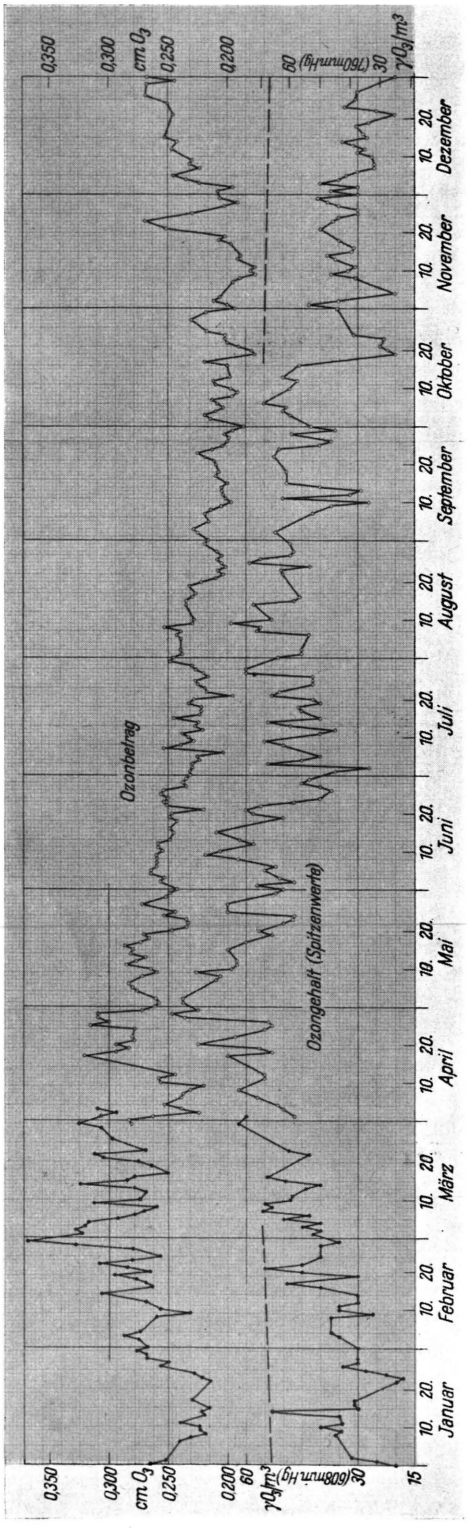


Abb. 3. Jahresgang der „repräsentativen" täglichen Spitzenwerte des Ozongehalts (untere Kurve) sowie des Betrags des Gesamtozons (obere Kurve) für den Zeitraum April 1950 bis März 1951 (○ ○ ○ 1950; • • • 1951).

in den Ozonwerten gut zum Ausdruck kommen. So fallen in den beiden Jahren 1950 und (in Abb. 3 nicht wiedergegeben) 1951 zwei Gipfel der Spitzenwerte Ende April und Mitte Juni auf; ihre „Singularität" (Kältewellen!) müßte durch Fortführung der Messungen erwiesen werden. — Im Juni und Juli 1950, als (im Monatsmittel) der Subtropenhochgürtel etwas nach Norden verschoben war — entsprechend den übernormalen Mitteln der Temperatur in der ganzen Troposphäre — waren sowohl das Mittel des Ozongehalts (Abb. 4) als auch die Spitzenwerte deutlich niedriger als bei südlicherer Lage der Frontalzone in der entsprechenden Zeit des Jahres 1951. Auch Einzelfälle, wie z. B. die auf S. 637 besprochenen Wetter-

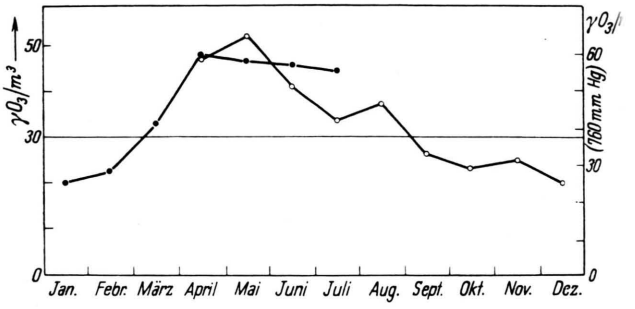


Abb. 4. Monatsmittel des Ozongehalts in Arosa (• • • 1950; ○ ○ ○ 1951).

lagen, bestätigen die bekannte Ansicht, daß in der Troposphäre ein starkes Ozongefälle gegen die Subtropen hin besteht.

Die Realität dieses Jahresganges wird dadurch wesentlich gesichert, daß die Extremwerte, welche an verschiedenen Orten, besonders auch in zurückliegenden Jahren (vgl. [2–7, 13]), gemessen wurden, sich gut in dieses Ergebnis einfügen. Es ist danach allerdings zu erwarten, daß in den Wintermonaten normalerweise — im Winter 1950/51 trat in unserem Gebiet kaum eine Absinklage ein — etwas höhere Spitzenwerte des Ozongehalts (um 50 γ O_3/m^3) vorkommen[14] (oberes Winterniveau in Abb. 3 gestrichelt).

In Abb. 4 sind die aus den Tagesmitteln (aller Tage) berechneten Monatsmittel des Ozongehaltes von April 1950 bis Juli 1951 dargestellt.

Die Tagesmittel des Gesamtbetrags des Ozons über

[13] Landeswetterd. Württ.-Hohenz., Bioklimat. Monatsübers. 1950/51. Herausgeg. v. Met. Amt Tübingen; Bad. Landeswetterd., Zehntagebericht Bioklima-Instit. Staufen, Freiburg 1950.

[14] S. die inzwischen veröffentlichten Messungen in Neu-Mexiko: I. G. Bowen u. V. H. Regener, J. Geophysic. Res. **56**, 307 [1951].

Arosa (mit dem Dobson-Spektrophotometer gemessen) sind außer den Spitzenwerten des troposphärischen Ozons in Abb. 3 eingezeichnet.

Die hier gegebene knappe Darstellung der Meßergebnisse und der daraus resultierenden Folgerungen werden dem reichen Material nicht gerecht. Spätere Veröffentlichungen sollen diese ergänzen, so neben statistischer und aerologischer Bearbeitung eine eingehende Diskussion des Jahresganges und seiner Ursachen und auch des Ozonhaushalts der Troposphäre. Hierbei werden neue Einsichten über die Ozonzerstörung eine wesentliche Rolle spielen.

Zum Ozonklima

Nach den Messungen sind die Grundelemente des Ozonklimas im Hochgebirge ganz anders als im Tiefland:

a) kein nennenswerter Tagesgang, nur kleine und unregelmäßige Schwankungen des verhältnismäßig sehr hohen Ozongehalts;

b) selbst über längere Witterungsperioden hinweg ist in der Regel der Ozongehalt recht gleichmäßig;

c) dafür hat Arosa bei den fast immer mit Kaltlufteinbruch verbundenen Stauwetterlagen sehr niedere Ozonwerte.

Deshalb scheint in solcher Höhenlage ein systematischer Vergleich des Ozonganges mit Wetterfühligkeitserscheinungen und sonstigen physiologischen Reaktionen zur Klärung der Frage, ob dem Ozon solche Wirkungen zukommen, recht aufschlußreich[15].

[15] F. W. P. Götz, Ann. Schweiz. Ges. Baln. Klimat. **40**, 33 [1950].

Über die Erfassung der atmosphärischen Ozonverteilung durch die Benutzung von Mondfinsternissen*

Von Hans-Karl Paetzold

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. **6a**, 639—648 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Aus der gemessenen Helligkeitsverteilung im Spektralgebiet bei 6000 Å auf dem verfinsterten Mond senkrecht zur Schattengrenze läßt sich die vertikale Verteilung des Ozons in der Atmosphäre ableiten. Je nach dem Positionswinkel, unter dem die Helligkeitsverteilung gemessen wird, ergibt sich, unabhängig von der Lage des Beobachtungsortes auf der Erde, die Ozonverteilung für verschiedene Breiten, was besonders im Hinblick auf die Erdgegenden wertvoll ist, für die nur wenige oder gar keine Bestimmungen der Ozonverteilung vorliegen. Die Grundlagen des Verfahrens werden entwickelt und geprüft und die Brauchbarkeit der Methode wird an vier bislang bei Mondfinsternissen vorgenommenen Messungen aufgezeigt. Die auf diesem Wege gewonnenen Ozonverteilungen entsprechen den auf direktem Wege bei Ballonaufstiegen erhaltenen Ergebnissen. Um möglichst jede Mondfinsternis ausnützen zu können, ist eine breitere, von mehreren geographisch verteilten Stellen ausgehende Beteiligung erforderlich. Dazu werden für die Durchführung und Auswertung der Messungen einige praktische Hinweise gegeben.

In einer früheren Arbeit[1] wurde gezeigt, daß aus geeigneten photometrischen Beobachtungen bei Mondfinsternissen die vertikale Verteilung[2] des atmosphärischen Ozons in großen Höhen abgeleitet werden kann. Dazu wird im Maximum der Chappuis-Bande des Ozons bei 6000 Å die Beleuchtungsverteilung auf der verfinsterten Mondoberfläche senkrecht zur Schattengrenze gemessen. Denn das bei einer Finsternis in den Schattenraum eindringende Licht muß die Erdatmosphäre durchlaufen, so daß sich die selektiv absorbierende Ozonschicht und ihre Verteilung in einer entsprechenden Filterung dieses Lichtes auswirken müssen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß aus solchen photometrischen Messungen bei Mondfinster-

* Ein Auszug erscheint im Bericht der Tagung Geophysik, Brüssel 1951.

[1] H.-K. Paetzold, Z. Naturforschg. **5a**, 661 [1950]. Die Arbeit wird im folgenden mit (I) bezeichnet.

[2] Fußnote 2 s. S. 640.

Arosa (mit dem Dobson-Spektrophotometer gemessen) sind außer den Spitzenwerten des troposphärischen Ozons in Abb. 3 eingezeichnet.

Die hier gegebene knappe Darstellung der Meßergebnisse und der daraus resultierenden Folgerungen werden dem reichen Material nicht gerecht. Spätere Veröffentlichungen sollen diese ergänzen, so neben statistischer und aerologischer Bearbeitung eine eingehende Diskussion des Jahresganges und seiner Ursachen und auch des Ozonhaushalts der Troposphäre. Hierbei werden neue Einsichten über die Ozonzerstörung eine wesentliche Rolle spielen.

Zum Ozonklima

Nach den Messungen sind die Grundelemente des Ozonklimas im Hochgebirge ganz anders als im Tiefland:

a) kein nennenswerter Tagesgang, nur kleine und unregelmäßige Schwankungen des verhältnismäßig sehr hohen Ozongehalts;

b) selbst über längere Witterungsperioden hinweg ist in der Regel der Ozongehalt recht gleichmäßig;

c) dafür hat Arosa bei den fast immer mit Kaltlufteinbruch verbundenen Stauwetterlagen sehr niedere Ozonwerte.

Deshalb scheint in solcher Höhenlage ein systematischer Vergleich des Ozonganges mit Wetterfühligkeitserscheinungen und sonstigen physiologischen Reaktionen zur Klärung der Frage, ob dem Ozon solche Wirkungen zukommen, recht aufschlußreich[15].

[15] F. W. P. Götz, Ann. Schweiz. Ges. Baln. Klimat. **40**, 33 [1950].

Über die Erfassung der atmosphärischen Ozonverteilung durch die Benutzung von Mondfinsternissen*

Von Hans-Karl Paetzold

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. **6a**, 639—648 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Aus der gemessenen Helligkeitsverteilung im Spektralgebiet bei 6000 Å auf dem verfinsterten Mond senkrecht zur Schattengrenze läßt sich die vertikale Verteilung des Ozons in der Atmosphäre ableiten. Je nach dem Positionswinkel, unter dem die Helligkeitsverteilung gemessen wird, ergibt sich, unabhängig von der Lage des Beobachtungsortes auf der Erde, die Ozonverteilung für verschiedene Breiten, was besonders im Hinblick auf die Erdgegenden wertvoll ist, für die nur wenige oder gar keine Bestimmungen der Ozonverteilung vorliegen. Die Grundlagen des Verfahrens werden entwickelt und geprüft und die Brauchbarkeit der Methode wird an vier bislang bei Mondfinsternissen vorgenommenen Messungen aufgezeigt. Die auf diesem Wege gewonnenen Ozonverteilungen entsprechen den auf direktem Wege bei Ballonaufstiegen erhaltenen Ergebnissen. Um möglichst jede Mondfinsternis ausnützen zu können, ist eine breitere, von mehreren geographisch verteilten Stellen ausgehende Beteiligung erforderlich. Dazu werden für die Durchführung und Auswertung der Messungen einige praktische Hinweise gegeben.

In einer früheren Arbeit[1] wurde gezeigt, daß aus geeigneten photometrischen Beobachtungen bei Mondfinsternissen die vertikale Verteilung[2] des atmosphärischen Ozons in großen Höhen abgeleitet werden kann. Dazu wird im Maximum der Chappuis-Bande des Ozons bei 6000 Å die Beleuchtungsverteilung auf der verfinsterten Mondoberfläche senkrecht zur Schattengrenze gemessen. Denn das bei einer Finsternis in den Schattenraum eindringende Licht muß die Erdatmosphäre durchlaufen, so daß sich die selektiv absorbierende Ozonschicht und ihre Verteilung in einer entsprechenden Filterung dieses Lichtes auswirken müssen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß aus solchen photometrischen Messungen bei Mondfinster-

* Ein Auszug erscheint im Bericht der Tagung Geophysik, Brüssel 1951.

[1] H.-K. Paetzold, Z. Naturforschg. **5a**, 661 [1950]. Die Arbeit wird im folgenden mit (I) bezeichnet.

[2] Fußnote 2 s. S. 640.

nissen die Ozonverteilung ohne wesentliche Schwierigkeiten auch zwischen 10 und 40 km Höhe gewonnen werden kann, während in (I) ihre Bestimmung nur bis zur Höhe des Maximums bei etwa 22 km herabreichte und einen erheblichen Rechenaufwand erforderte[3].

Zur Messung der Ozonverteilung dienten bislang hauptsächlich 2 Methoden. Einmal wird bei Ballonaufstiegen in verschiedenen Höhen das ultraviolette Sonnenspektrum aufgenommen und sein Intensitätsabfall bestimmt. Zum anderen werden die bei großen Zenitdistanzen der Sonne auftretenden Veränderungen des Zenitlichtes des blauen Himmels im Ultraviolett gemessen, die ebenfalls von der jeweiligen Ozonverteilung abhängen (Umkehr-Effekt[4]). Die erste direkte Methode gibt die besseren Resultate, bedingt aber einen gewissen experimentellen Aufwand. Der Umkehr-Effekt, der von der Erde aus beobachtet wird, gestattet nur eine verhältnismäßig grobe Ableitung der Verteilung. Die bisherigen Bestimmungen haben nun gezeigt, daß die Ozonverteilung in weiten Grenzen variieren kann, so daß ein möglichst breites Beobachtungsmaterial erforderlich ist, um die einzelnen maßgebenden Faktoren trennen und abschätzen zu können.

Ballonaufstiege und Umkehr-Effekte geben die Ozonverteilung nur über dem Beobachtungsort. Demgegenüber zeichnet sich die hier darzustellende Methode dadurch aus, daß sie gestattet, die Verteilung unabhängig vom Beobachtungsort für verschiedene Erdgegenden zu messen, für die z. Tl. erst wenige oder überhaupt keine Beobachtungen vorliegen, wie es z. B. für äquatoriale oder extrem polare Breiten der Fall ist. Denn die Breite, für die die abgeleitete Ozonverteilung gilt, ist durch den Positionswinkel gegeben, unter dem die Beleuchtungsverteilung auf dem Mond senkrecht zur Schattengrenze gemessen wird[5]. Dieser wechselt je nach der Bahn des Mondes durch den Erdschatten[6], die von der Lage des Beobachtungsortes auf der Erde aber unabhängig ist. Die geographische Länge des Erdortes, auf den sich die Verteilung bezieht, hängt von der Uhrzeit ab, zu der die Verfinsterung stattfindet.

1. Grundlagen der Methode

a) Um Wiederholungen zu vermeiden, sei für Einzelheiten der später verwendeten Theorie und für die Erklärung einiger der benutzten Symbole auf (I) verwiesen.

Die maßgeblich eingehende Lage eines Punktes der Mondoberfläche im Schattenraum werde durch seine Entfernung γ' von der geometrischen Schatten*grenze* gekennzeichnet[7] im Gegensatz zu (I), wo die Lage eines Punktes durch seine Entfernung γ von dem Schatten*mittelpunkt* bestimmt wurde. Beide Größen hängen in einfacher Weise zusammen:

$$\gamma' = \pi_{\mathbb{C}} + \pi_{\odot} - R_{\odot} - \gamma . \qquad (1)$$

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß bei einer Finsternis die auf der Mondoberfläche herrschende Intensitätsverteilung $i(\gamma')$ gemessen[8] und mit der theoretischen Beleuchtungsverteilung $I(\gamma')$ verglichen wird, die bei einer reinen, ozonfreien Atmosphäre herrschen würde. Für die dazu notwendige Berechnung von $I(\gamma')$ hat sich eine von Link[9] entwickelte photometrische Theorie der Mondfinsternisse als geeignet erwiesen. Denn nach (I), Abb. 5a besteht in den von der Ozonabsorption freien Spektralgebieten zwischen dieser Theorie und den Beobachtungen eine befriedigende Übereinstimmung. Im Gebiet der Chappuis-Absorptionsbande des Ozons zeigt sich hingegen, verglichen mit der reinen Erdatmosphäre, eine starke zusätzliche Schwächung des Lichtes bis auf $^1/_{10}$

[2] Um Unklarheiten zu vermeiden, seien die im folgenden gebrauchten verschiedenen Begriffe kurz zusammengestellt: [Wir halten uns dabei im wesentlichen an die von A. Penndorf (J. Geophysics **54**, 169 [1949]) vorgeschlagenen Bezeichnungen.]

1. Unter *Ozonverteilung* werde, wenn nichts anderes vermerkt, der von der Höhe h abhängige *Ozongehalt* $\varepsilon(h)$ [cm/km] verstanden. Er ist die auf Normalbedingung bezogene Ozonmenge, die bei 1 km Weglänge in der Atmosphäre durchlaufen werde.

2. Der *Ozonwert* $= \int_0^\infty \varepsilon(h)\,dh$.

3. Die vom Licht durchlaufene *Ozonmasse* = Ozongehalt × Weglänge.

4. *Ozonkonzentration* ist das Verhältnis Ozon/Luft. Es gilt: Ozon/Luft $= [\varepsilon(h)/\varrho(h)]\cdot 10^{-5}$. $\varrho(h)$ ist dabei die Luftdichte in der Höhe h mit der Luftdichte unter Normalbedingungen als Einheit.

[3] Dafür wurde in (I) besonderer Wert auf die Ozonverteilung oberhalb von 30—35 km Höhe gelegt, da hier die Grenze für Ballonaufstiege liegt.

[4] F. W. P. Götz, Ergebnisse der kosmischen Physik, Bd. 3, S. 279 ff. Berlin 1938.

[5] Dabei muß noch die je nach der Jahreszeit verschiedene Neigung der Erdachse in bezug auf die Sonne berücksichtigt werden.

[6] Hier ist in (I) ein Irrtum unterlaufen. Die dort bestimmte Ozonverteilung gilt nicht für die Äquatorgegend, sondern für südliche Breiten von 65° (vgl. die folgende Tab. 1).

[7] Ein Punkt liegt also um so weiter im Schattenraum, je größer seine Entfernung γ' ist.

[8] In $i(\gamma')$ ist also noch die Albedo des jeweiligen Punktes der Mondoberfläche einbezogen (s. w. u.).

[9] F. Link, Bull. Astronom. **8**, 77 [1932].

[vgl. (I), Abb. 5b], die nur dem Ozon zugeschrieben werden kann[10].

Eine breitere praktische Anwendung der Methode wird begünstigt durch die Tatsache, daß mit der hier erforderlichen Genauigkeit alle aus der Theorie folgenden Größen nur von der Entfernung γ' und nicht noch von der Mondparallaxe $\pi_{\mathbb{C}}$ abhängen[11]. Deshalb gelten die einmal berechneten Größen für alle vorkommenden Werte von $\pi_{\mathbb{C}}$, die ja im Bereich zwischen 54′ und 61′ schwanken können, so daß sich eine Neuberechnung für jede Finsternis erübrigt.

Bedeuten beim *unverfinsterten* Vollmond $i_{\mathbb{C}}(\gamma')$ die in Wirklichkeit beobachtete Helligkeit und $I_{\mathbb{C}}$ seine theoretische Beleuchtung nach (I) Gl. (4b), so ist die Ozonabsorption $d_0(\gamma')$ demnach gegeben durch:

$$d_0(\gamma') = \log \frac{I(\gamma')}{I_{\mathbb{C}}} - \log \frac{i(\gamma')}{I_{\mathbb{C}}(\gamma')} \,.^{12} \qquad (2a)$$

Durch die Bildung der Quotienten fallen sekundäre Effekte, wie die unterschiedliche Albedo der Mondoberfläche usw., heraus.

Zur späteren Berechnung von $d_0(\gamma')$ bei einer vorgegebenen Ozonverteilung, läßt sich Gl. (2a) umschreiben in:

$$d_0(\gamma') = \log \frac{I(\gamma')}{I_{\mathbb{C}}} - \log \frac{c(\gamma')\, I_0(\gamma')}{c(\gamma')\, I_{\mathbb{C}}} = \log \frac{I(\gamma')}{I_0(\gamma')} \,, \qquad (2b)$$

wenn $I_0(\gamma')$ die sich theoretisch unter Berücksichtigung der Ozonabsorption ergebende Beleuchtung und $c(\gamma')$ ein Faktor[12] bedeuten, der die sekundären Einflüsse berücksichtigt.

Die Tatsache, daß die Sonne von Erde und Mond aus als Scheibe von 32′ Durchmesser erscheint, bewirkt, daß ein Punkt des verfinsterten Mondes nicht von einem Lichtstrahl, sondern von einem ganzen Lichtbündel beleuchtet wird, das mit erheblicher Breite und Höhe die Atmosphäre durchläuft [(I), Abb. 2]. Daher wird die theoretische Beleuchtungsverteilung $I(\gamma')$ nach (I) Gl. (4a) durch Integration über alle Einzelstrahlen des γ' zugeordneten Lichtbündels gegeben:

$$I(\gamma') = \int_{2R_{\mathbb{C}}-\gamma'}^{\pi_{\mathbb{C}}-\gamma'} b \cdot 10^{-(d_1+d_2)}\, \mathrm{d}r \,. \qquad (3a)$$

Es ist hier vorteilhaft, die Integrationsvariable r durch die ihr nach (I) Gl. (2d) und (3a) zugeordnete „Minimalhöhe“[13] h_0 eines Einzelstrahles zu ersetzen, so daß man erhält:

$$I(\gamma') = \int_{h}^{h'} b \cdot 10^{-(d_1+d_2)} \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}h_0}\, \mathrm{d}h_0 = \int_{h}^{h'} B(h_0)\, \mathrm{d}h_0 \,. \qquad (3b)$$

$B(h_0)$ ist demnach die Beleuchtungsstärke auf dem Mond, die von den zwischen h_0 und $h_0 + \mathrm{d}h_0$ die

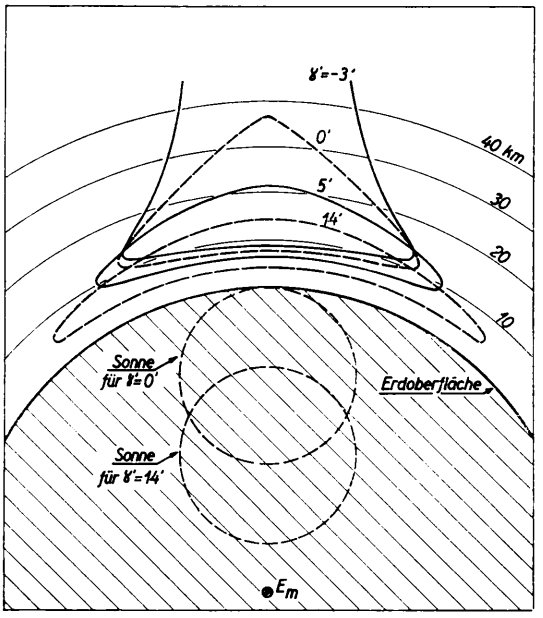


Abb. 1. Querschnitt der Lichtbündel. Die Abb. 1 gibt die Form des Bereiches der Erdatmosphäre, der einem Beobachter auf dem Mond in verschiedenen Entfernungen γ' vom Sonnenlicht durchstrahlt erscheint. Die Höhenangaben sind gegenüber den Dimensionen der Erde und Sonne in 104-fachem Maßstab gegeben.

reine Atmosphäre passierenden Lichtstrahlen erzeugt würde[14]. h und h' bedeuten wieder die Höhen des unteren und oberen Grenzstrahles des Lichtbündels [(I) Abb. 2].

Da für das Resultat nicht die Absorption, sondern die ihr entsprechende Ozonmenge von Bedeutung ist, werde die von dem Lichtbündel im Mittel durch-

[10] Dieser starke Einfluß der Ozonabsorption zeigt sich ebenfalls bei Beobachtungen von D. Barbier, D. Chalonge u. E. Vigraux (Ann. Astrophysique 5, 1 [1942]) und von F. Link[9].

[11] Für die Ableitung der Ozonverteilung oberhalb von etwa 40 km Höhe wie in (I) ist dies nicht der Fall.

[12] Die Schreibweise $i_{\mathbb{C}}(\gamma')$ und $c(\gamma')$, die für den unverfinsterten Mond an sich ohne Sinn ist, soll ausdrücken, daß die Größen $i_{\mathbb{C}}(\gamma')$, $i(\gamma')$ und $c(\gamma')$ sich jeweils auf dieselbe Stelle der Mondoberfläche beziehen.

[13] Für Minimalhöhe wird im folgenden wie in (I) wieder vereinfacht Höhe geschrieben.

[14] In diesem Sinn ist die im folgenden für die Funktion $B(h_0)$ benutzte Bezeichnung: Intensitätsverteilung eines Lichtbündels, zu verstehen.

laufene Ozonmasse $O^*(\gamma')$ eingeführt. Sie hängt mit der Absorption $d_O(\gamma')$ durch die einfache Beziehung zusammen:

$$O^*(\gamma') = \frac{d_O(\gamma')}{\alpha},$$

wenn α der dekadische Absorptionskoeffizient des Ozons ist.

b) Welche Bedeutung besitzt nun die nach Höhe und Breite beträchtliche Ausdehnung des Lichtbündels für das vorliegende Problem?

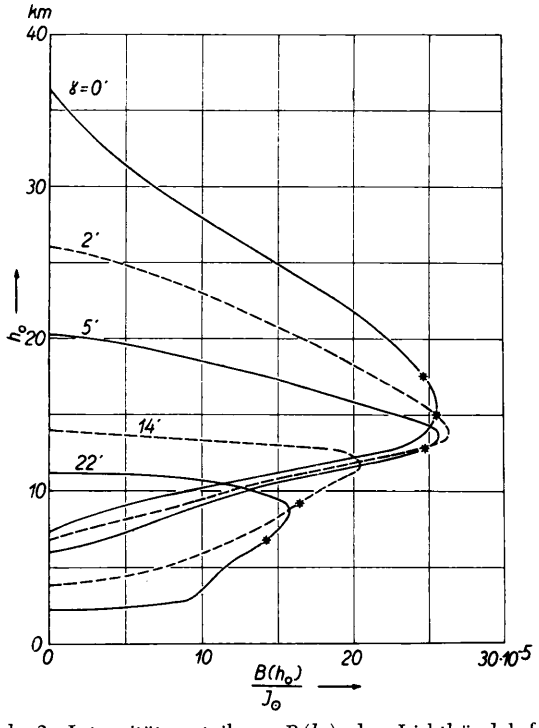


Abb. 2. Intensitätsverteilung $B(h_0)$ der Lichtbündel für 6000 Å. Die Beleuchtung $I_\odot$ des unverfinsterten Vollmondes ist als Einheit genommen. Die Sterne bezeichnen die Referenzhöhe h für das jeweilige Lichtbündel.

In Abb. 1 ist der Querschnitt durch das Lichtbündel senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Sonnenlichtes für einige Werte von γ' gegeben. Dieser Querschnitt liegt, abgesehen von kleineren jahreszeitlichen Abweichungen, die durch die Schiefe der Ekliptik bedingt werden, in der Meridianebene. Daher wird nach Abb. 1 die Ozonverteilung in meridionaler Richtung über einen Bereich von etwa 4000 bis 5000 km Länge gemittelt. Senkrecht dazu, in Richtung der Breitenkreise hat dieser Bereich eine wesentlich kleinere Ausdehnung von etwa 800 km.

Grundlegend für die rechnerische Ableitung ist die Intensitätsverteilung $B(h_0)$ des Lichtbündels. Sie ist in Abb. 2 für 6000 Å wieder mit γ' als Parameter gegeben. Man entnimmt daraus, in welchen Höhenintervallen die einzelnen Lichtbündel verlaufen, die verschieden weit im Schattenraum liegende Punkte beleuchten. Es zeigt sich ferner, daß die Form der Funktion $B(h_0)$ stark mit der Entfernung γ' variiert. Wichtig ist, daß immer ein ziemlich scharf ausgeprägtes Maximum vorhanden ist. Denn dadurch wird die „Verschmierung" abgeschwächt, die durch die Höhenausdehnung der ja als Sonde dienenden Lichtbündel bewirkt werden muß.

Um den Einfluß dieser Verschmierung zu untersuchen und abzuschätzen, wurde für drei verschiedene, bekannte Ozonverteilungen die Ozonmasse $O^*(\gamma')$ berechnet, die ein Lichtbündel im Mittel durchläuft. Sie wird nach Gl. (2b), (3b) gegeben durch:

$$O^*(\gamma') = \frac{1}{\alpha} \log \frac{I(\gamma')}{I_O(\gamma')} = \frac{1}{\alpha} \log \frac{I(\gamma')}{\int_h^{h'} B(h_0) \cdot 10^{-\frac{O(h_0)}{\alpha}} \, dh_0}. \quad (4)$$

Dabei bedeutet $O(h_0)$ die von einem *Einzel*strahl mit der Höhe h_0 durchlaufene Ozonmasse. Sie wird bekanntlich gegeben durch:

$$O(h_0) = \sqrt{2a} \int_{h_0}^{\infty} \frac{\varepsilon(h)}{\sqrt{h - h_0}} \, dh \qquad [\text{cm}], \quad [15] \qquad (5)$$

wenn $\varepsilon(h)$ [cm/km] die Ozonverteilung und a [km] der Erdradius sind. In Gl. (5) wird die Strahlenbrechung vernachlässigt, was hier ohne einen merklichen Fehler statthaft ist.

Die als Beispiel zugrunde gelegten Ozonverteilungen unterscheiden sich nun nach Abb. 3b stark in ihrem Charakter: flaches, steiles und doppeltes Maximum. Dementsprechend verlaufen, was für die Brauchbarkeit der Methode entscheidend ist, die Ozonmassen $O^*(\gamma')$ für die drei Verteilungen im Bereich $\gamma' \geq 0'$ recht verschieden, wie Abb. 3a deutlich zeigt. Je flacher die Ozonverteilung ist, um so flacher

[15] Das Integral in Gl. (5) [und entsprechend das Integral in Gl. (6)] läßt sich bequem graphisch oder numerisch auswerten, wenn man substituiert:

$$\sqrt{h - h_0} = X$$

Gl. (5) geht dann über:

$$O(h_0) = \sqrt{8a} \int_0^{\infty} \varepsilon \, dX.$$

verläuft auch die zugehörige Ozonmasse $O^*(\gamma')$ und das doppelte Maximum macht sich in zwei deutlichen „Knicken" bemerkbar. Umgekehrt hätte also bei einer Finsternis trotz der Verschmierung ein sehr unterschiedlicher Verlauf der Ozonabsorption, d. h. der gemessenen Werte $i(\gamma')/i_{\odot}(\gamma')$ beobachtet werden müssen. Man beachte dabei, daß das in Abb. 3a bei Kurve 1 eingezeichnete Intervall einem Fehler in der Intensitätsmessung von ± 5% für den Ozonabsorp-

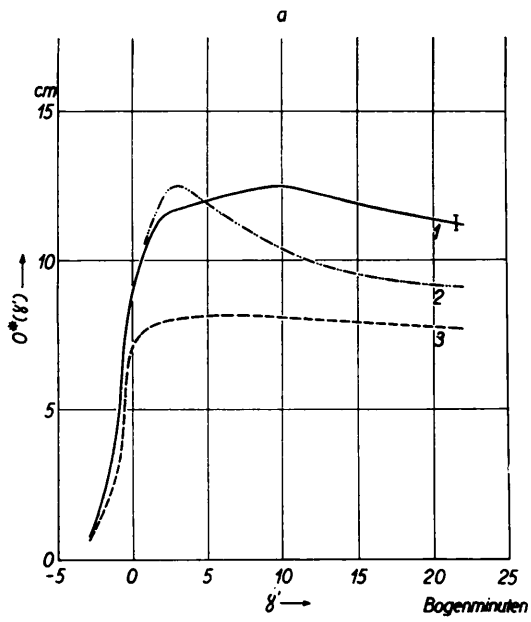


Abb. 3a. Ozonmassen $O^*(\gamma')$ der Lichtbündel für die Ozonverteilungen in Abb. 3b (gleichlaufende Numerierung). Das bei Kurve 1 eingetragene Intervall entspricht einem Fehler in der Intensitätsmessung von ± 5%. Der größte Unterschied zwischen den Kurven 1 und 3 bedeutet intensitätsmäßig den Faktor 2.

tions-Koeffizienten $\alpha_{6000\,\text{Å}} = 0{,}08$ entspricht. Damit ist gezeigt, daß die obige Verschmierung den Charakter der jeweiligen Verschmierung noch sehr deutlich hervortreten läßt.

c) Für die Anwendung ist nun umgekehrt erforderlich, aus der gemessenen Ozonmasse $O^*(\gamma')$ die dazugehörige Ozonverteilung $\varepsilon(h)$ abzuleiten. Beide hängen wegen der stark mit γ' variierenden Funktion $B(h_0)$ nach Gl. (4) in komplizierter Weise miteinander zusammen, so daß die Ableitung in geschlossener analytischer Form nicht möglich ist. Deshalb wurde folgender Weg beschritten: Ist $O(h_0)$ bekannt

16 F. W. P. Goetz, Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone Nr. **11**, 7 [1949].

17 E. Regener u. V. H. Regener, Physik. Z. **35**, 788 [1934].

und $\varepsilon(h)$ gesucht, so stellt Gl. (5) eine Abelsche Integralgleichung dar, deren Lösung lautet:

$$\varepsilon(h) = -\frac{1}{\pi\sqrt{2a}} \int_h^{\infty} \frac{\frac{\mathrm{d}(O(h_0))}{\mathrm{d}h_0}}{\sqrt{h_0 - h}}\,\mathrm{d}h_0. \qquad (6)$$

Das bedeutet, aus der gemessenen Funktion $O^*(\gamma')$ muß die Ozonmassenkurve $O(h_0)$ für den Einzelstrahl

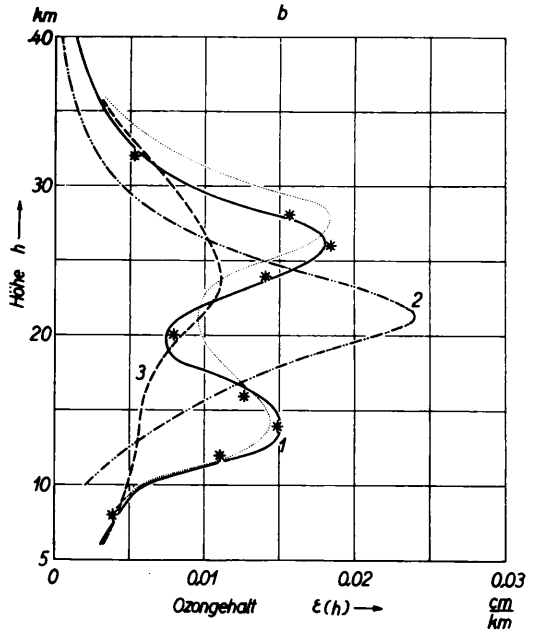


Abb. 3b. Ozonverteilungen: 1: Goetz Umkehr-Effekt[16]; 2: Paetzold[1] Mondfinsternis am 6. Oktober 1949; 3: E. u. V. H. Regener, Ballonaufstieg 31. Juli 1934[17].

bestimmt werden, d. h. die Ozonabsorption, die bei einer punktförmig strahlenden Sonne beobachtet werden würde. Dies gelingt durchsichtig und einfach, wenn auf folgende Weise aus der Theorie für γ' eine zweckmäßigere Variable eingeführt wird:

Der Extinktionskoeffizient d_2 der Zerstreuung durch Dispersion [(I) Gl. (1b)] erweist sich als weitgehend von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig. Bedeuten λ_1 und λ_2 zwei Wellenlängen, d_1 die Rayleigh-Extinktion, β ihr Koeffizient für die Luftmasse 1, so ist die von einem Einzelstrahl mit der Höhe h_0 durchlaufene Luftmasse $M(h_0)$ gegeben durch:

$$M(h_0) = \frac{d_1(\lambda_1) - d_1(\lambda_2)}{\beta(\lambda_1) - \beta(\lambda_2)}. \qquad (7)$$

Entsprechend kann die von einem Lichtbündel im Mittel durchlaufene Luftmasse $M^*(\gamma')$ definiert werden durch:

$$M^*(\gamma') = \frac{\mathrm{d}\left[\log \frac{I_\infty}{I(\gamma')}\right]}{\mathrm{d}\beta} . \qquad (8)$$

Der Differentialquotient nach β ist dadurch gegeben, daß wegen der Summierung über die Einzelstrahlen, d. h. über Exponentialglieder von verschiedener Größe, die Rayleigh-Extinktion bei einem Lichtbündel nicht mehr dem $1/\lambda^4$-Gesetz folgt. Die durch obige Gleichung eingeführte Größe $M^*(\gamma')$, die als Referenzmasse bezeichnet werden soll, ist deshalb wellenlängenabhängig. Ihr kann nach (I) Gl. (2a) die Höhe $h^*(\gamma')$ des Einzelstrahles zugeordnet werden, dessen durchlaufene Luftmasse $M(h^*)$ gleich der Referenz-

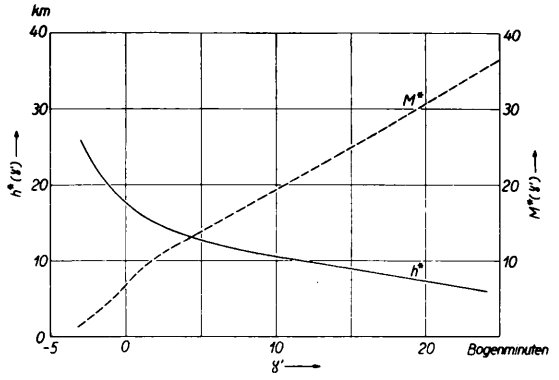


Abb. 4. Referenzhöhe h^* und Referenzmasse M^* für $\lambda = 6000$ Å.

masse $M^*(\gamma')$ ist. Diese Höhe $h^*(\gamma')$ werde Referenzhöhe genannt. Den Verlauf von $M^*(\gamma')$ und $h^*(\gamma')$ für 6000 Å gibt Abb. 4. Beide Funktionen können als die Parameterdarstellung einer neuen Funktion $O^*(h^*)$, der *„Referenzkurve"*, aufgefaßt werden. Aus dieser läßt sich die gesuchte Funktion $O(h_0)$ nun leicht gewinnen. Denn nach Abb. 5 fallen bei allen zu erwartenden Typen der Ozonverteilung für Höhen h_0, h^* unterhalb von 10 km, d. h. für γ' größer als 10′, Referenzkurve $O^*(h^*)$ und Ozonmassenkurve $O(h_0)$ des Einzelstrahles nahezu zusammen, während sich beide für größere Höhen bzw. kleinere Werte von γ' immer stärker unterscheiden[18]. Damit ist für $h_0 \leq$ 10 km die gesuchte Funktion $O(h_0)$ gegeben. Von diesem Bereich ausgehend, wird ihr weiterer Verlauf

[18] D. Barbier, D. Chalonge u. E. Vigraux[10] machen in unserer Bezeichnungsweise keinen Unterschied zwischen h_0 und h^*; sie setzen also eine punktförmig strahlende Sonne voraus, was aber nach dem oben Gesagten und nach Abb. 5 in keiner Weise statthaft ist. Sie nehmen daher fälschlicherweise an, daß ihre Beobachtungen nur bis 16 km Höhe reichen, während dies in Wirklichkeit bis 35 km der Fall ist.

in einzelnen Schritten von etwa 5 km nach größeren Höhen h_0 extrapoliert. Die Extrapolation wird jeweils geprüft und verbessert, indem $O^*(h^*)$ bzw. $O^*(\gamma')$ nach Gl. (4) damit berechnet und mit den gemessenen Werten zur Übereinstimmung gebracht wird. Dies ist im allgemeinen nach einer Verbesserung der Fall. Auf

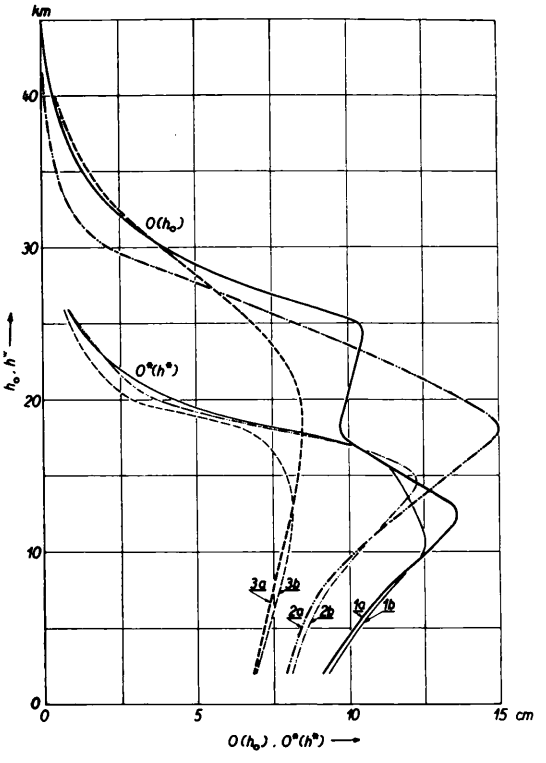


Abb. 5. Ozonmassenkurve $O(h_0)$ des Einzelstrahles (1a, 2a, 3a) und Referenzkurve $O^*(h^*)$, (1b, 2b, 3b) für die Ozonverteilungen 1 bis 3 in Abb. 3b. (Gleichlaufende Numerierung wie in Abb. 3b.) Neben dem qualitativ ähnlichen Verlauf von $O^*(h^*)$ und $O(h_0)$ beachte man das fast völlige Zusammenfallen unterhalb von etwa 10 km Höhe. Der Vergleich der einzelnen Kurven $\varepsilon(h)$, $O(h_0)$, $O^*(h^*)$ zeigt — besonders instruktiv bei dem doppelten Maximum der Verteilung 1 — eine fortschreitende Nivellierung. Sie wird dadurch bedingt, daß ein Einzelstrahl verschiedene Höhenschichten nacheinander durchlaufen muß und durch die Mittelung über viele Einzelstrahlen im Lichtbündel.

diese Weise gelingt die Ableitung von $O(h_0)$ — wenn die Intensitätsverteilung $B(h_0)$ der Lichtbündel einmal berechnet vorliegt — ohne viel Probieren verhältnismäßig rasch, da bis 40 km Höhe nur etwa sechs Schritte erforderlich sind, wobei die Integration von Gl. (4) genügend genau graphisch erfolgen kann.

Es zeigt sich, daß für eine sichere Bestimmung der Ozonverteilung zwischen 10 und 40 km Höhe die Beleuchtungsverteilung $i(\gamma')$ für $-0.5' \leq \gamma' \leq 12'$ gemessen werden muß, wobei der Bereich $0' < \gamma' < 7'$

am wesentlichsten eingeht. Dabei ist zu beachten, daß oberhalb von 35—40 km der Ozongehalt $\varepsilon(h)$ und damit $\frac{d[O(h_0)]}{dh_0}$ zu klein sind, um in Gl. (6) noch auf die tiefer liegende Verteilungskurve von Einfluß sein zu können.

Zur Probe des geschilderten Verfahrens wurde nun aus den Referenzkurven in Abb. 5 die zugrunde liegenden Ozonverteilungen in Abb. 3a wieder rückwärts abgeleitet. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung, wie die so erhaltenen Kontrollpunkte (Sterne) für die zweigipfelige Verteilung zeigen, die naturgemäß hier einen besonders „ungünstigen" Fall darstellt. Die punktierte Kurve in Abb. 3b gibt die am stärksten abweichende Verteilung, die bei einem Fehler in der Intensitätsmessung von $\pm 5\%$ möglich ist. Auch jetzt bleiben die wesentlichen Züge der Ozonverteilung erhalten. Eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ ist aber bei einer sauber durchgeführten photographischen Photometrie unschwer zu erreichen.

Für die wichtige Frage der Eindeutigkeit des Verfahrens ergibt sich, daß diese allgemein gewährleistet ist, wenn der Verlauf von $O(h_0)$ möglichst „ausgeglichen" bestimmt wird. Dies ist der mathematische Ausdruck dafür, daß durch die Verschmierung physikalisch natürlich feinere Einzelheiten der Ozonverteilung verloren gehen. Dieser Verlust hält sich aber nach dem Gesagten und dem obigen Beispiel für die Anwendung in durchaus erträglichem Rahmen.

Die physikalische Bedeutung der vielleicht etwas formal erscheinenden Einführung der Referenzhöhe h^* wird aus folgendem ersichtlich: Nach Abb. 2 sind die Höhen aller Strahlen eines Lichtbündels für $\gamma' > 10'$ kleiner als die Höhe des Ozonmaximums bei etwa 22 km. Daher unterscheiden sich die von den Einzelstrahlen durchlaufenen Ozonmassen verhältnismäßig wenig und hängen fast linear von h_0 ab, so daß die mittlere Ozonmasse $O^*(\gamma')$ für ein ganzes Lichtbündel annähernd gleich der Ozonmasse $O(h_0)$ des in seiner Mitte verlaufenden Einzelstrahles wird. Das gleiche gilt aber aus denselben Gründen auch für die Rayleigh-Extinktion und damit für h^*, so daß daraus das Zusammenfallen der beiden Funktionen $O(h_0)$ und $O^*(h^*)$ für $\gamma' > 10'$ folgt.

d) Es ist noch zu diskutieren, in welchem Maße die Voraussetzungen der Theorie immer erfüllt sein werden. Die Gültigkeit des Rayleighschen Extinktionsgesetzes kann nach Fowle[19] hier angenommen werden, zumal die Schwächung durch Rayleigh-Streuung bei 6000 Å verhältnismäßig gering ist.

Ferner sind nach einer näheren Diskussion die zu erwartenden Schwankungen des ja wesentlich eingehenden Luftdichteverlaufes $\varrho(h)$ für die Extinktionskoeffizienten d_1 und d_2 und damit für $B(h_0)$ ohne merklichen Einfluß, falls keine Luftschichten unterhalb von 3 km Höhe in Betracht kommen.

Der gesamte Extinktionskoeffizient $d_1 \pm d_2$ der reinen Atmosphäre für 6000 Å nimmt zwischen 4 und 40 km Höhe praktisch linear mit derselben ab. Kleinere Abweichungen von der Theorie werden daher, wie sich zeigt, kaum auf die Form der Ozonverteilungskurve, sondern nur auf den Ozonwert von Einfluß sein können[20]. Daß dies aber nur in geringem Maß der Fall sein wird, ist aus der schon erwähnten guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung in (I) zu schließen.

Bedenklicher erscheint der Einfluß des atmosphärischen Dunstes, da hier, im Gegensatz zu (I), auch Strahlen zur Wirkung kommen, die tiefere Luftschichten bis etwa 3 km Höhe durchlaufen. Schätzt man diesen Dunsteinfluß nach Extinktionsmessungen ab, die von verschieden hoch gelegenen Observatorien angestellt wurden[21], so ergibt sich, daß derselbe sich nur bei Punkten mit $\gamma' > 12'$ etwas bemerkbar machen kann. Daraus folgt, daß für die Ozonverteilung oberhalb von etwa 10 km hier mit keinem merklichen, durch den atmosphärischen Dunst bewirkten Fehler zu rechnen ist.

Fowle[22] hat dem Wasserdampf ebenfalls eine kontinuierliche spektrale Absorption zugeschrieben, die jedoch jetzt als Dunstextinktion gedeutet wird[23]. Falls sich diese kontinuierliche Wasserdampfabsorption doch noch als reell herausstellen sollte, so ergibt eine Abschätzung, daß ihr Einfluß sicher nicht größer als der des Dunstes sein kann.

Zur Kontrolle etwaiger zusätzlicher Absorptionen (ausgedehnte hochliegende Bewölkung oder dgl.) sind Vergleichsmessungen in Spektralgebieten notwendig, die von der Ozonabsorption ganz oder fast frei sind. Dies empfiehlt sich auch besonders mit Rücksicht auf die zeitweise in größeren Höhen zusätzlich auftretenden Trübungen der Luft, die durch emporgetragenen Staub usw. bewirkt werden.

[19] F. E. Fowle, Smiths. Misc. Coll. **69**, Nr. 3 [1918].
[20] Hier erweist sich die durch die Höhenausdehnung der Lichtbündel bedingte Verschmierung als vorteilhaft.
[21] F. Linke, Hdb. der Geophysik, Bd. VIII, 249 [1943].
[22] F. E. Fowle, Gerlands Beitr. Geophysik **37**, 64 [1932].
[23] F. Linke, Hdb. der Geophysik, Bd. VIII, 257 ff. [1943].

2. Ergebnisse

Praktisch sind bei Mondfinsternissen bislang (außer der des Verf.) von anderer Seite erst drei für den vorliegenden Zweck brauchbare spektrale Messungen von $i(\gamma')/i_{\odot}(\gamma')$ durchgeführt worden, ohne daß dieselben zur Ableitung der Ozonverteilung benutzt worden wären. Die aus ihnen folgenden Werte für $O^*(\gamma')$ sind in Abb. 6a dargestellt, während Abb. 6b die aus diesen mittels des obigen Verfahrens abgeleiteten Ozonverteilungen gibt. Die Formen derselben entsprechen durchaus den Ergebnissen direkter Messungen bei Ballonaufstiegen[25,26]. In Tab. 1 sind ferner die einzelnen interessierenden Werte für die vier Bestimmungen zusammengestellt. Danach liegt der Ozonwert zwischen 0,22 und 0,33 cm in der Größe der mit anderen Methoden gewonnenen Werte. Er ist nach Tab. 1 im Mittel für die südpolaren Gegenden größer als für die äquatorialen. Zu den Beobachtungszeiten war für die Südhalbkugel der Erde Frühjahr, so daß sich hier ebenfalls die höheren Frühjahrswerte des Ozons bei höheren Breiten andeuten, wie sie aus anderen Messungen schon bekannt sind.

Die Höhe der Maxima zeigt nach Abb. 6b und Tab. 1 keine breitenbedingten Unterschiede. Sie beträgt im Mittel 20 km. Demgegenüber ergibt sich bei den bisherigen Ballonaufstiegen (Mittel aus 8 Einzelwerten) eine Höhe des Maximums von etwa 22 km. Ob diese geringe Diskrepanz zufällig ist, oder ob daraus auf einen systematischen Unterschied geschlossen werden muß, läßt sich bei dem geringen Beobachtungsmaterial noch nicht entscheiden.

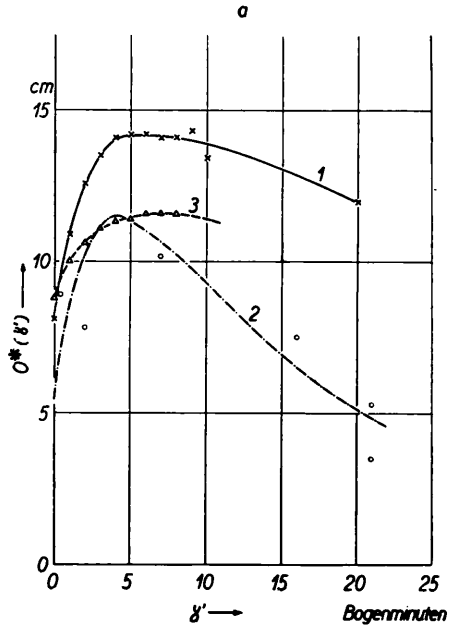


Abb. 6a. Ozonmasse $O^*(\gamma')$ nach Intensitätsmessungen bei Mondfinsternissen (andere Autoren). 1: 16. Okt. 1921[24]; 2: 2. März 1942[10]; 3: 26. Sept. 1931[9].

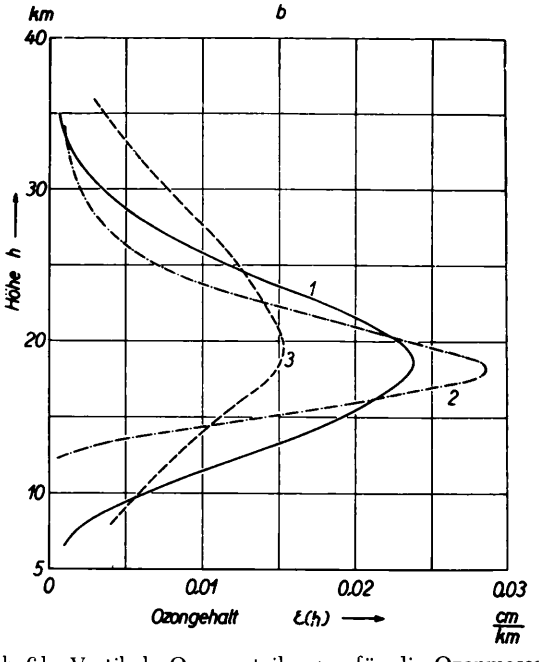


Abb. 6b. Vertikale Ozonverteilungen für die Ozonmassen $O^*(\gamma')$ in Abb. 6a.

Wichtig ist noch das Verhältnis Ozon/Luft, die Ozonkonzentration. Sie ist in Abb. 7 für die vier Messungen in Tab. 1 gegeben, während Abb. 8 die Ozonkonzentration für drei Ballonaufstiege zum Vergleich zeigt. Auch hier stimmen die Ergebnisse der Mondfinsternisse in Größe und Schwankung mit den direkten Messungen, soweit diese reichen, überein. Abb. 7 und 8 zeigen, daß die bei konstanter geographischer

Nr. in Abb. 7	Datum der Finsternis	Geograph. Breite	Sonnenhöhe	Ozonwert	Höhe d. Ozonmax.
1	16. Okt. 1921[24]	60° S bis 90° S	7–37°	0,33 cm	19 km
2	26. Sept. 1931[9]	0°	90°	0,26 „	20 „
3	2. März 1942[10]	20° N	63°	0,22 „	18 „
4	6. Okt. 1949[1]	65° S	44°	0,25 „	21 „

Tab. 1. Ozonbestimmung durch Mondfinsternisse.

[24] Danjon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173**, 706 [1921].
[25] E. u. V. H. Regener, Physik. Z. **35**, 788 [1934].
[26] E. Regener, H. K. Paetzold u. G. Pfotzer, Naturwiss. **37**, 559 [1950].

Breite auftretenden Schwankungen des Ozongehaltes so groß sind, daß sie die durch die Breite (Sonnenhöhe) selbst bedingten Variationen vollkommen überdecken, so daß sich letztere nicht mehr abheben. Dies ist ein Hinweis auf Größe und Bedeutung von Turbulenz, Austausch usw. in den betreffenden Luftschichten.

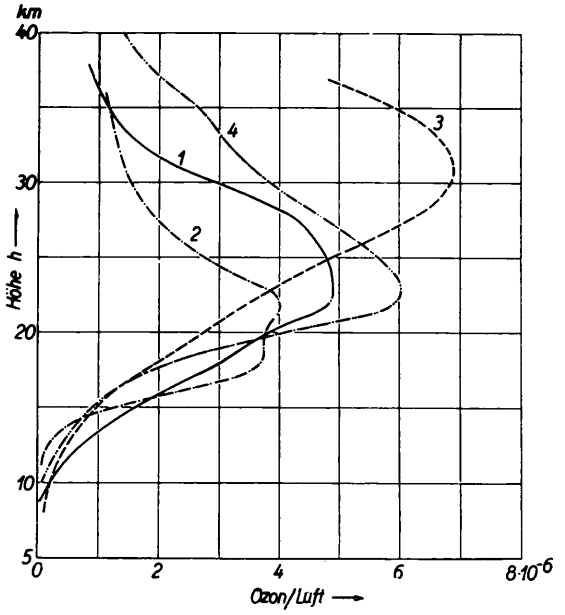


Abb. 7. Ozonkonzentration nach Mondfinsternissen. 1: 16. Okt. 1921; 2: 2. März 1942; 3: 26. Sept. 1931; 4: 6. Okt. 1949. Die Kurven 1 und 4 beziehen sich auf höhere südliche, 2 und 3 auf äquatoriale Breiten.

Zum Vergleich wurde außerdem der sich für eine Sonnenhöhe von 45° theoretisch nach dem photochemischen Gleichgewicht ergebende Ozongehalt berechnet[27] (Abb. 8, punktierte Kurve 4). Die dazugehörige Ozonverteilung $\varepsilon(h)$ [cm/km] entspricht in der Form der Verteilung 1 in Abb. 3b. Für die Rechnung wurde ein Temperaturverlauf mit der Höhe zugrunde gelegt, wie er sich bei amerikanischen Raketen-

γ'	$\frac{I(\gamma')}{I_\odot} \cdot 10^3$
— 1′	8,25
0′	4,28
2′	2,84
5′	2,06
10′	1,56
14′	1,44

Tab. 2. Theoretische Beleuchtungsverteilung für 6000 Å.

aufstiegen ergeben hat[28]. Ebenfalls nach ihnen wurde die Farbtemperatur der Sonne im Ultravioletten unterhalb von 3200 Å zu 4200° K angenommen[29]. Die spektrale Sauerstoffabsorption wurde proportional zu $\varrho(h)^{1,5}$ angesetzt. Nach Abb. 7 und 8 verläuft der so berechnete Ozongehalt innerhalb seiner beobachteten Schwankungen.

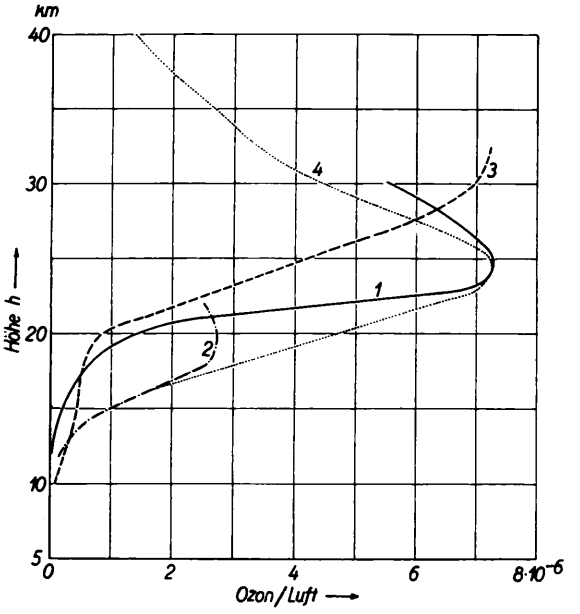


Abb. 8. Ozonkonzentration nach Ballonaufstiegen. 1: 18. Febr. 1950, Weißenau[26]; 2: 26. Juni 1934, Stuttgart[26]; 3: 31. Juli 1934, Stuttgart[25]. Kurve 4 ist nach dem photochemischen Gleichgewicht berechnet.

3. Praktische Hinweise

Nach allem zeigen die wenigen vorliegenden Messungen, daß die geschilderte Methode eine wertvolle Ergänzung zur Gewinnung eines genügend großen, über alle Breiten verteilten Beobachtungsmaterials der Ozonverteilung sein kann, so daß eine breitere Anwendung lohnend erscheint. Deshalb sei noch auf einige praktische Gesichtspunkte hingewiesen. Die der numerischen Auswertung zugrunde liegende Intensitätsverteilung der Lichtbündel $B(h_0)$ ist für überschlägige Zwecke ausreichend genau der Abb. 2 zu entnehmen, während Tab. 2 einige Werte für das Verhältnis $I(\gamma')/I_\odot$ in Gl. (2a) gibt. Falls ausführlichere

[27] Vgl. E. Schröer, Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone Nr. 11, 13 [1949] u. H. Dütsch, Dissertation Zürich 1946.

[28] H. E. Newell jr., Trans. Amer. geophysic. Union **31**, 25 [1950].

[29] E. O. Hulburt, J. opt. Soc. America **37**, 405 [1947].

numerische Angaben benötigt werden, so ist Verf. gerne bereit, dieselben zur Verfügung zu stellen.

Aus meßtechnischen Gründen ist es vorteilhaft, Gl. (2) wie folgt umzuschreiben. Es sei γ_0' ein festgehaltener Wert der Variablen γ'. Dann gilt, wie man leicht verifiziert:

$$d_O(\gamma') = O^*(\gamma')\,\alpha = \log \frac{I(\gamma')}{I(\gamma_0')} - \log \frac{i(\gamma')}{i(\gamma_0')} + d_O(\gamma_0') + \log \frac{i_\odot(\gamma')}{i_\odot(\gamma_0')} - A\lambda^B, \tag{9}$$

wobei noch ein Glied $A\lambda^B$ beigefügt ist, um evtl. auftretende abnormale Trübungen in der Stratosphäre zu berücksichtigen. Die Ozonabsorption $d_O(\gamma_0')$ erweist sich nun für $\gamma_0' < -2'$, also für Punkte, die schon im geometrischen Halbschattenraum liegen, als nur noch gering und ist proportional dem totalen Ozonbetrag und unabhängig von der jeweiligen Verteilungsform. Für einen Ozonbetrag von 0,25 cm, wie er im Durchschnitt etwa vorkommt, und $\gamma_0' = -3'$ ist $d_O(\gamma_0') = 0{,}07$. Es genügt für die Praxis, diesen mittleren Wert für $d_O(\gamma_0')$ anzunehmen, da sich kleinere Abweichungen hiervon nur auf den Ozonwert, aber nicht auf die Verteilungsform auswirken können[30].

Gl. (9) bietet nun den großen Vorteil, daß das die Albedo der Mondoberfläche berücksichtigende Glied $\log [i_\odot(\gamma')/i_\odot(\gamma_0')]$ zeitlich vollkommen unabhängig von der Finsternis bestimmt werden kann, da in Gl. (9) die Messungen bei verfinstertem und unverfinstertem Mond in sich geschlossen und voneinander unabhängig sind. Im Gegensatz dazu werden in Gl. (2a) die „Finsterniswerte" und „Nichtfinsterniswerte" aufeinander bezogen, so daß letztere unmittelbar vor oder nach der Finsternis gemessen werden müssen, immer unter der nicht unbedenklichen Voraussetzung, daß in der Zwischenzeit die Lufttrübung am Beobachtungsort konstant geblieben ist.

Um das „Trübungsglied" $A\lambda^B$, das im allgemeinen gleich Null oder nur klein sein wird, eliminieren zu können, müssen zur Bestimmung der drei Unbekannten $O^*(\gamma')$, A, B in Gl. (9) Messungen bei drei Wellenlängen vorliegen. Dazu empfehlen sich die Wellenlängen bei 6000 Å, wo das Maximum der Chappuis-Bande liegt, und etwa bei 5000 und 4000 Å, da bei ihnen Störungen durch die Banden des atmosphärischen Ozons und durch die in (I) erwähnte blauabsorbierende Schicht nicht zu befürchten sind.

Für die Intensitätsmessung selbst können Photozelle oder Multiplier mit größerer Empfindlichkeit als die photographische Platte verwendet werden, während sich letztere durch große experimentelle Einfachheit und im Hinblick auf die notwendige Orientierung auf der Mondoberfläche empfiehlt. Für die photographischen Aufnahmen ist eine Optik von mindestens 1 Meter Brennweite und einem Öffnungsverhältnis nicht unter 1 : 5 erforderlich. Am geeignetsten sind Spiegelteleskope, entweder mit einfachem Parabolspiegel oder noch besser mit Schmidt-Optik, da möglichst kurze Belichtungszeiten von Vorteil sind.

Zur spektralen Aussonderung genügen Metall-Interferenzfilter mit einer Halbwertsbreite von 100—200 Å. Dann sind mit der obigen Optik Belichtungszeiten von 2—5 Min. erforderlich. Dabei ist besonders im Hinblick auf die Aufnahmen bei 6000 Å vorteilhaft, daß durch die Verwendung eines Filters das kurzwelligere Streulicht ausgeschaltet wird, das bei einer partiellen Finsternisphase von dem unverfinsterten Teil des Mondes in der Atmosphäre bewirkt wird. Die Nachführung der Aufnahmeapparatur hat der Schattengrenze, d. h. bei den kurzen Belichtungszeiten dem Fixsternverlauf und nicht dem Mond zu folgen.

Abschließend ist zu betonen, daß derartige spektralphotometrische Beobachtungen von Mondfinsternissen nicht nur von einer Stelle aus gemacht werden sollten, da sonst die zeitliche Ausbeute infolge evtl. Unsichtbarkeit der Finsternis und ungünstiger örtlicher Witterungsverhältnisse nur gering sein wird. Bei einer genügend breiten, geographisch verteilten Beteiligung wäre aber in absehbarer Zeit auf diesem Wege mit einer wertvollen Ergänzung unseres Materials über die Verteilung des atmosphärischen Ozons zu rechnen, zumal das Ozon im allgemeinen bei einer Finsternis für mehrere Breiten erfaßt werden kann.

[30] Notfalls kann die Rechnung mit einem korrigierten Wert von $d_O(\gamma_0')$ wiederholt werden.

Eiskeimbildung durch dielektrische Polarisation

Von WALTER RAU

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 649—657 [1951]; eingegangen am 11. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Gebutstag

In unterkühlten Wassertropfen kann die Eiskeimbildung durch ein elektrisches Feld in streng reproduzierbarer Weise hervorgerufen werden. Passende Elektrodenanordnungen (Funke im Luftraum auf die Tropfen bzw. Spitzenwirkung, Elektroden mit Bernsteinhülle, Kondensatoren und Funken in den Wassertropfen selbst) lassen erkennen, daß dabei die dielektrische Polarisation im unterkühlten Wasser wirksam ist. Gefrierkerne und Erschütterungen konnten ausgeschlossen werden.

Diese Eisbildung gelingt schon ab —1° C. Die benötigte Feldstärke hängt von der Unterkühlungstemperatur und vom Reinheitsgrad des Wassers ab; geringe Unterkühlungen erfordern höhere Feldstärken. Charakteristisch ist, daß immer sehr viele getrennte Eisteilchen (Sterne und Kreisscheibchen) gleichzeitig in einem Tropfen entstehen, und daß diese gegebenenfalls so orientiert sind, daß sie mit einer Diagonalen (Nebenachse) in Richtung der Feldlinien stehen.

Der Abtrocknungseffekt der Gefrierkerne und die Impfung von unterkühlten Tropfen mit trockenen Kernen (erstes Maximum des Gefrierkernspektrums) können somit durch die mit der Entstehung einer Doppelschicht verbundene dielektrische Polarisation erklärt werden.

Diese elektrische Eisbildung kann bei hohen Feldstärken auch in der Atmosphäre vorkommen; Gefrierkerne sind dann überflüssig. Auch beim Zerblasen (Lenard-Effekt) von Wassertropfen kann es damit zur Eisbildung kommen, sobald es sich um *unterkühlte* Wassertropfen handelt.

Nach neueren meteorologischen Erkenntnissen spielt die Eisphase und ihre Entstehung die wichtigste Rolle bei der Wolken- und Niederschlagsbildung in der Atmosphäre sowie wahrscheinlich auch bei der Entstehung der Gewitterelektrizität. Dadurch hat das alte Problem der Unterkühlbarkeit des Wassers und die Frage nach den Ursachen des im unterkühlten Wasser plötzlich einsetzenden Kristallisationsvorganges wieder besondere Bedeutung erlangt. Die Schwierigkeiten, die der experimentellen Klärung dieser Vorgänge entgegenstehen, rühren hauptsächlich davon her, daß die Einzelversuche auch bei noch so genauer Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen durch unkontrollierbare Faktoren beeinflußt werden und zum Teil verschieden ausfallen. So gelang es nicht, von der Impfung mit Eiskristallen abgesehen, die ja nur einen Wachstumsvorgang und keine Phasenentstehung darstellt, die Eisbildung im unterkühlten Wasser wirklich reproduzierbar zu veranlassen und damit die wesentlichen Ursachen zu erkennen.

Zuerst hatte man geglaubt, daß Erschütterungen, auch leichtester Art, die Kristallisation auslösen würden. Diese Ansicht ist auch heute noch sehr verbreitet, obgleich schon von Fahrenheit, der als erster die Unterkühlbarkeit beobachtet hatte, bemerkt und inzwischen mehrfach bestätigt worden ist, daß Erschütterungen durchaus nicht in jedem Falle zur Kristallisation führen und nur bei bestimmten Versuchsanordnungen (z. B. offenen Gefäßen) wirksam sind. Daher wurde die Eiskeimbildung später immer mehr den fremdstofflichen Beimengungen, den sogenannten „Kernen" zugeschrieben. Da sich die Anwesenheit von geeigneten Kernen in den Wasserproben mit Sicherheit weder nachweisen noch verneinen läßt und es auch praktisch unmöglich ist, solche feinen suspendierten Teilchen aus dem Wasser ganz zu entfernen, kann diese Hypothese dem wechselvollen Charakter der Versuchsergebnisse immer gerecht werden; aber die Aussagen über die spezifischen Eigenschaften der eisbildenden Kerne waren nicht frei von Widersprüchen.

Neue Beweise für die Richtigkeit der Kernhypothese sind durch unsere Beobachtungen an individuellen Gefrierkernen und Untersuchungen über das Spektrum der natürlichen Gefrierkerne erbracht worden[1]. Insbesondere gelang dabei die Gefrierauslö-

[1] W. Rau, Schr. deutsch. Akad. Luftfahrtforschg. **8**, 65 [1944]; W. Rau, Z. Naturforschg. **5 a**, 667 [1950].

sung im unterkühlten Wasser in stets reproduzierbarer Weise mit allen (untersuchten) Substanzen, also auch solchen, die normalerweise in der Atmosphäre vorkommen. Die Struktur der Kerne war im untersuchten Temperaturbereich bis —20° C ohne wesentlichen Einfluß. Die Substanzen mußten nur fein gepulvert und in möglichst trockenem Zustand in die unterkühlten Tropfen eindringen. Die Kerne werden nämlich beim Aufenthalt in feuchter Luft oder in Wasser allmählich inaktiv, durch Abtrocknen aber wieder besonders aktiv.

Zur Deutung dieser merkwürdigen Kernwirksamkeit (Abtrocknungseffekt), die wir auch bei der atmosphärischen Eisbildung nachweisen konnten[2] und die inzwischen auch von anderer Seite an „künstlichen" Gefrierkernen beobachtet worden ist[3], hatten wir angenommen, daß die am trockenen Kern beim Eindringen in das Wasser immer entstehende elektrische Doppelschicht, vermöge ihrer ausrichtenden Wirkung auf die Wasserdipole, beim Eindringen in *unterkühltes* Wasser die Keimbildung einleitet. Dann müßte die Eisbildung auch durch ein elektrisches Feld allein hervorzurufen sein. Die vorliegende Arbeit erbringt die Bestätigung dieser Vermutung und den Nachweis, daß bei dieser neuen Art der Eiskeimbildung nur die dielektrische Polarisation zur Wirkung kommt, und daß das elektrische Feld nicht einfach indirekt über Gefrierkerne oder besondere, evtl. doch mögliche keimbildende Erschütterungen wirksam ist.

I. Die Untersuchungsmethode

Die Versuche wurden mit der früher schon beschriebenen Kältekammer an einzelnen unterkühlten Wassertropfen (0,6 bis 0,8 cm^3) ausgeführt, welche meist auf einer hochglanzpolierten Chromfläche lagen. Soweit eine isolierende Unterlage benötigt wurde, fanden Glas, Plexiglas oder Bernstein Verwendung. Das elektrische Feld wurde mittels verschieden gearteter Elektroden angelegt. Während der Kühlungen blieb die Kammer geschlossen. Die bei dieser Apparatur mögliche getrennte Kühlung von Kammerluft und Tropfenunterlage wurde immer so einreguliert, daß der Tropfen dieselbe Temperatur wie die Kammerluft besaß. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen. Ein Ventilator sorgte wieder für gleichmäßige Temperaturverteilung in der Kammer.

Die Wassertropfen enthalten natürlich auch Gefrierkerne. Um deren Wirkung sicher von der elektrischen Gefrierauslösung trennen zu können, wurde vor und nach Kühlungen mit elektrischem Feld auch der gewöhnliche Gefriereinsatz in den Tropfen ohne Feld bestimmt und das Spektrum dieser Gefrierkerne ermittelt. Dieselben Tropfen wurden also mehrmals nacheinander zum Erstarren gebracht und wieder aufgetaut. Diese Kontrolle war um so notwendiger, als bei den Versuchen z. Tl. verschiedene Unterlagen für die Tropfen und auch in die Wassertropfen hineinragende Elektroden Verwendung fanden, was vielleicht einen Einfluß auf die Gefriertemperaturen hätte haben können. Ein genauer Überblick über die Effekte und die Reproduzierbarkeit der Einzelversuche konnte erst aus längeren Versuchsserien und den daraus ermittelten Häufigkeitsverteilungen der beobachteten Gefriertemperaturen gewonnen werden.

II. Versuchsergebnisse

1. Gesamtergebnis

Der deutlichste Beweis für die Wirkung des elekrischen Feldes ist dadurch gegeben, daß die Eisbildung sofort beim Anlegen der Hochspannung einsetzt, die Keimbildung also „eingeschaltet" werden kann. Das ist ein ganz wesentlicher Unterschied gegenüber der Kristallisation an Gefrierkernen, die, von Impfung abgesehen, immer zeitlich ganz unvermittelt einsetzt und nicht beeinflußt werden kann. Die erzielte Wirkung kommt am besten in der Häufigkeitsverteilung aller in unseren Versuchen bei elektrischer Gefrierauslösung aufgetretenen Erstarrungstemperaturen zum Ausdruck (Abb. 1, Kurve 1). Diese Kurve gilt nur für gut destilliertes Wasser.

In Zwischenversuchen ohne elektrische Auslösung ergaben dieselben Wassertropfen die Häufigkeitsverteilung der Kurve 2, welche bei allerdings wesentlich geringerer Statistik wieder eine recht gute Bestätigung des früher mitgeteilten allgemeinen Gefrierkernspektrums (Kurve 3) darstellt, das bei der großen Anzahl Einzelversuche, die zur Ermittlung von Kurve 1 diente, auch dort hätte herauskommen müssen, wenn es sich um die Wirkung von Gefrierkernen gehandelt hätte[4]. Man sieht also, daß die Gefrierauslösung durch ein elektrisches Feld schon wenige Grade unter dem Nullpunkt erfolgen kann, wo ein „Kerngefrieren" noch sehr selten ist. Das im gleichen Temperaturbereich liegende erste Maximum des Gefrierkernspektrums (Kurve 3) rührt von der absichtlichen Impfung mit trockenen Kernen her, die hier tunlichst vermieden wurde.

Von besonderer Bedeutung bei der elektrischen Eisbildung ist die Reinheit des Wassers. Schon in weniger sorgfältig destilliertem Wasser, in Leitungswasser oder absichtlich chemisch leicht verunreinig-

[2] W. Rau, Wetter Klima **1**, 81 [1949].

[3] L. Facy, J. Sci. Météorologie **2**, 13 [1950]; E. M. Fournier d'Albe, J. Glaciology **1**, 311 [1949].

[4] Wegen der geringen Abweichung vom allgemeinen Gefrierkernspektrum sei auf die ausführliche Diskussion in der zitierten Arbeit W. Rau, Z. Naturforschg. **5a**, 667 [1950], Abschnitt V, verwiesen.

tem Wasser gelingt die elektrische Eisbildung nicht mehr so gut (Abb. 1, Kurve 4), obgleich das Kerngefrieren in denselben Tropfen noch ganz normal ist (Kurve 5). Solches Wasser muß man merkwürdigerweise bis in den Temperaturbereich des zweiten Maximums des Gefrierkernspektrums unterkühlen, um das Gefrieren elektrisch auslösen zu können. Die

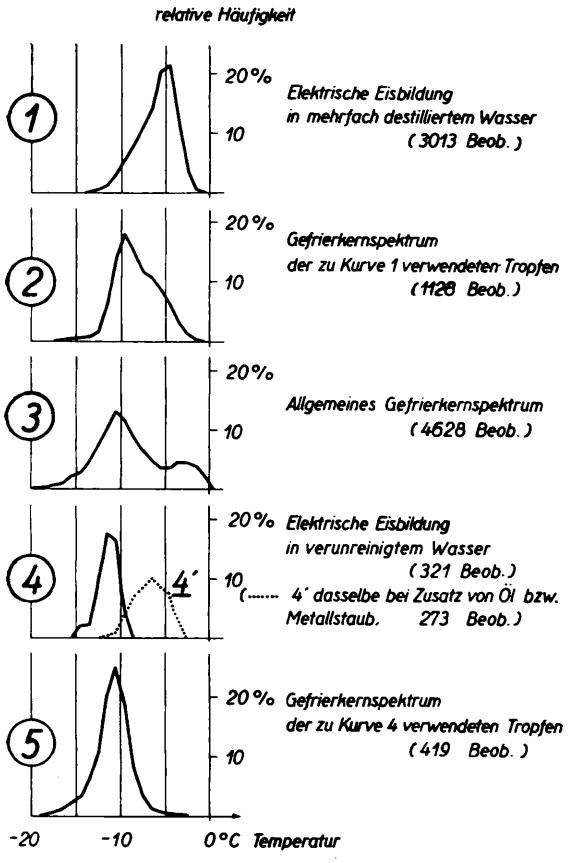


Abb. 1. Gefriertemperaturen bei elektrischer Auslösung und Gefrierkernspektren.

Unterscheidung von dem im gleichen Temperaturbereich sehr häufigen Gefrieren durch Kerne ist durch die schon erwähnte zeitliche Koinzidenz des Gefriereinsatzes mit dem Anlegen des elektrischen Feldes und durch die Eisstruktur möglich.

Die Wichtigkeit der Reinheit des Wassers ist hier verständlich, denn die elektrischen Eigenschaften des Wassers werden ja schon durch geringste Verunreinigungen stark geändert. Offenbar kann das elektrische Feld in reines Wasser eindringen und die für die Eiskeimbildung verantwortliche dielektrische Polarisation hervorrufen. Bei jeder Verunreinigung ist jedoch mit einer gewissen Leitfähigkeit zu rechnen, das Feld bricht schon in der Oberfläche zusammen, wird dadurch abgeschirmt und kann dann im Innern nicht mehr keimbildend wirken.

Daß gerade die Temperaturen bevorzugt sind, bei denen die beiden Maxima des Gefrierkernspektrums liegen, könnte vermuten lassen, daß die elektrische Gefrierauslösung nur eine besondere Art der Erzeugung günstiger Kerne wäre, besonders weil die oft behauptete sehr enge Bedingung der Isomorphie der Kerne mit Eis nach unseren Ergebnissen nicht eingehalten werden muß. Diese Vermutung konnte durch die folgenden Einzeluntersuchungen widerlegt werden.

2. Einzeluntersuchungen

a) Eiskeimbildung durch elektrische Funken

In der Doppelschicht, einem elektrischen Feld von molekularen Dimensionen, dessen Spannung, die „Berührungsspannung", in der Größenordnung von 0,1 bis 1 Volt angenommen werden kann[5], muß man mit sehr hohen Feldstärken rechnen. Daher wurden die ersten Untersuchungen mit möglichst hohen Feldern ausgeführt.

Die Chromunterlage des Wassertropfens wurde mit dem negativen Pol der Hochspannungsquelle verbunden. Eine Messingkugel (5 mm Durchm.) als positive Elektrode mit Spannungen bis 7 kV möglichst nahe über dem Tropfen, blieb unwirksam. Erst von einer Spitze (Platin, Messing, Kohle) ausgehende Funken gaben die erwartete Wirkung. Dabei wechselten Entladungsform und Eisbildung mit der Reinheit des Wassers. Bei reinem Wasser springen einzelne Gleitfunken von der positiven Spitze zur Tropfenoberfläche und daran entlang zur Metallunterlage über (Aufnahme 1*). Der Tropfen wird dadurch flach gedrückt; oft werden auch Teile desselben weggerissen und zerspritzt. Trotzdem kann die Eisbildung noch ausbleiben, ein Zeichen, daß auch sehr heftige Erschütterungen keine Eiskeimbildung bringen. Spätestens nach einigen Funkenüberschlägen setzt dann aber die Eisbildung ein, und wenn darauf der Tropfen wieder geschmolzen und erneut gekühlt wird, erfolgt die Eisbildung stets beim ersten Funkenübergang sofort. Die Temperatur muß dabei um -3 bis $-4°$C liegen. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Meist werden

[5] Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik II, 9. Auflage, S. 101.

* Aufnahmen 1—20, s. Tafel, S. 652b, c u. d.

die Gleitfunken allmählich seltener, die Ableitung in der Oberfläche wird stärker und die Unterkühlungstemperatur muß dann tiefer sein. Die Entladung nimmt immer mehr die Form einer kurzen Büschelentladung an (Aufnahme 2); der Tropfen bleibt beim Funkenüberschlag ganz ruhig. Dann ist die Eisbildung durch den elektrischen Funken erst im Gebiet um -10° C möglich.

Der Wassertropfen ist durch den häufigen Funkenüberschlag verunreinigt worden. Das läßt sich an absichtlich verunreinigten Wassertropfen nachweisen. Schon ein Zusatz von etwa 10% Leitungswasser zu in Jenaer Glasgeräten mehrmals destilliertem Wasser genügt, um die Gefrierauslösung vom ersten ins zweite Maximum zu verschieben. Auch in Metallapparaten destilliertes Wasser erwies sich in diesem Sinne schon als verunreinigt.

Besonders bemerkenswert ist, daß sich die Eisgebilde bei der durch Funkenüberschlag erzwungenen Keimbildung von dem gewöhnlichen an Gefrierkernen gewachsenen Eis wesentlich unterscheiden. Beim gewöhnlichen Gefrieren erstarrt der ganze Tropfen von einer einzigen Eiskeimstelle aus in zusammenhängenden Gebilden, wobei im Temperaturgebiet bis -8° C in Übereinstimmung mit Schneebeobachtungen nur Eisnadeln vorkommen[1], während erst darunter das flächenhafte Wachstum zu sechseckigen Plättchen und Sternen auftritt. Dagegen ist bei der Eiskeimbildung durch elektrische Funken meistens der ganze Tropfen schlagartig erfüllt von einer Unzahl von sechseckigen Sternplättchen und Kreisscheibchen (Aufnahme 3 und 4), und zwar schon bei Temperaturen um -3 bis -4° C. Diese Eissternchen werden oft in den Tropfen herumgewirbelt und schwimmen schließlich, glasklar durchsichtig, an der Tropfenoberfläche. Der Wassertropfen erstarrt dann ganz langsam, indem eine horizontal scharf begrenzte Eisschicht vom Tropfengrund, d. h. von der kühlenden Metallplatte, her in die Höhe wächst, wobei die kleinen Eiskristalle sogar wieder abschmelzen können. Auch dieses Eis ist so durchsichtig, daß es oft übersehen werden kann; es zeigt höchstens eine leichte Facettierung. Diese ist in dem hellen Fleck der Aufnahme 8 unten im reflektierten Licht zu erkennen. Bei tieferen Entstehungstemperaturen wachsen nur wenige größere, flächige Eisgebilde von der Auftreffstelle des Funkens aus rasch durch den Tropfen hindurch (Aufnahme 5); dieses Eis ist dann stark reflektierend weiß, wie es in diesem Temperaturbereich auch beim Kerngefrieren immer der Fall ist[6].

Da die dielektrische Polarisation im wesentlichen eine Orientierung molekularer Dipole bedeutet, sollten die durch sie erzeugten Eisgebilde eine besondere Ausrichtung haben. Das ist in vielen Fällen tatsächlich zu beobachten. Die Sternchen oder runden Eisscheibchen stehen, oft mehrere unter sich, parallel in Ketten längs der Projektion der Funkenwege auf dem Tropfengrund, mit den Nebenachsen in der Feldlinienrichtung, die unterdrückte Hauptachse senkrecht dazu (Aufnahme 8 und 9). Ihr einige Zeit andauerndes Hin- und Herpendeln könnte von anhaftenden Ladungen herrühren. Die Anordnung der Eisplättchen erinnert an die bei Funkenüberschlägen auf Dielektrika auftretenden Lichtenberg-Figuren, deren Zustandekommen man sich so vorstellt, daß auf dem Funkenweg haftenbleibende Ladungen den aufgestreuten Staub anordnen; diese Markierung würde hier durch die längs des Funkenweges gebildeten Eiskeime (Aufnahme 6—8) erfolgen[7].

Funken lösen das Gefrieren auch aus, wenn man Wassertropfen auf isolierende Unterlagen bringt und den Funken zwischen 2 Spitzen überschlagen läßt. Dabei genügt es nicht, daß der Funke irgendwo in der Nähe überspringt, auch nicht, wenn die Funkenstrecke so gestellt wird, daß verdampfendes Elektrodenmaterial bzw. Ionen, die möglicherweise als Gefrierkerne wirken könnten, in den Tropfen gelangen. Der Funke muß sich dem Tropfen richtig anlegen. Besonders eindrucksvoll ist die Wirkung, wenn man mehrere kleine Tröpfchen in die Funkenstrecke bringt und diese dann alle auf einen Schlag erstarren.

In diesem Zusammenhang wäre noch zu erwähnen, daß an Eistropfen immer nur die kurze Büschelentladung wie bei verunreinigtem Wasser (Aufnahme 2) auftritt, auch wenn sie im geschmolzenen Zustand wieder Gleitfunken ergeben. Ob darin das vom Wasser abweichende dielektrische Verhalten des Eises zum Ausdruck kommt, oder ob beim Gefrieren gewisse Beimengungen in der Oberflächenschicht angereichert werden und die andere Entladungsform bedingen, konnte bis jetzt nicht eindeutig entschieden werden. Daß im Temperaturgebiet um -10° C

[6] Die Aufnahme 5 zeigt an der durch Pfeile markierten Stelle das Spiegelbild der Elektrode: 0,2 mm Pt-Draht in einem dickeren Metallstäbchen sitzend. Das Eis wächst von der Auftreffstelle des Funkens, senkrecht unter der Spitze des Pt-Drahtes, radial aus.

[7] In Aufnahme 6 ist wieder die Auftreffstelle des Funkens, durch Pfeile markiert, an dem dort entstandenen gekreuzten Kristall zu erkennen; von dieser Stelle aus verlaufen einzelne gebogene Äste zum Tropfenrand. Die Aufnahmen 7 und 8 zeigen solche Äste, aus einzelnen Eisplättchen bestehend, in 20-facher Vergrößerung.

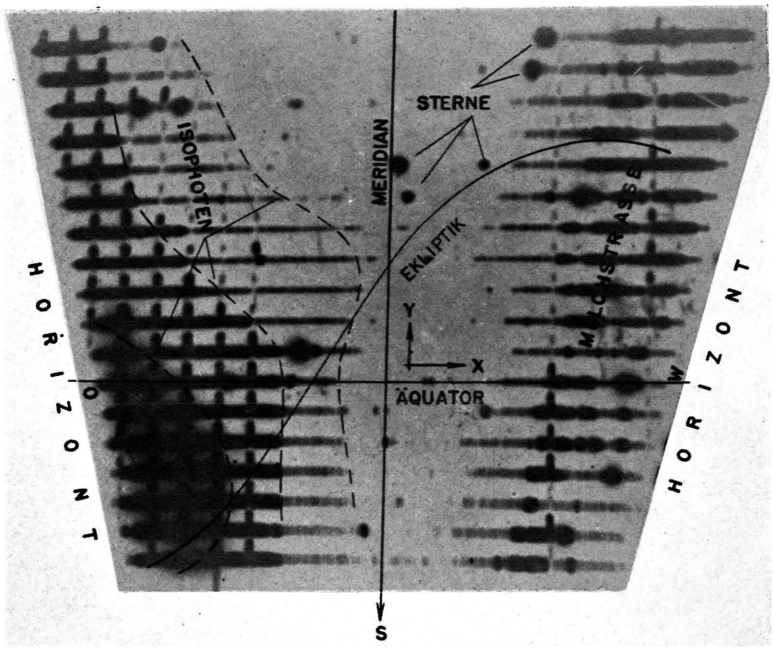
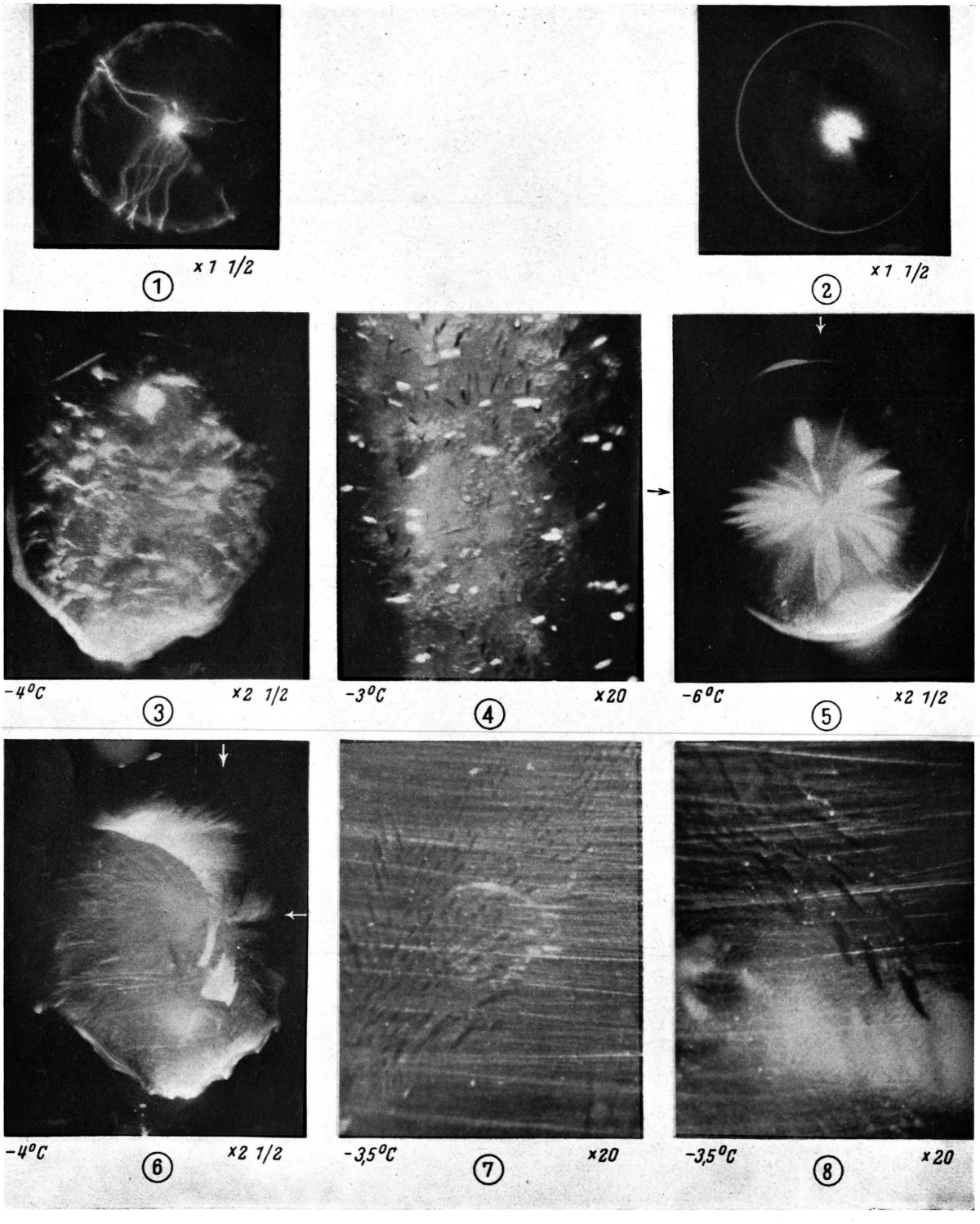
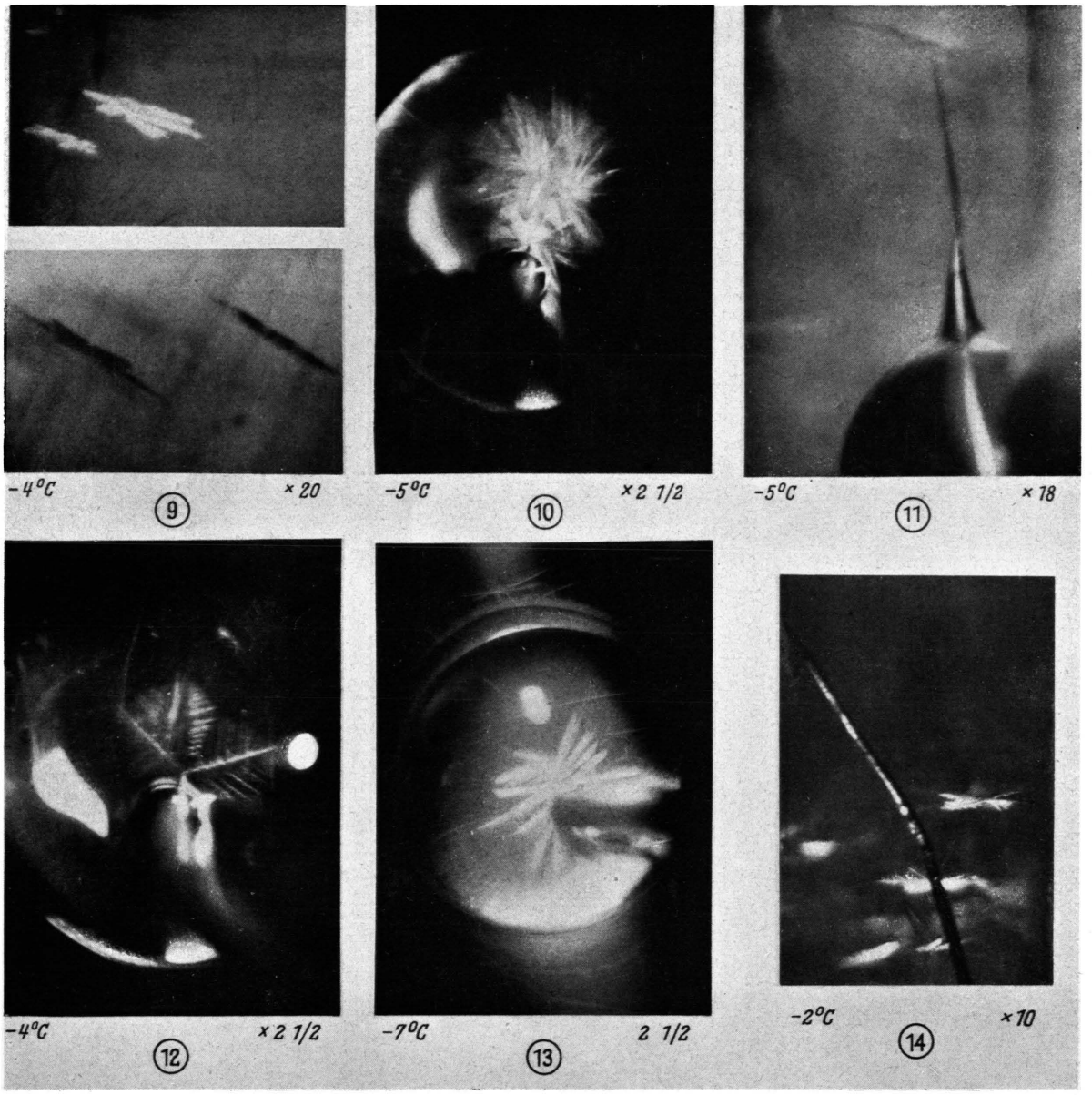


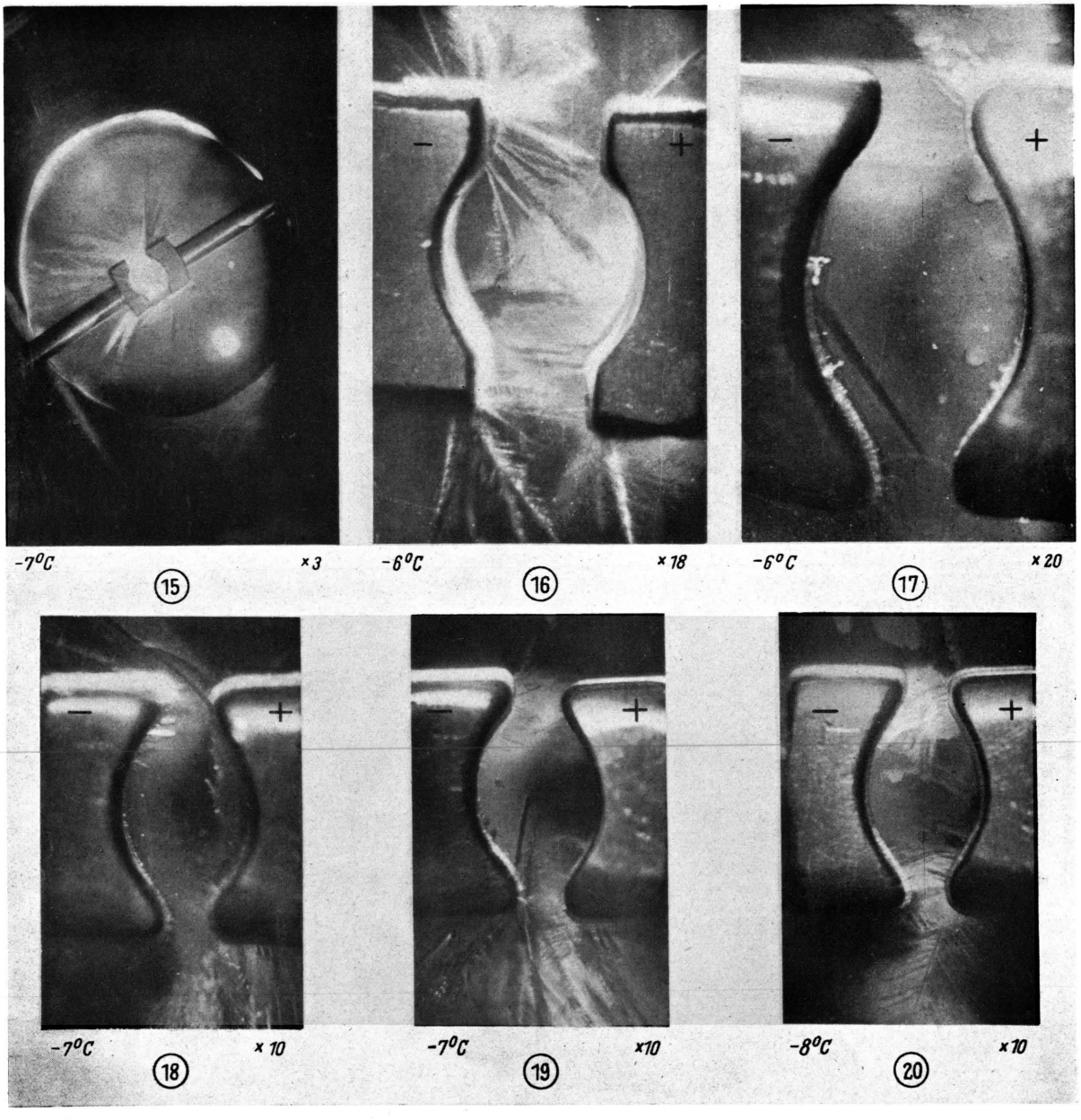
Abb. 1. Registrierung des Zodiakallichtes. Sternzeit $10^h\ 24^m$, 9. Dez. 1950. Das Zodiakallicht erscheint über dem östlichen Horizont. Die Registrierlinien sind um 3° in der Deklination y voneinander getrennt. Die Eichmarken für den Stundenwinkel x sind über dem östlichen Horizont um 10° und über dem westlichen Horizont um 30° voneinander getrennt. Der Maßstab ist ungefähr um einen Faktor 3 zugunsten der Deklination y gegenüber dem Stundenwinkel x vergrößert.



Aufnahmen 1—8.



Aufnahmen 9—14.



Aufnahmen 15—20.

schon die Büschelentladung Eisbildung hervorrufen kann, besagt, daß hier offenbar schon geringere Feldstärken zu einer ausreichenden dielektrischen Polarisation führen können. Dies wäre am einfachsten durch gewisse Strukturänderungen[8] im Wasser zu verstehen, die evtl. auch für das Zustandekommen des zweiten Maximums des Gefrierkernspektrums verantwortlich sind. Dieser Temperaturbereich ist mehrfach ausgezeichnet. Auch der Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Eis ist hier am größten und die Kristalltracht ändert sich.

Alle bei der Eisbildung durch elektrische Funken beobachteten Erscheinungen können am einfachsten durch die dielektrische Polarisation in dem ihn veranlassenden elektrischen Feld erklärt werden. Es ist aber zu bedenken, daß der elektrische Funke selbst ein so komplexes Ereignis darstellt, daß es schwer fällt, alle seine Nebenerscheinungen von der Eisbildung sauber auszuschließen. Da, wie gesagt, schon stark abgetrocknete Kerne zur Eisbildung ausreichen, und keine Isomorphie mit Eis notwendig ist, könnte die Keimbildung bereits dadurch hervorgerufen werden, daß beim Funken Teile der Elektrode (Platin, Kohle, Messing) mitgerissen werden bzw. die starke Erwärmung zur örtlichen Abtrocknung von Kernen führen könnte. Auch die sonst unwirksame Erschütterung der Tropfen könnte beim Funkenüberschlag schließlich doch eine besondere lokale Heftigkeit erreichen und keimbildend werden. Selbst die beobachtete Orientierung der Eisgebilde ist nicht ganz eindeutig. Sie könnte u. U. nur das Ergebnis einer ausrichtenden Wirkung des elektrischen Feldes auf Eisgebilde sein, die auf ganz andere Art und Weise entstanden sind.

Es galt daher, alle diese Nebenerscheinungen auszuschließen. Sollten beim Funken tatsächlich Gefrierkerne entstehen, so müßten sie sich vielleicht durch eine Ölschicht auf den Tropfen abfangen lassen. Während viele Beobachtungen dafür vorliegen, daß eine Ölschicht auf Wasserproben in Glaskapillaren und offenen Gefäßen die Unterkühlung begünstigt, was wohl nur daher kommen kann, daß dann die Gefrierkerne nicht mehr aus dem Luftraum ins Wasser eindringen können, gelang die elektrische Gefrierauslösung in Wassertropfen mit einer Ölschicht schon um -4° C, und zwar auch in verunreinigtem Wasser, wo sie sonst erst bei -10° C möglich war. Das deckt sich mit den Ergebnissen von Dufour[9], der ohne Angabe einer Temperaturgrenze nur berichtet, daß die Eisbildung in seinen in Öl schwebenden Wassertropfen beim Funken immer eintrat und die Erschütterung der Tropfen beim Funken dafür verantwortlich machte. Daß das Wasser durch die Beigabe von Öl reiner wurde, ist nicht anzunehmen. Zudem war der Effekt auch zu erzielen, wenn man Metallpulver auf die Tropfen aufstreute; wieder rückte dadurch die elektrische Eisbildung von -10° C herauf auf -4° C. Diese Erscheinung ist in Kurve 4a, Abb. 1, in der spektralen Verteilung eingetragen. Der Grund dafür muß in einer Änderung des Feldaufbaus liegen; denn jetzt treten auch beim verunreinigten Wasser die langen Gleitfunken auf. Die Struktur der Eisgebilde ist mit der bei reinem Wasser identisch; es können also auch beim Funken nicht einfach durch Oxydation des Öls oder Metalls frische Gefrierkerne gebildet worden sein, denn solche müßten in diesem Temperaturgebiet immer Nadelgebilde und keine Sterne verursachen.

b) Elektrische Eisbildung durch hohe Felder ohne Funken

a) Eiskeimbildung an Spitzen

Um von den Nebenerscheinungen des elektrischen Funkens loszukommen, gleichzeitig aber genügend hohe Feldstärken im Tropfeninnern zu erhalten, wurde die Spitze direkt in den Wassertropfen getaucht. Es kommt dann aber einfach wieder zur Entladung, und zwar als kurzes Büschel in der Oberfläche. Um dies zu verhindern, muß der in der Tropfenoberfläche liegende Querschnitt der Elektrode groß sein. Dazu wurde eine Kugel von 3 mm Durchmesser an einem Metallstäbchen sitzend etwa zur Hälfte in den Tropfen eingetaucht; der eingetauchte Teil trug eine kurze, möglichst feine Spitze. Diese Anordnung war sehr günstig: in mehrfach destilliertem Wasser kam es schon ab -3° C und schon mit Spannungen von 0,5 kV zur Eiskeimbildung. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, wenn man die Spannung nicht lange angelegt ließ, sondern nur eine Kondensatorentladung (1 μF) auf den Tropfen gab[10].

Diese Eisbildung spricht ganz besonders für die dielektrische Polarisation. Bei höheren Spannungen (4 bis 7 kV) und geringerer Unterkühlung (-3 bis -5° C) wird im Augenblick des Einschaltens der Hochspannung ein ganzer Strahl kleiner Eisstemchen

[8] Vgl. die Änderung der Zusammensetzung des Wassers aus einfachen Molekeln und Assoziaten von zwei, vier und acht Molekeln mit der Temperatur nach A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 102 [1949].

[9] L. Dufour, Poggendorf Ann. Physik **114**, 530 [1861].

von der Spitze weg in den Tropfen hineingetrieben; bei niedrigeren Spannungen (1 bis 2 kV) bleiben die Sterne auch an der Spitze (Aufnahme 10) oder es wächst überhaupt nur ein einziger Stern an der Spitze (Aufnahme 11 und 12) so orientiert, daß eine Diagonale (Nebenachse) in Spitzenrichtung verläuft, also in der Richtung größter Feldstärke. Bei stärkerer Unterkühlung ergibt sich das mehr flächenhafte Auswachsen der Eisgebilde von der Spitze aus durch den ganzen Tropfen hindurch.

β) Eisbildung an kleinen Kugeln; die notwendigen Feldstärken

Da bei unserer Versuchsanordnung die erforderliche Reinheit des Wassers noch nicht genau genug gewährleistet war und auch die wegen der Wassertropfen nur klein dimensionierten Felder nicht homogen genug sein dürften, kann die notwendige Feldstärke aus den bisherigen Beobachtungen nur geschätzt werden. Das gilt vor allem beim Funken, bei dem in der Luft eben die Durchbruchsfeldstärke erreicht wird, der im Wasser wirksame Anteil aber undefiniert ist.

Etwas genauere Werte ergaben Versuche mit Metallkugeln von verschiedenem Durchmesser, die sich möglichst weit von der Unterlage entfernt in der Tropfenkuppe befanden. Damit keine Wirkung der Zuleitung zur Kugel störend hereinkommen konnte, wurde diese ganz mit Glas verkleidet. Bei solchen Kugelelektroden (ohne Spitze) verläuft die Eisbildung immer gleichmäßig radial von der Kugel aus nach außen, also wieder in der Richtung der Feldlinien. Zum Teil werden bei zu hoher Spannung auch hier Eissternchen nach außen getrieben.

[10] Nach J. Malsch, Physik. Z. **30**, 837 [1929], wird auch bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten in hohen elektrischen Feldern nur eine Kondensatorentladung benützt, sobald es sich um Flüssigkeiten mit hohen Dielektrizitätskonstanten handelt. Die hohe Spannung ist dann nur während einer sehr kurzen Zeit (10^{-7} bis 10^{-8} Sek.) angelegt; die Flüssigkeiten mit großen Dielektrizitätskonstanten haben im allgemeinen eine so große Leitfähigkeit, daß beim längeren Einschalten einer höheren Spannung Erwärmungen auftreten. Diese sind auch bei unseren Versuchen unerwünscht; vermutlich werden dann auch keine genügenden Feldstärken erreicht.

Die Messungen von Malsch zeigen übrigens, daß zur Erreichung des Sättigungszustandes, bei dem alle Dipole vollkommen gerichtet sind, Feldstärken notwendig wären, die weit über den Durchbruchsfeldstärken liegen. Der Beginn der elektrischen Sättigung ist aber schon bei Feldstärken von etwa 30 kV/cm zu beobachten. (Siehe A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, II, 2. Teil, 2. Aufl., S. 864.)

Elektrode Art	Kugeldurchmesser bzw. Plattenabstand mm	Erstarrungs-Temperatur °C	Angelegte Spannung kV	Feldstärke kV/cm
Pt-Kugel	0,5	−4	1	40
geschmolzen		−6	0,5	20
Pt-Kugel	1	−4	3	60
geschmolzen		−6	1,5	30
Neusilber-Kugel gedreht	2	−7	2	20
Kondensator, Aufn. 15	1,0	−7	2	20
Kondensator, Aufn. 16	1,0	−6	2	20
Kondensator, Aufn. 17	0,8	−6	1,5	19
Kondensator, Aufn. 18	0,7	−7	1,5	22
Kondensator, Aufn. 19	0,7	−7	1,5	22
Kondensator, Aufn. 20	0,7	−8	1,5	22

Tab. 1. Zur Eisbildung benötigte Feldstärken.

In Tab. 1 sind die erforderlichen Mindestfeldstärken zusammengestellt. Außer den Werten für die Kugelelektroden enthält sie noch Ergebnisse aus Versuchen mit Plattenkondensatoren, die in Abs. II, 2c genauer beschrieben sind. Trotz der den Werten anhaftenden Unsicherheiten sieht man doch, daß im Durchschnitt etwa 20 kV/cm bei Unterkühlungen auf −6 bis −7° C benötigt werden; bei −4° C ergeben die beiden vergleichbaren Pt-Kugeln einen Wert von etwa 50 kV/cm. An Spitzen wären die errechenbaren Feldstärken noch höher; sicher werden aber gerade diese hohen Felder nicht erreicht. In Tab. 1 kommt die bei den Versuchen auch sonst zu beobachtende Abhängigkeit der Feldstärke von der Unterkühlung zum Ausdruck. Bei stärkerer Unterkühlung, also geringerer Eigenbewegung der Moleküle, genügen schon schwächere Felder. Bemerkenswert ist, daß nach den Versuchen von Malsch[10] geschlossen werden kann, daß von 30 kV/cm ab eine so große Anzahl von Dipolen im Wasser gleichgerichtet ist, daß schon der Beginn der elektrischen Sättigung zu beobachten ist.

γ) Eisbildung an Elektroden mit Bernsteinhülle

Solange bei den Versuchen die Metallelektroden direkt mit den Wassertropfen in Berührung kommen, sind immer noch Einwände dagegen denkbar, daß die Eiskeimbildung nur durch die dielektrische Polari-

sation verursacht wird. Auch hier können beim Anlegen der Hochspannung noch Metallionen aus der Elektrode austreten. Aber Ionen allein sind nicht wirksam; sie treten auch bei niedrigen Spannungen aus, wo die Versuche jedoch keine Eisbildung ergaben. Auch starke Ionisation der Luft in unmittelbarer Nähe der Tropfen durch ein dicht neben dem Tropfen liegendes radioaktives Präparat blieb ohne Wirkung, was nicht weiter verwundert, denn Ionen ständen ja schon immer genügend aus Ultrastrahlung und radioaktiven Verunreinigungen im Laboratorium und in der Atmosphäre zur Verfügung, und ihre Wirkung wäre längst bemerkt worden.

Die reinsten Verhältnisse hat man, wenn man das Wasser *nicht* mit dem Metall der Elektrode in Berührung kommen läßt, indem man die Metallelektrode mit Bernstein umkleidet, so dick natürlich, daß kein Durchschlag erfolgt. Die Spannung ist dabei zu erhöhen; bei 4 bis 7 kV tritt im Augenblick des Anlegens der Spannung sofort vom Bernstein aus die Eisbildung in der für diesen Temperaturbereich üblichen Struktur ein (Aufnahme 13). Dabei kann es sich nur um dielektrische Polarisation handeln.

δ) Eisbildung durch Funken im Wasser

Die geringste Unterkühlung war notwendig, wenn die Eisbildung durch kleine Funken veranlaßt wurde, die zwischen zwei im Innern des Wassertropfens befindlichen Spitzen mit ganz geringer Entfernung übersprangen. Solche Funken wirkten schon ab -1°C und das auch in leicht verunreinigtem Wasser. In diesem Fall bildet sich das elektrische Feld im Tropfeninnern, die abschirmende Wirkung der Oberfläche fällt weg und man kann mit verhältnismäßig hohen Feldstärken rechnen. Auch diesmal wird eine Unmenge kleiner Eissterne und Plättchen gebildet (Aufnahme 14).

Diese Eisbildung durch Unterwasserfunken ist deshalb besonders wichtig, weil man daraus ersieht, daß der Temperaturbereich des ersten Maximums des Gefrierkernspektrums keineswegs die obere Grenze der Unterkühlungen darstellt, bei denen die elektrische Gefrierauslösung gerade noch möglich ist. Diese liegt, wie bei der Impfung mit frischen Kernen, noch viel näher bei 0°C, und das Maximum bei -4°C kommt erst wieder durch Nebenwirkungen, wie Reinheit des Wassers, Erwärmung durch Funken und Variation gewisser Versuchsbedingungen im größeren Mittel, zustande.

ε) Zusammenstellung der verschiedenen Arten der elektrischen Gefrierauslösung

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die elektrische Eiskeimbildung bei genügend tiefen Temperaturen immer eintritt. Die Wirkungsbereiche der Elektrodenanordnungen liegen etwas verschieden und können durch die entsprechenden Häufigkeits-

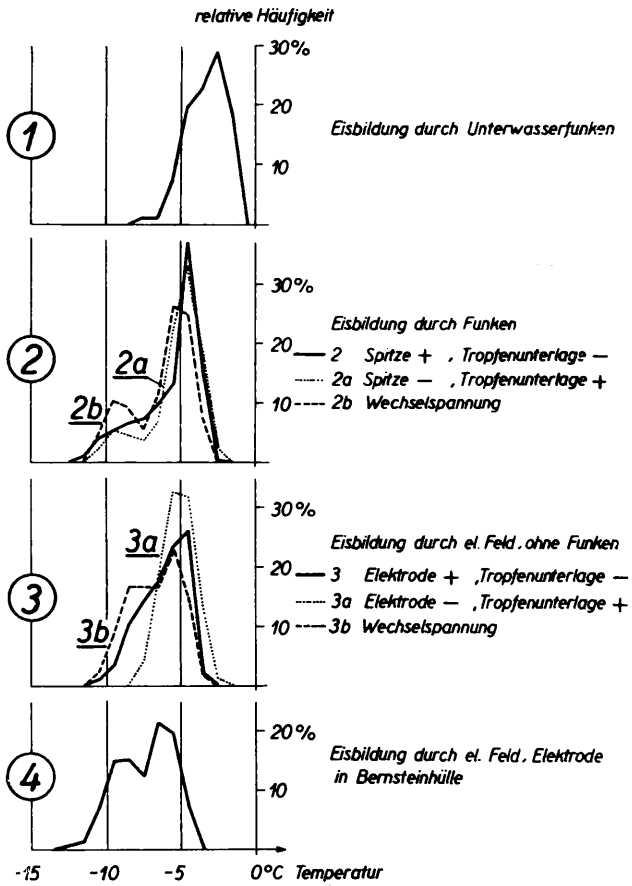


Abb. 2. Elektrische Gefrierauslösung bei verschiedenen Elektrodenanordnungen.

verteilungen der mit ihnen erzielten Gefriertemperaturen (Abb. 2) miteinander verglichen werden.

Die beste Wirkung hat der Unterwasserfunke; er wirkt schon von -1°C ab (Kurve 1); Funken im Luftraum (Kurve 2) über den Tropfen hinweg und Anlegen der Hochspannung an Elektroden im Tropfeninnern (Kurve 3) wirken im Mittel gleich gut. Dabei ist die Elektrode positiv, die Tropfenunterlage negativ und geerdet. Umpolen (Kurve 2a und 3a) gibt keinen merklichen Unterschied. Dasselbe gilt für die Kurven 2b und 3b bei Verwendung von

Wechselspannung. Am schlechtesten ist die Wirkung bei mit Bernstein umhüllten Elektroden (Kurve 4). Die Unterschiede zeigen deutlich den Einfluß der Feldstärke, die beim Unterwasserfunken am höchsten, bei Bernsteinhüllen am schwächsten sein dürfte. Die zu jeder Verteilungskurve führenden Versuchsserien wurden mit einer großen Anzahl immer wieder frisch destillierter Wasserproben ausgeführt, so daß der Reinheitsgrad im Mittel gleich ist. Auch die Variationen der Feldstärke bzw. angelegten Spannung sind für alle Kurven im Mittel etwa dieselben. Die Kurven sind also wirklich miteinander vergleichbar.

c) Die Orientierung der entstehenden Eisgebilde im elektrischen Feld

Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchsanordnungen erwies sich die elektrische Eisbildung von der Polung unabhängig, und die entstehenden Eissternchen und -Kreisscheibchen standen immer mit einer Flächendiagonale in der Richtung der Feldlinien. Es ist aber zu bedenken, daß diese Richtungen mit Ausnahme des Funkens auch durch das größte Temperaturgefälle in den Tropfen ausgezeichnet sind, sobald an der Spitze oder an der Kugel ein Eiskeim entsteht, was zur Folge haben könnte, daß der Keim in diesen Richtungen am schnellsten wachsen und dadurch in manchen Fällen auch eine gewisse Orientierung der Eiskristalle zustandekommen würde. Die Entscheidung war durch die Wahl geeigneter Feldformen zugunsten der dielektrischen Polarisation herbeizuführen.

Bringt man einen kleinen Plattenkondensator in einen Wassertropfen — der Tropfen liegt dabei auf einer Plexiglasplatte in einer ihn fassenden Mulde und die Platten müssen zur Vermeidung von Spitzenwirkung als kleine Klötzchen ausgebildet sein —, so verlaufen die im Augenblick des Anlegens der Spannung entstehenden Eisgebilde immer in ganz bestimmten Richtungen von den Platten weg nach außen (Aufnahme 15), wobei Richtungen von 60° gegen die Kondensatorachse bevorzugt sind. Ohne elektrisches Feld gefriert derselbe Tropfen bei derselben Versuchsanordnung ohne jegliche Orientierung und zu einem dem Zufall überlassenen Zeitpunkt. Besonders interessant ist die Anordnung der Eisteilchen im Innern des Kondensators (Aufnahme 16). An den ebenen Plattenstücken verlaufen die Eisfedern senkrecht von einer Platte zur anderen hinüber und wachsen unter 60° dazu aus; im oberen Teil des Kondensators ist das Wachstum mehr räumlich und die Orientierung nicht so klar. Daß hier eine Hohlelektrode verwendet wurde, hat seinen Grund darin, daß die elektrischen Feldlinien immer senkrecht zur Leiteroberfläche austreten und damit an der konkaven Fläche eine Fokussierung der Eisteilchen erwarten lassen. Dieses radial nach innen gerichtete Ansitzen der ersten Eisteilchen konnte in Aufnahme 17, linke Platte, gerade festgehalten werden. Mitunter kommt es sogar vor, daß sich die Eisnadeln im Krümmungsmittelpunkt der Hohlelektrode überschneiden. Bei geringen Unterkühlungen handelt es sich bei diesen ersten Eisgebilden immer um ganz dünne, runde Eisscheibchen oder -sternchen, die wieder mit ihrer größten Erstreckung (Nebenachse) senkrecht zur Elektrode, also in Richtung der Kraftlinien sitzen. Das kann man in den Aufnahmen 18 und 19 deutlich sehen, wo sie zudem an der engsten Stelle des Kondensators und damit im Gebiet größter Feldstärke entstanden sind. Die hellen Plättchen in Aufnahme 18 haben sich soeben abgelöst und gedreht, so daß sie im reflektierten Licht genau, aber nicht mehr in der ursprünglichen Lage zu sehen sind. Beide Aufnahmen zeigen außerdem ganz deutlich, daß eine sehr große Anzahl von Eiskeimen gleichzeitig entsteht; diese wachsen gar nicht alle aus und das endgültige Durcherstarren der Tropfen geschieht in ganz anderen, durch die Temperaturverhältnisse bedingten Richtungen. Diese Orientierung der Eisteilchen spricht also auch eindeutig für die dielektrische Polarisation.

Ein Einfluß der Polung ist an sich nicht zu erwarten und konnte in unseren Versuchen auch nicht eindeutig erfaßt werden. Zwar hatte die negative Platte meistens den Eisteilchenansatz, und das auch, wenn der Kondensator zur Eliminierung von Feldinhomogenitäten umgepolt wurde. In vielen Fällen traten die Eisteilchen aber auch an der positiven Platte auf. Und Aufnahme 20 gibt einen Fall wieder, wo die radial ansitzenden Eisteilchen auf beiden Platten zugleich vorkommen. Vielleicht entscheiden hier auch kleine Inhomogenitäten des Feldes, die bei der Kleinheit der hier verwendbaren Elektroden schon durch deren Kanten und Unebenheiten verursacht werden können.

III. Schlußfolgerungen

Die beschriebenen Beobachtungsergebnisse lassen zusammen erkennen, daß ein genügend hohes elektrisches Feld die Eiskeimbildung bei entsprechender Unterkühlung immer hervorruft und daß man diese Wirkung der dielektrischen Polarisation des Wassers

im elektrischen Feld zuschreiben kann. Damit ist ein neuer Zusammenhang zwischen Elektrizität und Eisbildung gefunden, welcher in gewissem Sinne den Umkehreffekt zu der schon lange vermuteten elektrischen Tönung der Eisbildung darstellt, die neuerdings von Workman und Reynolds[11] an in Wasser wachsendem Eis nachgewiesen werden konnte.

Der Abtrocknungseffekt der Gefrierkerne und die gute Impfwirkung von trockenen Kernen bei unterkühlten Tropfen können also recht gut durch die Wirkung einer elektrischen Doppelschicht zustande kommen. Im übrigen muß die elektrische Eisbildung überall dort vorkommen, wo genügend hohe Feldstärken zur Verfügung stehen, vor allem also bei Gewittern, wo es dadurch spontan zur Eisbildung und infolge der freiwerdenden Erstarrungswärme zu neuem Auftrieb der aufsteigenden Luftmassen kommen muß. Gefrierkerne sind dazu nicht notwendig.

Vorläufige Untersuchungen an Regenwasser ergaben übrigens, daß das Wasser aus starken Regenfällen im Sinne dieser Arbeit als sehr rein zu bezeichnen ist; die elektrische Eisbildung gelingt dementsprechend bei geringen Unterkühlungen. Wasser aus schwachen Regenfällen oder aus dem Beginn von Regenfällen hatte mehr die Merkmale des verunreinigten Wassers.

Eine neue Wirkung müßte auch beim Lenard-Effekt auftreten. Er besteht bekanntlich darin, daß aus Regentropfen durch einen Luftstrom von stark schwankender Heftigkeit kleine Tröpfchen (10^{-6} cm) mit negativer Ladung aus der Oberflächenschicht nach oben mitgerissen werden, während größere positiv geladene Tropfenreste absinken, wobei das starke Ausziehen der Kraftlinien zu sehr hohen Spannungen, ja vielleicht zur Gewitterelektrizität führen kann. Nach unseren Beobachtungen müßte es dabei zur Eisbildung kommen, sobald es sich um unterkühltes Wasser handelt, das im allgemeinen in der Atmosphäre auch oberhalb der 0°-Isotherme noch vorherrscht[2]. Beim Zerblasen der ursprünglichen Doppelschicht werden neue Doppelschichten gebildet, und die Ausrichtung der Wassermoleküle muß elektrische Eisbildung geben. Vorläufige Untersuchungen, wobei mit einem Luftstrahl aus einer feinen Düse in einen unterkühlten Tropfen geblasen wurde, ergaben die von der elektrischen Eisbildung her bekannte Erscheinung: sofort beim Einblasen entstehen schon bei Temperaturen von —1° C unzählige Sternchen und Eisplättchen (wie in Aufnahme 4) in einem einzigen Wassertropfen. Nach der Coehn schen Regel müssen sich diese Eisteilchen im Wasser wegen der kleineren Dielektrizitätskonstante des Eises negativ gegenüber den Wasserresten und damit in dem zu den neueren Gewitterbeobachtungen passenden Sinn aufladen, falls nicht der bekannte Einfluß von Ionenbeimengungen bei der Polung den Ausschlag gibt. Da bei der Deutung von Eiskeimbildungen, wie im Verlaufe dieser Arbeit mehrfach zum Ausdruck kam, größte Vorsicht geboten ist, müssen hier die Entstehungsbedingungen noch genauer untersucht werden.

[11] E. J. Workman u. S. E. Reynolds, Physic. Rev. **74**, 709 [1948].

Ein optisches Registrierphotometer

Von WALTER KRAMER

Aus dem Klimaphysiologischen Forschungsinstitut. Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Außenstelle Schömberg, Kreis Calw

(Z. Naturforschg. **6 a**, 658—663 [1951]; eingegangen am 18. September 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Bei dem Photometer erfolgt die Darstellung der Registrierkurve auf rein optischem Wege durch astigmatische Abbildung des zu photometrierenden Objektes auf einer hart arbeitenden photographischen Schicht, vor der sich ein Graukeil in geeigneter Lage befindet. Die Registrierkurve wird dann durch die scharfe Grenze zwischen geschwärzter und klarer Fläche der hart arbeitenden photographischen Schicht dargestellt.

Das Photometer besitzt eine Anzahl Eigenschaften, die andere Konstruktionen nicht aufweisen:

1. Es besitzt keinen Bewegungsmechanismus.
2. Es besitzt keinen Spalt, der das Auflösungsvermögen begrenzt und evtl. die Wiedergabe der Schwärzungswerte fälscht.
3. Es benötigt keine zeitlich konstante Lichtquelle.
4. In weitem Umfange sind beliebige Abbildungsmaßstäbe möglich.
5. Der Registrierausschlag liefert direkt die Schwärzung der photometrierten Schicht.
6. Es können größere Schwärzungsunterschiede gemessen werden als bei lichtelektrischen oder thermoelektrischen Photometern.

Ein Photometer, das selbsttätig den Schwärzungsverlauf eines ebenen, durchsichtigen Objektes entlang einer Geraden in Form einer Kurvendarstellung wiedergibt, wird als ein Registrierphotometer bezeichnet. Ein solches Photometer erzielt bei gleicher Genauigkeit eine erhebliche Zeitersparnis gegenüber Instrumenten, die mit punktweiser Photometrierung arbeiten.

Das neue Photometer besitzt keinen Bewegungsmechanismus und erzeugt die Registrierkurve auf rein optischem Wege in fast beliebig wählbarem Maßstab durch astigmatische Abbildung des zu photometrierenden Teiles eines Negatives auf einer hart arbeitenden photographischen Schicht, vor der ein Graukeil liegt, dessen Schwärzungsanstieg in Richtung einer Brennlinie der astigmatischen Abbildung liegt. In der Richtung der Graukeilkante wird der Schwärzungsverlauf des zu photometrierenden Negativs in der Ebene der photographischen Schicht stigmatisch abgebildet. Nach Entwicklung ergibt sich die Registrierkurve durch den Verlauf der scharfen Grenze zwischen geschwärzter und klarer Fläche.

Die astigmatische Abbildung

Der Teil des zu photometrierenden Objektes, z. B. eines photographischen Negatives, dessen Schwärzungen registriert werden sollen, wird durch eine rechteckige Spaltöffnung bestimmt. Die Länge des Spaltes S sei a, seine Breite b. Das zu photometrierende Negativ wird nun so auf den Spalt gelegt, daß die Änderung seiner Schwärzung parallel zu a liegt, daß dagegen parallel zu b jede Schwärzung konstanten Wert zeigt. Bei Aufnahmen von Linienspektren müssen die Spektrallinien parallel zu b liegen.

Als einfachster Fall der Abbildung sei nun derjenige durch eine positive Zylinderlinse betrachtet (Abb. 1). Die Abbildung ist in zwei zueinander senkrechte Hauptschnitte zerlegt, die sich in der Hauptachse schneiden. Der erste Hauptschnitt liegt parallel zu a, der zweite Hauptschnitt parallel zu b. Im ersten Hauptschnitt findet eine punktförmige Abbildung des Objektes O in der Ebene A (Abb. 1 a), im zweiten Hauptschnitt dagegen keine Abbildung statt (Abb. 1 b). In der zur Hauptachse senkrechten Ebene A wird der Schwärzungsverlauf als Schwärzungsgebirge so abgebildet, daß seine Täler und Höhenrücken alle parallel verlaufen sowie parallel zu b und zum zweiten Hauptschnitt liegen.

Wird direkt vor der Ebene A ein Graukeil K angebracht, dessen scharfe Kante parallel zum ersten Hauptschnitt liegt, so erscheint in der Ebene A die Schwärzungskurve des Objektes O als Grenze zwischen dem hellen und dunklen Teil der Fläche A dann, wenn ein Schwellenwert der Erregung wie bei der photographischen Platte oder dem Auge besteht.

Da nun korrigierte Objektive für astigmatische Abbildung nicht gebaut werden, kombiniert man sphärische, gut korrigierte Systeme mit einfachen, leicht erhältlichen positiven oder negativen Zylinderlinsen. Man kann so die guten Abbildungseigenschaften normaler photographischer Objektive, mikrophotographischer Objektive und der

Mikroskope voll ausnützen und erreicht durch den Zusatz von einer oder mehreren Zylinderlinsen eine astigmatische Abbildung (Abb. 2a und b). Bei Anordnung zweier positiver oder negativer Zylinderlinsen symmetrisch zur Mittelblende eines guten photographischen oder mikrophotographischen Objektives wird voll ausreichende Verzeichnungsfreiheit der astigmatischen Abbildung erzielt, die man durch Abbildung eines Strichgitters in die Ebene A ohne den Keil K nachprüfen kann.

Prinzipiell können alle Abbildungsmaßstäbe, die mit optischen Hilfsmitteln erreichbar sind, angewandt werden.

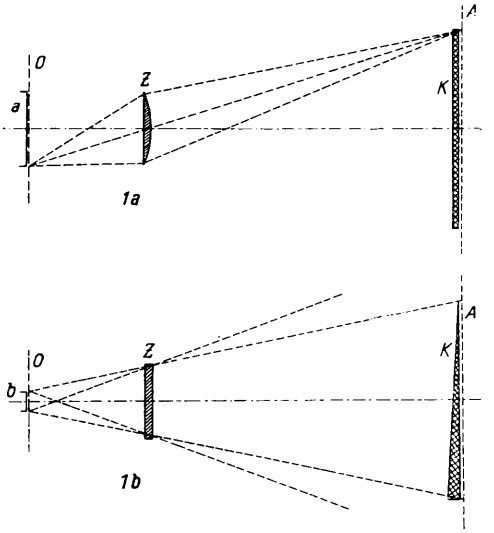


Abb. 1. Astigmatische Abbildung durch eine Zylinderlinse allein. 1a erster Hauptschnitt. 1b zweiter Hauptschnitt. a = Spalthöhe, b = Spaltbreite, O = auf den Spalt aufgelegtes zu photometrierendes Objekt, Z = Zylinderlinse, K = Graukeil, A = hart arbeitende photographische Schicht.

Das Auflösungsvermögen für das Schärfendetail des zu photometrierenden Negatives wird nur durch die sphärischen Abbildungsmittel im ersten Hauptschnitt bestimmt; die Zylinderlinsen spielen in erster Näherung keine Rolle.

Der Graukeil

Die verwendeten Graukeile sind solche, die von Planflächen begrenzt sind, sie dürfen das Licht nicht zerstreuen, daher besteht ihre absorbierende Schicht aus Gelatine, die mit einer neutralgrauen Mischung lichtechter Anilinfarben angefärbt ist und aus der die Keile nach dem Verfahren von Goldberg[1] hergestellt wurden. Träger der keilförmigen Gelatineschicht ist eine plane Glasplatte, die, um das Verziehen der Schicht zu vermeiden, beim Format 9×12 cm 4—5 mm, beim Format 13×18 cm 7—8 mm dick ist. Als Deckplatte dient eine aufgekittete Glasplatte von 0,3—0,5 mm Dicke, die der photographischen Schicht in der Ebene A anliegt.

[1] E. Goldberg, Der Aufbau des photogr. Bildes. 2. Aufl. Halle 1925.

Bei einem linearen Graukeil gilt, wenn I_0 die einfallende, I_x die hindurchgehende Intensität des Lichts, $\varkappa$ die Keilkonstante und x in cm auf der Keilfläche senkrecht zur Keilkante und von der Keilkante aus gemessen wird

$$I_x = I_0\, 10^{-\varkappa x} = I_0\, 10^{-S},$$

worin S die Schwärzung und daher

$$S = \log \frac{I_0}{I_x} = \varkappa x \quad \text{ist.}$$

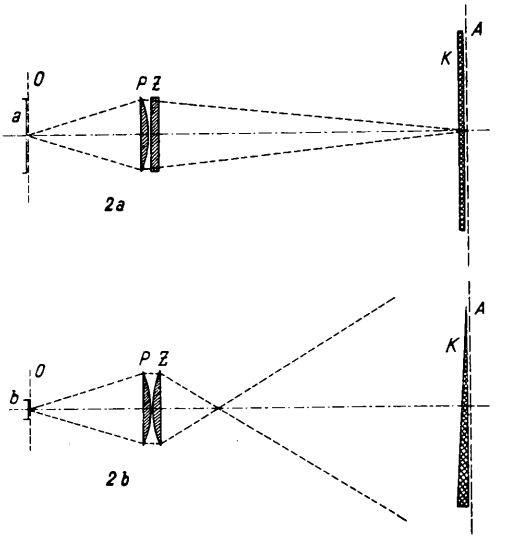


Abb. 2. Astigmatische Abbildung durch die Kombination einer sphärischen Linse mit einer Zylinderlinse. P = sphärische Linse, sonstige Bezeichnungen wie bei Abb. 1.

Es wurden Keile mit Keilkonstanten $\varkappa$ von etwa 0,3 bis 0,7 verwendet. Ihre Eichung erfolgt in der Apparatur selbst mit der verwendeten Lichtquelle und dem hart arbeitenden Negativmaterial und gilt nur für diese. Dazu wird bei konstanter Belichtungszeit das Licht durch Einführen nicht streuender mit Rhodium belegter Glasplatten bekannter Schwärzung geschwächt. Durch streifenweise Belichtung und Verschieben eines Spaltes von etwa 1 cm Breite vor dem Graukeil in Richtung der Keilkante erhält man durch eine Aufnahme die Keilkonstante $\varkappa$.

Zwei gegeneinander drehbare Graukeile gleicher Keilkonstante, wobei jeder um den gleichen Winkel gegen den zweiten Hauptschnitt verdreht ist, können eine Anzahl Graukeile verschiedener Keilkonstante ersetzen.

Auch kann der Graukeil K zwischen der Ebene A und den astigmatisch abbildenden Linsen im divergenten Strahlengang verschoben werden, wodurch seine Keilkonstante sich erniedrigt.

Das photographische Aufnahmematerial

Für die Registrieraufnahme wird eine möglichst hart arbeitende photographische Emulsion benötigt.

Der Übergang von dem unbelichteten zum belichteten

Teil auf dieser Aufnahme soll möglichst schroff sein, denn durch ihn wird die Grenze zwischen geschwärzter und klarer Fläche bezeichnet, die den Schwärzungsverlauf der zu photometrierenden Schicht darstellt.

Kennzeichnend für eine photographische Emulsion ist außer ihrer Empfindlichkeit (Schwellenwert) ihre charakteristische Schwärzungskurve und der Kontrastfaktor γ, der die Steilheit des geradlinigen Teiles der Schwärzungskurve angibt. Geeignet sind Platten oder Filme mit großem Kontrastfaktor. Auch sollen sie lichthoffrei sein, um das Schärfendetail im ersten Hauptschnitt einwandfrei wiederzugeben. Die Farbempfindlichkeit der Emulsionen spielt ebenfalls eine Rolle: für photographische und mikrophotographische Objektive sowie Mikroskope mit Apochromaten können blauempfindliche Emulsionen, für mikroskopische Abbildung mit Achromaten muß eine gelbempfindliche Emulsion bei Hinzunahme eines entsprechenden Filters verwendet werden.

Der registrierte Schwärzungsverlauf ist im übrigen vollkommen unabhängig von den Eigenschaften der Aufnahmeemulsion.

Zur Verwendung kam folgendes Material: Gevaert Litholine Ortho Film Anti-Halo, Agfa Kontrastplatten lichthoffrei, Agfa Lupex Papier Ultrahart.

Die Aufnahme einer Registrierkurve in A liefert klare Schwärzungszacken auf geschwärztem Untergrund, wenn bei der Betrachtung größere Schwärzungen des zu photometrierenden Negatives O in der Ordinatenrichtung nach oben liegen. Durch Kopieren der erhaltenen Aufnahmen auf Papier erhält man schwarze Schwärzungszacken auf weißem Untergrund, die angenehmer zu betrachten und auszuwerten sind.

Die Lichtquellen

An die Ausleuchtung des Spaltes S, der den zu photometrierenden Ausschnitt eines Negativs begrenzt, werden hohe Anforderungen gestellt. Für die Lichtquellen werden daher hohe Flächenhelligkeit und eine größere Ausdehnung der leuchtenden Fläche im ersten Hauptschnitt gefordert.

Benützt wurden Kino-Projektionslampen 50 V, 250 W; Wolframbogenlampen 4 A, 55 V; und Quecksilberhochdrucklampen HQS 504, 120 W, alle von Osram. Diese Lampen gestatten, Belichtungszeiten von einigen Sek. bis etwa 3 Min. zu erhalten.

An die Konstanz der Lichtquellen werden keine Anforderungen gestellt. Geringe Netzspannungsänderungen spielen keine Rolle, sie bewirken nur Belichtungszeitänderungen.

Die Beleuchtung des Spaltes

Der Spalt S, dessen Aufgabe die Begrenzung des zu photometrierenden Teiles eines Negatives ist, muß sehr gleichmäßig ausgeleuchtet werden. Die Spaltlänge a ist am kürzesten bei mikroskopischer Abbildung und am längsten bei einem Abbildungsverhältnis 1 : 1. Die Hilfsmittel für die Ausleuchtung müssen daher dem Abbildungsmaßstab angepaßt werden.

Die prinzipielle Einrichtung zur gleichmäßigen Ausleuchtung des Spaltes zeigen die Abb. 3a und b. Im ersten Hauptschnitt (Abb. 3a) wird die Lichtquelle L durch den Kondensor C_1 im Unendlichen abgebildet. Die unendlich ferne Lichtquelle wird weiter durch die Kondensorlinse C_2 in der Öffnung des Projektionsobjektivs P abgebildet. Die nahe bei C_1 stehende Zylinderlinse Z_1 ist wirkungslos. Bei Abbildungsverhältnissen 1 : 1 bis 2 : 1 des Objektes O durch das Objektiv P hat der Spalt seine größte Länge, es ist dann notwendig, zwischen die Linsen Z_1 und C_2 eine weitere Zylinderlinse (Kollektorlinse) einzuschalten, die im ersten Hauptschnitt die Öffnung von Z_1 in der Öffnung von C_2 abbildet. Sie ist im zweiten Hauptschnitt ohne Wirkung.

Im zweiten Hauptschnitt bildet die Zylinderlinse Z_1 die unendlich ferne Lichtquelle in der Spaltebene ab. Die Ausdehnung der beleuchteten Fläche in der Ebene A wird

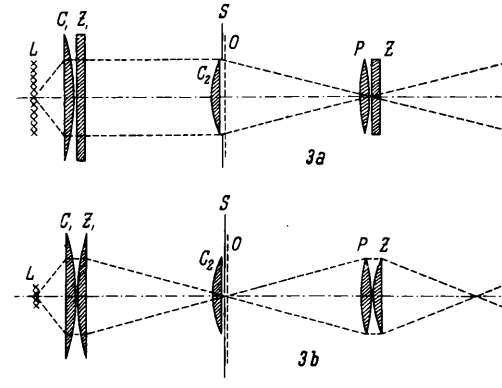


Abb. 3. Astigmatischer Beleuchtungsstrahlengang. L = Lichtquelle, C_1 und C_2 = sphärische Kondensorlinsen, Z_1 und Z = Zylinderlinsen, S = Spalt, sonstige Bezeichnungen wie bei Abb. 1.

hier durch das Öffnungsverhältnis (die Apertur) der Zylinderlinse Z_1 und des projizierenden Objektives P bestimmt.

Bei mikroskopischer Abbildung kann im allgemeinen die geringe Spaltlänge durch die normalen Beleuchtungsmittel: die Kondensorlinse der Lichtquelle und den Abbeschen Mikroskopkondensor unter Zusatz einer Zylinderlinse vor demselben genügend gut ausgeleuchtet werden. Die normale Abbildung durch das Mikroskop in der Ebene A wird durch eine Zylinderlinse ergänzt. Diese ist im ersten Hauptschnitt wirkungslos, im zweiten Hauptschnitt bildet sie, wenn sie positive Brechkraft besitzt, die Austrittspupille des Mikroskopes zwischen sich und der Fläche A und weit vor ihr etwa im Verhältnis 1 : 1 ab und erzeugt so ein astigmatisches Bild ausreichender Größe des Objektes O in der Ebene A.

Zur objektiven Prüfung der gleichmäßigen Spaltbeleuchtung kann der freie Spalt (ohne ein aufgelegtes Negativ O) in der Ebene A aufgenommen werden, die Aufnahme ergibt dann eine gerade Linie parallel zum zweiten Hauptschnitt als Grenze zwischen klarer und geschwärzter Fläche.

An die Qualität der Beleuchtungslinsen, vor allem der sphärischen, werden größere Anforderungen gestellt. Die Linsen C_1 und C_2 sollen sphärisch und möglichst auch chromatisch korrigiert sein. Verwendet wurden gute

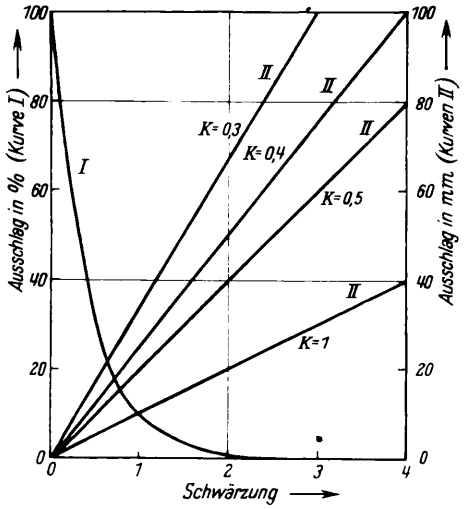


Abb. 4. Ausschlag der Registrierphotometer in Funktion der Schwärzung des zu photometrierenden Negatives. Kurve I = lichtelektrische und thermoelektrische Photometer, maximaler Ausschlag = 100%. Kurven II = optisches Photometer, Parameter = Graukeilkonstante $\varkappa$.

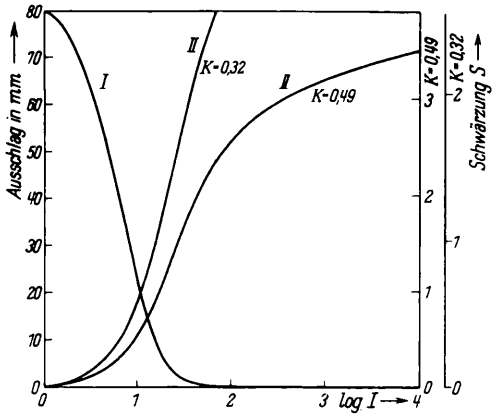


Abb. 5. Ausschlag der Registrierphotometer in Funktion von $\log I$, der Intensität des Lichtes, das die Schwärzung des zu photometrierenden Negatives bewirkte. Kurve I = lichtelektrisches Photometer. Kurven II = optisches Photometer. Die Schwärzungsskalen auf der rechten Seite der Abbildung gelten nur für die Kurven II.

schlierenfreie asphärische Linsen, sphärisch und chromatisch korrigierte Linsen und Linsenfolgen (Kondensoren, Mikroskopkondensoren, Fernrohrachromate); es konnten leider nur einfache, nicht korrigierte Zylinderlinsen verwendet werden. Durchmesser und Brennweiten der Linsen müssen die Bedingungen erfüllen, die durch die gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes S und seiner Abbildung durch P gegeben sind.

Die oben beschriebene Art der gleichmäßigen Ausleuchtung eines Spaltes durch eine Lichtquelle findet sich merkwürdigerweise nirgends in der Literatur. Sie ist nicht nur für Photometer, sondern auch für die Spalte von Spektrographen, Ultramikroskopen usw. von Bedeutung.

Das ganze Photometer wurde auf einer optischen Bank aufgebaut. Die Einzelteile sind auf Reitern verschiebbar und justierbar angebracht.

Die Wiedergabe der Registrierkurve

Auf der Registrierkurve, die durch die Grenze zwischen geschwärzter und klarer Fläche der photographischen Aufnahme in der Ebene A dargestellt wird, hat die Intensität des durch den Graukeil fallenden Lichtes den Schwellenwert der Photoemulsionen erreicht. Der Schwel-

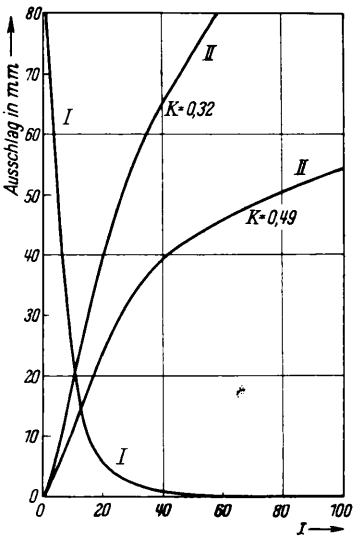


Abb. 6. Ausschlag der Photometer in Funktion von I. Bezeichnungen wie bei Abb. 5.

lenwert der Emulsion ist konstant entlang der Registrierkurve. Für jeden Punkt der Kurve gilt dann, daß die Summe der Schwärzungen des Negativs O und des Keiles konstant und gerade so groß ist, daß die primäre Intensität, die auf eine Linie der Spaltfläche parallel zum zweiten Hauptschnitt fällt, auf die Intensität des Schwellenwertes geschwächt wird.

Bei den Graukeilen ist die Schwärzung eine lineare Funktion des Abstandes von der Keilkante. Daher ist der Zusammenhang zwischen der Schwärzung des Negatives O und der auf der Aufnahme der Registrierkurve gemessenen Schwärzung ebenfalls ein linearer. Der „Ausschlag" des Registrierphotometers für eine bestimmte Schwärzung hängt daher nur von der Keilkonstante des verwendeten Graukeiles ab, er ist um so größer, je kleiner die Keilkonstante ist.

Vergleich mit anderen Registrierphotometern

Der Vergleich wird nur mit Photometern vom Typ des lichtelektrischen (P. P. Koch) und des thermoelektrischen (W. H. J. Moll) durchgeführt. Beiden

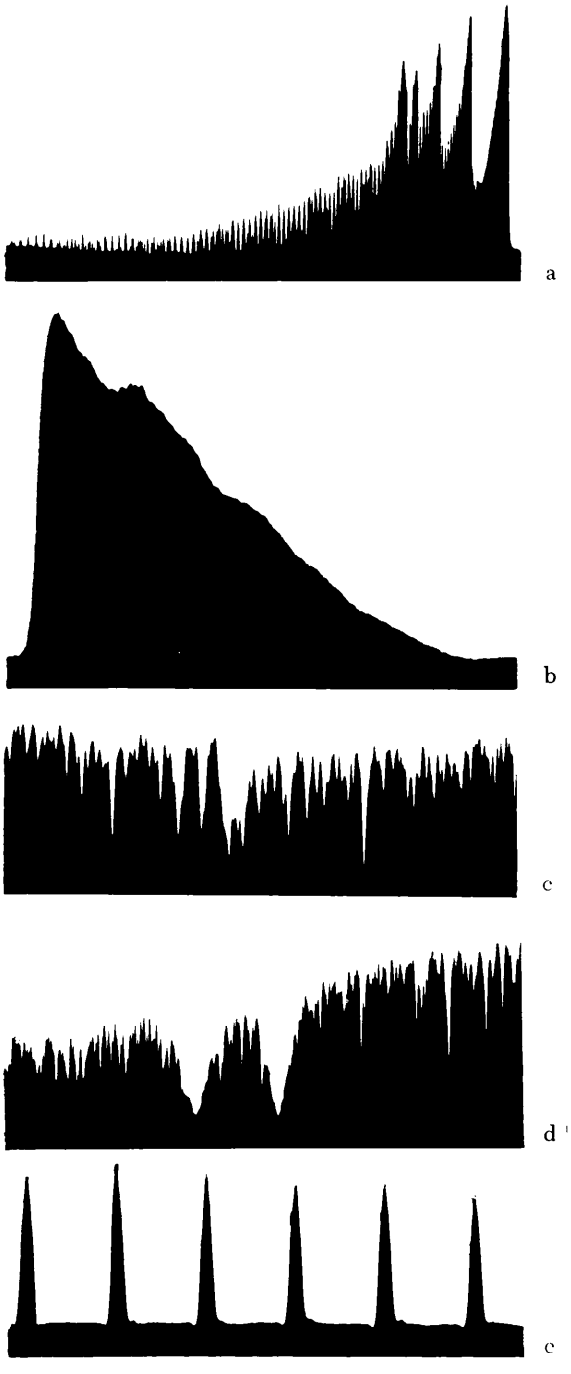


Abb. 7. Registrierbilder des optischen Photometers. Positive. a) Cyanbanden des Kohlefunkens. Vergr. 2-fach. b) Spektrum einer Normalglühlampe mit einer Farbtemperatur von 2360° K mit Filter nach Davis und Gibson auf Agfa Spektral Total Rapid. Vergr. 8,6-fach. c) Spektrum des Himmelslichtes um die Linie G. Vergr. 28-fach. d) Spektrum des Himmelslichtes um die Linien H und K. Vergr. 2,8-fach. e) Objektmikrometer von Zeiß $^1/_{100}$ mm. Vergr. 1190-fach.

Typen ist gemeinsam, daß sie die Intensitäten I_x des durch die zu registrierende Schicht gehenden Lichtes messen. Die auf diese Schicht fallende Primärintensität sei I_0. Dann ist

$$I_0/I_x = 10^S$$

und da $I_0 = c_1$ während der Registrierung ist, ergibt sich

$$I_x = c_1/10^S.$$

Besteht zwischen der Intensität I_x und dem Ausschlag des Elektrometers bzw. Galvanometers ein linearer Zusammenhang, so ist der Ausschlag

$$x = c_2 I_x = c_3/10^S.$$

Für das neue Photometer wurde oben für den „Ausschlag" gefunden:

$$x = \frac{S}{\varkappa} = \frac{1}{\varkappa} \log \frac{I_0}{I_x}.$$

Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Schwärzung der zu photometrierenden Schicht und dem Ausschlag der Registrierphotometer. Kurve I gilt für lichtelektrische und thermoelektrische Photometer, die Kurven II für das neue optische Photometer; als Parameter der Kurven II dient die Keilkonstante.

Da die Schwärzungen zu registrierender Negative nur dazu dienen, um die Intensität des die Schwärzung erzeugenden Lichtes zu bestimmen, so interessiert auch der Zusammenhang zwischen dem Ausschlag eines Photometers und der Intensität I des Lichtes, das die Schwärzung des zu registrierenden Negatives bewirkte. Dies ist jedoch nur möglich bei Kenntnis der charakteristischen Schwärzungskurven der verwendeten Emulsionen.

So wurden z. B. Schwärzungsmarken auf eine für spektralanalytische Zwecke viel verwandte Emulsion der Agfa, „Spektral Total Rapid", mit Hilfe eines Stufenkondensors nach Miller[2] mit der Linie 3776 Å aufgenommen. Der Stufenkondensor besaß 8 Stufen mit einem Intensitätsumfang von 1 : 131,6. Bei einem Teil der Aufnahmen wurde bei gleicher Belichtungszeit die Gesamtintensität der Lichtquelle mit einer durchlässigen Rh-Schicht im Verhältnis 1 : 92,0 geschwächt. So wurden 16 Schwärzungsmarken 2×3 mm erhalten, deren erzeugende Intensitäten im Verhältnis 1 : 12100 standen.

Es wurden Registrierungen mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer und dem neuen Photometer mit Keilen der Konstanten 0,49 und 0,32 vor-

[2] Oran E. Miller, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **31**, 131 [1932—1933].

genommen. In Abb. 5 und 6 zeigen je drei Kurven die „Ausschläge" der Photometer in Funktion von $\log I$ und von I.

Bei dem lichtelektrischen Photometer (Kurve I) konnte nur bis $\log I = 1{,}85$ gemessen werden. Bei dem neuen Photometer (Kurven II) stellt der Ausschlag in Funktion von $\log I$ direkt die charakteristische Schwärzungskurve dar. Für die Kurven II sind auf der rechten Seite der Abb. 5 die zugehörigen Schwärzungen aufgetragen. Die aus den Ausschlägen des lichtelektrischen Photometers errechneten Schwärzungen können mit denen des neuen Photometers nicht verglichen werden, sie differieren etwas wegen des Callier-Effektes.

Die Wiedergabe der Körnigkeit der zu photometrierenden Schicht ist bei beiden Photometern ungefähr gleich, die Körnigkeit ist bei dem neuen Photometer u. a. umgekehrt proportional der Spaltbreite b.

In Abb. 7 a—e sind Registrierkurven wiedergegeben. Es sind Papierabzüge von den Negativen, die in der Ebene A aufgenommen wurden.

Impuls bei der Vernichtung langsamer Positronen in verschiedenen festen Stoffen

Von H. MAIER-LEIBNITZ

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 663—667 [1951]; eingegangen am 18. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Aus Koinzidenzhäufigkeitsmessungen an Vernichtungsquanten in einer bestimmten Geometrie läßt sich das mittlere Quadrat des Schwerpunktimpulses von Positron plus Elektron im Augenblick der Vernichtung für verschiedene Substanzen angeben. Solche Messungen wurden für Al, Cu, Ag, Sn, Ta, W, Au, Pb, Bi ausgeführt. Es zeigen sich starke Unterschiede von Element zu Element, die qualitative Aussagen über äußere Elektronenschalen im Gitter gestatten.

Die Vernichtung der Positronen hat in der letzten Zeit an Interesse für die Physik des festen Körpers gewonnen. Die Positronen verlieren nämlich ihre große Anfangsenergie in einer Zeit, die kurz ist gegenüber der Zeit (etwa 10^{-9} sec), die bis zur Vernichtung mit einem Elektron verstreicht. Die Positronen werden daher etwa thermische Energien erreichen und sich wegen der Coulombschen Abstoßung durch die Atomkerne nur mit lose gebundenen Elektronen im Gitter vereinigen. Dabei liefert einerseits die Lebensdauer der Positronen, die in einigen Fällen neuerdings gemessen worden ist[1], ein Maß für die Dichte dieser Elektronen im Raum zwischen den Atomen des Gitters; andererseits überträgt sich der Impuls des Schwerpunkts von Positron plus Elektron, der zum größten Teil vom Elektron herrührt, auf die ausgesandten Vernichtungsquanten. Dies führt dazu, daß der Winkel zwischen den Vernichtungsquanten im Mittel um einige Zehntel Grad von 180° abweicht[2, 3, 4] und äußert sich auch in einer schwachen spektralen Verbreiterung der Vernichtungsstrahlung von 511 keV[5].

Die vorliegende Untersuchung, die unabhängig von den zitierten Arbeiten begonnen wurde, beschäftigt sich mit der Häufigkeit von Koinzidenzen, also gleichzeitigen durch die beiden Vernichtungsquanten verursachten Zählrohrausschlägen. Es zeigt sich, daß in einer gewissen Geometrie die Häufigkeit dieser Koinzidenzen nicht nur von der Zahl der vernichteten Positronen, sondern auch von dem Material abhängt, in dem die Vernichtung erfolgt. Diese Abhängigkeit rührt, wie Hilfsversuche ergeben, nur von der Abweichung des Winkels zwischen den Vernichtungsquanten von 180° her. Man kann also die Koinzidenzhäufigkeit als ein relatives Maß für den mittleren Impuls des

[1] D. C. Moore, Bull. Amer. physic. Soc. **26**, 49 [1951]; W. E. Millett, Bull. Amer. physic. Soc. **26**, 49 [1951].

[2] N. A. Vlasov u. B. S. Dzelepov, Dokl. Acad. Nauk. UdSSR **70**, 207 [1950].

[3] S. de Benedetti, C. E. Cowan, W. R. Conneker u. H. Primakoff, Physic. Rev. **77**, 205 [1950].

[4] P. E. Argyle u. J. B. Warren, Canad. J. Physics **29**, 32 [1951].

[5] J. W. M. DuMond, D. A. Lind u. B. B. Watson, Physic. Rev. **75**, 1226 [1949].

genommen. In Abb. 5 und 6 zeigen je drei Kurven die „Ausschläge" der Photometer in Funktion von $\log I$ und von I.

Bei dem lichtelektrischen Photometer (Kurve I) konnte nur bis $\log I = 1{,}85$ gemessen werden. Bei dem neuen Photometer (Kurven II) stellt der Ausschlag in Funktion von $\log I$ direkt die charakteristische Schwärzungskurve dar. Für die Kurven II sind auf der rechten Seite der Abb. 5 die zugehörigen Schwärzungen aufgetragen. Die aus den Ausschlägen des lichtelektrischen Photometers errechneten Schwärzungen können mit denen des neuen Photometers nicht verglichen werden, sie differieren etwas wegen des Callier-Effektes.

Die Wiedergabe der Körnigkeit der zu photometrierenden Schicht ist bei beiden Photometern ungefähr gleich, die Körnigkeit ist bei dem neuen Photometer u. a. umgekehrt proportional der Spaltbreite b.

In Abb. 7 a—e sind Registrierkurven wiedergegeben. Es sind Papierabzüge von den Negativen, die in der Ebene A aufgenommen wurden.

Impuls bei der Vernichtung langsamer Positronen in verschiedenen festen Stoffen

Von H. MAIER-LEIBNITZ

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **6 a**, 663—667 [1951]; eingegangen am 18. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Aus Koinzidenzhäufigkeitsmessungen an Vernichtungsquanten in einer bestimmten Geometrie läßt sich das mittlere Quadrat des Schwerpunktimpulses von Positron plus Elektron im Augenblick der Vernichtung für verschiedene Substanzen angeben. Solche Messungen wurden für Al, Cu, Ag, Sn, Ta, W, Au, Pb, Bi ausgeführt. Es zeigen sich starke Unterschiede von Element zu Element, die qualitative Aussagen über äußere Elektronenschalen im Gitter gestatten.

Die Vernichtung der Positronen hat in der letzten Zeit an Interesse für die Physik des festen Körpers gewonnen. Die Positronen verlieren nämlich ihre große Anfangsenergie in einer Zeit, die kurz ist gegenüber der Zeit (etwa 10^{-9} sec), die bis zur Vernichtung mit einem Elektron verstreicht. Die Positronen werden daher etwa thermische Energien erreichen und sich wegen der Coulombschen Abstoßung durch die Atomkerne nur mit lose gebundenen Elektronen im Gitter vereinigen. Dabei liefert einerseits die Lebensdauer der Positronen, die in einigen Fällen neuerdings gemessen worden ist[1], ein Maß für die Dichte dieser Elektronen im Raum zwischen den Atomen des Gitters; andererseits überträgt sich der Impuls des Schwerpunkts von Positron plus Elektron, der zum größten Teil vom Elektron herrührt, auf die ausgesandten Vernichtungsquanten. Dies führt dazu, daß der Winkel zwischen den Vernichtungsquanten im Mittel um einige Zehntel Grad von 180° abweicht[2, 3, 4] und äußert sich auch in einer schwachen spektralen Verbreiterung der Vernichtungsstrahlung von 511 keV[5].

Die vorliegende Untersuchung, die unabhängig von den zitierten Arbeiten begonnen wurde, beschäftigt sich mit der Häufigkeit von Koinzidenzen, also gleichzeitigen durch die beiden Vernichtungsquanten verursachten Zählrohrausschlägen. Es zeigt sich, daß in einer gewissen Geometrie die Häufigkeit dieser Koinzidenzen nicht nur von der Zahl der vernichteten Positronen, sondern auch von dem Material abhängt, in dem die Vernichtung erfolgt. Diese Abhängigkeit rührt, wie Hilfsversuche ergeben, nur von der Abweichung des Winkels zwischen den Vernichtungsquanten von 180° her. Man kann also die Koinzidenzhäufigkeit als ein relatives Maß für den mittleren Impuls des

[1] D. C. Moore, Bull. Amer. physic. Soc. **26**, 49 [1951]; W. E. Millett, Bull. Amer. physic. Soc. **26**, 49 [1951].

[2] N. A. Vlasov u. B. S. Dzelepov, Dokl. Acad. Nauk. UdSSR **70**, 207 [1950].

[3] S. de Benedetti, C. E. Cowan, W. R. Conneker u. H. Primakoff, Physic. Rev. **77**, 205 [1950].

[4] P. E. Argyle u. J. B. Warren, Canad. J. Physics **29**, 32 [1951].

[5] J. W. M. DuMond, D. A. Lind u. B. B. Watson, Physic. Rev. **75**, 1226 [1949].

Schwerpunktes von Positron plus Elektron im Augenblick der Vernichtung betrachten. So ergeben sich vergleichende Aussagen über die Impulse äußerer Elektronen in verschiedenen Substanzen. Die Ergebnisse lassen sich nur erklären, wenn man die Beteiligung anderer Elektronen als derer des höchsten Bandes bei der Vernichtung annimmt.

Anordnung; Messung an Al und Pb

Die Positronenquelle war etwa 0,05 mC Na^{22}, das durch Bestrahlung von Mg mit Deuteronen am Heidelberger Zyklotron gewonnen und nach Zusatz von 0,2 mg inaktivem Na chemisch abgetrennt wurde[6]. Die Na-Fraktion wurde auf einer 0,6 mg/cm² dicken Glimmerfolie eingetrocknet und bedeckte eine Fläche von 1,5 cm². Die Glimmerfolie wurde auf einem Rahmen so montiert, daß

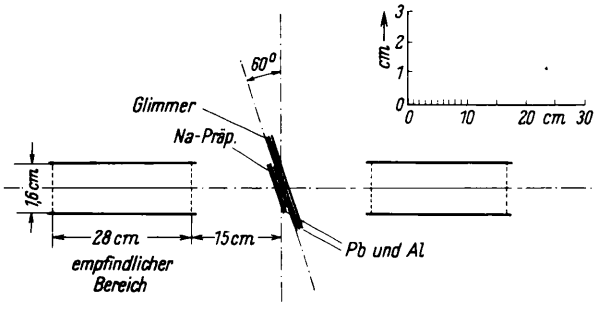


Abb. 1. Versuchsanordnung. Der Maßstab ist in der senkrechten Richtung 5-mal größer als in der waagerechten.

ihre beiden Seiten mit Folien in weniger als 1 mm Abstand abgedeckt werden konnten, so daß bis auf den geringen im Präparat und im Glimmer gebremsten Anteil alle Positronen in diesen Folien absorbiert wurden. Der Teil der Folien, der sich in der unmittelbaren Umgebung des Präparats befand, war somit die Quelle der Vernichtungsstrahlung.

Dieses Präparat wurde nun in der in Abb. 1 gezeigten Anordnung zwischen zwei γ-Zählrohre gestellt. Mit Hilfe eines Koinzidenzverstärkers wurde die Häufigkeit gleichzeitiger Ausschläge in den beiden Zählrohren bestimmt. Es wurde jeweils die Koinzidenzhäufigkeit für zwei Bremssubstanzen verglichen. Um Fehler durch Absorption der Vernichtungs-γ-Strahlen zu vermeiden, wurden immer beide Materialien zusammen in den Strahlengang gebracht und jeweils die eine oder die andere Seite dem Präparat zugekehrt.

Zunächst wurden Pb und Al verglichen. Es ergab sich ein Häufigkeitsverhältnis Pb zu Al von 0,955 ± 0,004. Die Einzelausschlagszahlen wurden ebenfalls sehr genau verglichen. Sie waren innerhalb des Meßfehlers von 0,3% gleich. Da die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Bleizählrohrs pro γ-Quant bei 500 keV kaum von der Energie abhängt[7], bedeutet das, daß in Pb und Al gleichviel Vernichtungsquanten entstehen. Mit einem Aluminiumzählrohr ergab sich ebenfalls Gleichheit der Einzelausschlagshäufigkeiten auf 0,2%. Da die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Aluminiumzählrohrs mehr als proportional der γ-Energie anwächst, bedeutet das, daß auch die mittlere Energie der Vernichtungsstrahlung in Pb und Al bis auf 0,2% gleich ist.

Eine Änderung der Zahl oder der Energie der Vernichtungsquanten tritt bei der Vernichtung schneller Positronen auf. Bei der Zweiquantenvernichtung eines schnellen Positrons sind die Quanten im Mittel um die halbe Positronenenergie energiereicher als im Normalfall. Allerdings werden nur wenige Positronen vernichtet, ehe sie verlangsamt sind; nach Rechnungen von Bethe[8] ergibt sich für unsere Positronenquelle etwa 1% für Al und 1,3% für Pb. Ähnlich selten ist der zweite Prozeß, der die Zahl der Quanten verringert: Im starken Coulomb-Feld eines Kerns kann ein Positron sich etwa mit einem K-Elektron des Atoms so vereinigen, daß nur ein γ-Quant ausgesandt wird. Man erwartet, wieder nach Bethe, bei Pb für solche Ereignisse eine Häufigkeit von nur 0,1% aller Fälle. Auch der neuerdings experimentell nachgewiesene Prozeß der Dreiquantenvernichtung[9] hat nur eine Häufigkeit kleiner als 1%, kann also nicht zur Erklärung unseres Versuchs herangezogen werden.

Die Versuche über Einzelausschläge und die theoretische Berechnung sagen also übereinstimmend aus, daß die Vernichtung schneller Positronen und die Dreiquantenvernichtung bei unseren Versuchen keine Rolle spielen. Wenn trotzdem die Koinzidenzzahl bei Pb und Al verschieden ist, kann das nur bedeuten, daß der mittlere Winkel der Vernichtungsstrahlen nicht genau 180° ist, sondern davon abweicht, und zwar für Pb stärker als für Al.

Relative Koinzidenzhäufigkeit bei verschiedenen Substanzen

Es wurden nunmehr Koinzidenzmessungen mit verschiedenen Substanzen durchgeführt, und zwar wurden die Substanzen meist mit Au verglichen. Bi und

[6] Ich danke Herrn Dr. Schmeiser für die Bestrahlung der Magnesiumbleche, ebenso Herrn Professor Eichler, der freundlicherweise die chemischen Abtrennungen vorgenommen hat.

[7] H. Maier-Leibnitz, Z. Naturforschg. **1**, 243 [1946].

[8] H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **150**, 129 [1935].

[9] J. A. Rich, Physic. Rev. **81**, 140 [1951].

Au wurden direkt mit Pb verglichen, um die Unterschiede zwischen diesen Substanzen sicherzustellen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengestellt. Die Koinzidenzhäufigkeit nimmt allgemein mit wachsender Ordnungszahl ab. Daneben aber zeigen sich sehr deutliche Unterschiede von Element zu Element. Diese Unterschiede zeigen schon für sich allein, daß unser Effekt mit Eigenschaften der äußeren Atomelektronen zu tun haben muß.

Auswertung der Messungen; Impuls bei der Vernichtung langsamer Positronen; Eigenschaften des längs angestrahlten γ-Zählrohrs

Nach seiner Verlangsamung hat ein Positron bis zu seiner Vernichtung noch eine Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-9} sec, und es wird sich in dieser Zeit ins thermische Gleichgewicht mit seiner Umgebung setzen. Dann kann es nur schwach gebundene Elektronen als Nachbarn haben, weil ein langsames Positron nicht tief ins Coulomb-Feld eines Kerns eindringen kann. Bei der Vernichtung müssen die Vernichtungsquanten die Impulssumme des Positrons und des mitvernichteten Elektrons mitbekommen. Dieser Impuls sei p; er führt im Mittel zu einer Abweichung $\bar{\lambda}$ der γ-Richtungen von 180°:

$$\bar{\lambda} = \frac{\pi}{4}\,\frac{p\,c}{m\,c^2}$$

(mc^2 = Ruhenergie des Elektrons). Bei den oben zitierten Messungen wurden Werte von $\bar{\lambda}$ um 0,3° gemessen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob ein so kleiner Winkel auf die Ansprechwahrscheinlichkeit unserer Anordnung, bei der die Zählrohre dem Präparat einen Öffnungswinkel von 6° darbieten, einen Einfluß von der Größenordnung unserer Meßergebnisse haben kann. Dazu müssen die Eigenschaften des aus der Achse angestrahlten γ-Zählrohrs näher betrachtet werden.

Die Wahrscheinlichkeit w, daß ein auf die innere Fläche des Zählrohrs auftreffendes γ-Quant zur Aussendung eines Sekundärelektrons ins Zählrohr führt, hängt sehr stark von dem Winkel α zwischen γ-Richtung und Oberfläche ab. Führt man den Absorptionskoeffizienten μ für die γ-Strahlen ein und beschreibt die Absorption der sekundären, nach allen Richtungen ausgehenden β-Strahlen aus Compton- und Photoeffekt summarisch durch einen Absorptionskoeffizienten β (für γ-Strahlen von 510 keV und Absorption in Pb ist etwa $\beta/\mu = 130$), so berechnet man leicht

$$w = k\,\frac{1}{1+\frac{\beta}{\mu}\sin\alpha},$$

wo k eine Konstante etwas größer als 0,5 ist. Für sehr kleine Winkel α wächst die Nachweiswahrscheinlichkeit also bis über 0,5 an. Das axial angestrahlte γ-Zählrohr ist also ein sehr empfindliches Nachweisinstrument für γ-Strahlbündel geringer Winkeldivergenz; diese Eigenschaft ist anscheinend bisher nicht ausgenutzt worden.

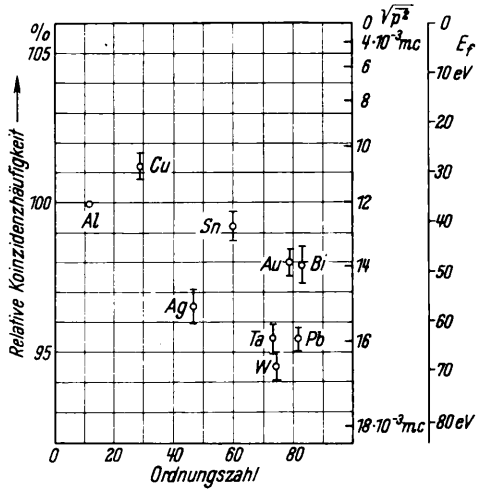


Abb. 2. Koinzidenzhäufigkeit, bezogen auf Al, für verschiedene Substanzen. Auf der rechten Seite der Abb. ist aufgetragen: das quadratische Mittel des Impulses $\sqrt{p^2}$ und die Größe $E_f = \frac{1}{2m}\sqrt{p^2}$.

Für die in Abb. 1 gezeigte Anordnung berechnet sich die Zahl der Ausschläge in einem Zählrohr pro vom Präparat in beliebiger Richtung ausgehendes γ-Quant zu $0{,}076\,\omega/4\pi$, wo ω der vom Zählrohr dargebotene Raumwinkel ist. Ein quer zur Achse angestrahltes γ-Zählrohr würde etwa den Bruchteil $0{,}01\,\omega/4\pi$ der ausgesandten γ-Quanten nachweisen. Die Koinzidenzhäufigkeit pro aus der Achse ausgesandtes Vernichtungsquantenpaar berechnet sich zu $2\cdot0{,}51\cdot10^{-4}$; die Koinzidenzzahl pro Einzelausschlag eines Zählrohrs sollte danach 0,096 sein. Durch die endliche Fläche des Präparats ändert sich die Häufigkeit der Einzelausschläge nur wenig, aber die Koinzidenzhäufigkeit verringert sich beträchtlich. Bei unserer Messung war das Verhältnis Koinzidenzen zu

Einzelausschlägen gleich 0,02 (die Kern-γ-Strahlen des Na^{22} sind bei den Einzelausschlägen abgezogen).

Für ein punktförmiges Präparat auf der Achse in unserer Anordnung sinkt die Koinzidenzhäufigkeit linear mit wachsendem $\bar{\lambda}$ ab. Für ein flächenhaftes Präparat wird die Berechnung sehr kompliziert und läßt sich nur graphisch und angenähert ausführen. An die Stelle der linearen Abhängigkeit von $\bar{\lambda}$ tritt angenähert eine quadratische. Aus einer angenäherten graphischen Berechnung für $\bar{\lambda}$-Werte um 0,3° ergab sich als Beziehung zwischen dem Koinzidenzverlust $\Delta K/K$ und dem quadratischen Mittel $\overline{p^2}$ des Impulses bei der Vernichtung:

$$\frac{\Delta K}{K} = 840 \frac{\overline{p^2}}{(m c)^2} .$$

Führt man eine fiktive Energie $E_f = \overline{p^2}/2m$ ein, die die mittlere Energie des Elektrons wäre, wenn das Positron den Impuls Null hätte, so kann man dieses Resultat auch schreiben:

$$E_f\,[\mathrm{eV}] = 600 \frac{\Delta K}{K} .$$

Unterscheidet sich die Koinzidenzhäufigkeit bei zwei Substanzen um 1%, so unterscheidet sich E_f um 6 eV.

Wir können jetzt eine absolute Ordinatenskala (1% = 6 eV) in Abb. 2 einzeichnen. Jedoch ist der Nullpunkt dieser Skala noch unbestimmt. Hier hilft ein Vergleich mit den Messungen anderer Autoren weiter, bei denen $\bar{p}$ direkt gemessen wurde. Es ergab sich bei Au[3] $\bar{p} = 9 \cdot 10^{-3}\,mc$ und bei Cu[4] $\bar{p} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}\,mc$. Dabei ist $\bar{p}$ als lineares Mittel bestimmt. Das quadratische Mittel $\sqrt{\overline{p^2}}$ muß etwas größer sein. Nähert man, wie das die obigen Autoren bei ihrer Auswertung getan haben, die Impulsverteilung durch eine einfache Exponentialfunktion an, so ergibt sich $\sqrt{\overline{p^2}} = \sqrt{2}\,\bar{p}$. Daraus folgt für die oben definierte Größe E_f der Wert 41 eV für Au und 26 eV für Cu, also als Differenz der beiden 15 eV. Nach der Auswertung unserer Messung ergibt sich für diese Differenz 19 eV, das ist eine Übereinstimmung innerhalb der Genauigkeit der beiderseitigen Auswertungsmethoden. Wir sind also berechtigt, den Nullpunkt für E_f in Abb. 2 aus dem Verhältnis 41 : 26 für Au zu Cu festzulegen; er liegt bei dem Ordinatenwert 106%, wobei man mit einer Unsicherheit um ± 2% rechnen muß. Eine unbedeutende Korrektur für die Mitwirkung schneller Positronen ist bei diesem Wert mit enthalten.

Diskussion

Um die Ergebnisse exakt mit der Theorie vergleichen zu können, muß man die Eigenfunktionen der in Frage kommenden Elektronenschalen sowie des Positrons im Gitter kennen und die Vernichtungswahrscheinlichkeit für gebundene Elektronen berechnen. Dabei kann noch die elektrostatische Wechselwirkung der Positronen und Elektronen (Tendenz zur Bildung des Positroniums) einen Einfluß haben. Für eine solche exakte Berechnung fehlen bisher die Grundlagen. Immerhin kann man aus den Messungen einige qualitative Schlüsse ziehen.

Zunächst ist ersichtlich, daß die übliche Näherung der Metalltheorie, in der die Leitungselektronen als frei angenommen werden, unzureichend ist. Die beobachteten Impulse sind viel größer, als man nach ihr berechnet. Auch der Gang von Element zu Element kommt nicht richtig heraus. Bei der Reihe Cu — Ag — Au, die je ein Valenzelektron haben, hat Cu die kleinste Gitterkonstante und sollte also die größten Elektronenimpulse zeigen; das Gegenteil ist der Fall. Al mit drei Valenzelektronen zeigt weniger Impuls als Ag und Au.

Benedetti und Mitarbeiter[3] haben bei ihrer Auswertung für Au berücksichtigt, daß die Eigenfunktion des Positrons periodisch im Gitter ist und innerhalb des Ionenradius praktisch verschwindet, und daß der Impuls der Elektronen des höchsten Bandes (der 6s-Elektronen) auch durch ihre Bindung beeinflußt wird. Sie berechnen so einen Impuls, der $^2/_3$ des beobachteten erreicht. Bei ihrer Berechnung ist angenommen, daß die stärker gebundenen Elektronen (10 Elektronen im 5d-Band) bei der Vernichtung nicht mitwirken.

Unsere Versuche scheinen nun zu zeigen, daß die Mitwirkung der tieferen Schalen beträchtlich ist. Zunächst bestätigen wir die hohen gemessenen Impulswerte, die nicht mit der obigen Berechnung verträglich sind. Ferner paßt die Reihe Cu — Ag — Au (ein s-Elektron neben einem gefüllten d-Band) nicht zu dem Verhalten der s-Elektronen allein. Selbst wenn man annimmt, daß die Zunahme des Impulses von Cu nach Ag durch den Einfluß der Eigenfunktion der s-Elektronen innerhalb des Ionenradius zustandekommt, so paßt dazu nicht die Wiederabnahme nach Au hin. Nimmt man dagegen an, daß bei Ag und Au die d-Elektronen schon den Hauptbeitrag für die Vernichtung liefern, so erklärt sich daraus erstens, daß die Impulse bei Ag und Au größer sind als bei

Cu, und zweitens gibt Ag einen größeren Impuls als Au, weil bei Ag das d-Band tiefer liegt als bei Au, was man aus der verschiedenen Wellenlänge der Lichtabsorption dieser Metalle (Übergänge von d nach s und p) geschlossen hat.

Es scheint danach, daß unsere Methode bei den schwereren Elementen vor allem Aussagen über die Eigenfunktionen tieferer Schalen in dem Raum außerhalb des Ionenradius liefert. Bei leichten Elementen werden zum Teil einfachere Verhältnisse herrschen. Zu ihrer Untersuchung wird jedoch eine Verbesserung der Methode angestrebt werden müssen.

Zur Methodik der luftelektrischen Potentialmessungen

Einfluß des Windes bei radioaktiven Kollektoren

Von R. MÜHLEISEN

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6 a, 667—671 [1951]; eingegangen am 7. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch die Ionisation eines radioaktiven Kollektors wird die Leitfähigkeit der umgebenden Luft in der Windrichtung verändert; dies führt zu Änderungen des Potentials am Kollektor. Zur Untersuchung der Größe dieses Einflusses wurden zwei gleiche Meßanordnungen verwendet, die in geringem Abstand voneinander aufgestellt waren. Sie bestanden aus einer mit Polonium aktivierten Sonde, einem neuen, hochohmigen Röhrenvoltmeter und einem Registriergalvanometer. Der Vergleich dieser Doppelregistrierungen und Versuche im künstlichen Feld zeigen, daß durch kleine Windgeschwindigkeiten in Richtung des Potentialgradienten Veränderungen des Potentials bis zu 30% möglich sind.

Das Problem des Tagesganges der luftelektrischen Größen besteht nach wie vor. Der Verlauf des luftelektrischen Potentials über den Ozeanen wird durch den täglichen Gang der Weltgewittertätigkeit

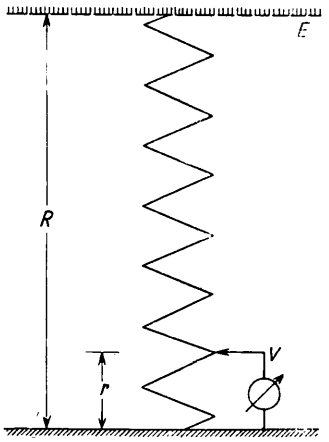


Abb. 1. Ersatzschaltbild zur luftelektrischen Potentialmessung (nach Israel[1]).

befriedigend erklärt. Dagegen sind die verschiedenen Typen der Feldverläufe an Stationen auf den Kontinenten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Es liegt nahe, das meteorologische Geschehen in der Troposphäre bis herab zum bodennahen Klima als Ursache für diese Variationen zu betrachten[1].

Veränderungen des Aerosols können durch ihre elektrische Tönung in verschiedener Weise auf das Potential am Meßort einwirken. Nach Israel[1] kann man das Potential V an einem Punkt über der Erdoberfläche gleich dem Spannungsabfall an einem Teil r des Gesamtwiderstandes R einer Luftsäule vom Boden bis zu der gutleitenden Ausgleichsschicht über dem Meßort setzen, also gemäß Abb. 1

$$V = \frac{r}{R} E,$$

dabei ist R der „spezifische Säulenwiderstand" gleich etwa $10^{21}\ \Omega/\mathrm{cm}^2$, r der Widerstand einer fiktiven Luftsäule vom Erdboden bis zum Meßpunkt.

Außerdem wird das Potential durch Raumladungen in der Nähe des Meßortes, also durch Suspensionen in der Luft beeinflußt, die vermehrt Ladungen eines Vorzeichens tragen. Demnach können das Potential V folgende Störungen beeinflussen:

1. Änderung von r, also der Luftleitfähigkeit zwischen Potentialsonde und Erde,
2. Änderung des Säulenwiderstandes R,

[1] H. Israel, Arch. Meteorol., Geophysik Bioklimatol. A, 3, 1 [1950].

Cu, und zweitens gibt Ag einen größeren Impuls als Au, weil bei Ag das d-Band tiefer liegt als bei Au, was man aus der verschiedenen Wellenlänge der Lichtabsorption dieser Metalle (Übergänge von d nach s und p) geschlossen hat.

Es scheint danach, daß unsere Methode bei den schwereren Elementen vor allem Aussagen über die Eigenfunktionen tieferer Schalen in dem Raum außerhalb des Ionenradius liefert. Bei leichten Elementen werden zum Teil einfachere Verhältnisse herrschen. Zu ihrer Untersuchung wird jedoch eine Verbesserung der Methode angestrebt werden müssen.

Zur Methodik der luftelektrischen Potentialmessungen

Einfluß des Windes bei radioaktiven Kollektoren

Von R. MÜHLEISEN

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6 a, 667—671 [1951]; eingegangen am 7. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch die Ionisation eines radioaktiven Kollektors wird die Leitfähigkeit der umgebenden Luft in der Windrichtung verändert; dies führt zu Änderungen des Potentials am Kollektor. Zur Untersuchung der Größe dieses Einflusses wurden zwei gleiche Meßanordnungen verwendet, die in geringem Abstand voneinander aufgestellt waren. Sie bestanden aus einer mit Polonium aktivierten Sonde, einem neuen, hochohmigen Röhrenvoltmeter und einem Registriergalvanometer. Der Vergleich dieser Doppelregistrierungen und Versuche im künstlichen Feld zeigen, daß durch kleine Windgeschwindigkeiten in Richtung des Potentialgradienten Veränderungen des Potentials bis zu 30% möglich sind.

Das Problem des Tagesganges der luftelektrischen Größen besteht nach wie vor. Der Verlauf des luftelektrischen Potentials über den Ozeanen wird durch den täglichen Gang der Weltgewittertätigkeit

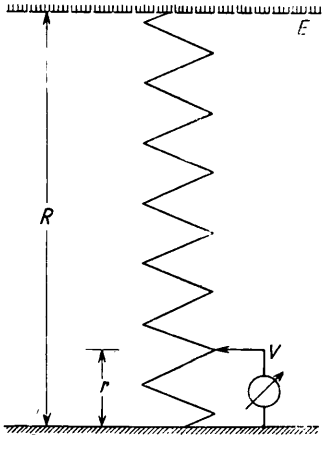


Abb. 1. Ersatzschaltbild zur luftelektrischen Potentialmessung (nach Israel[1]).

befriedigend erklärt. Dagegen sind die verschiedenen Typen der Feldverläufe an Stationen auf den Kontinenten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Es liegt nahe, das meteorologische Geschehen in der Troposphäre bis herab zum bodennahen Klima als Ursache für diese Variationen zu betrachten[1].

Veränderungen des Aerosols können durch ihre elektrische Tönung in verschiedener Weise auf das Potential am Meßort einwirken. Nach Israel[1] kann man das Potential V an einem Punkt über der Erdoberfläche gleich dem Spannungsabfall an einem Teil r des Gesamtwiderstandes R einer Luftsäule vom Boden bis zu der gutleitenden Ausgleichsschicht über dem Meßort setzen, also gemäß Abb. 1

$$V = \frac{r}{R} E,$$

dabei ist R der „spezifische Säulenwiderstand" gleich etwa $10^{21}\ \Omega/\mathrm{cm}^2$, r der Widerstand einer fiktiven Luftsäule vom Erdboden bis zum Meßpunkt.

Außerdem wird das Potential durch Raumladungen in der Nähe des Meßortes, also durch Suspensionen in der Luft beeinflußt, die vermehrt Ladungen eines Vorzeichens tragen. Demnach können das Potential V folgende Störungen beeinflussen:

1. Änderung von r, also der Luftleitfähigkeit zwischen Potentialsonde und Erde,
2. Änderung des Säulenwiderstandes R,

[1] H. Israel, Arch. Meteorol., Geophysik Bioklimatol. A, 3, 1 [1950].

3. Auftreten einer Raumladung über der Sonde, hervorgerufen durch geladene Rauch-, Staub- und andere Teilchen oder aktive Wolken.

In der folgenden ersten Teilarbeit soll untersucht werden, von welcher Größenordnung der Einfluß der durch radioaktive Potentialsonden selbst hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderung der Luft auf das angezeigte Potential ist. Es ist beabsichtigt, mit derselben Methode später andere Störungen zu verfolgen.

Die Meßanordnung

Um auf die Art und die Wirksamkeit von Störungen schließen zu können, wurden zwei Meßstellen in geringem, veränderlichem Abstand eingerichtet und die so gewonnenen Registrierungen verglichen. Die beiden Meßanordnungen bestanden aus den Sonden, sehr hochohmigen Röhrenvoltmetern und Registriergalvanometern.

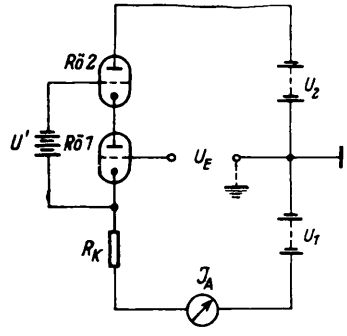


Abb. 2. Prinzipschaltung des Röhrenvoltmeters.

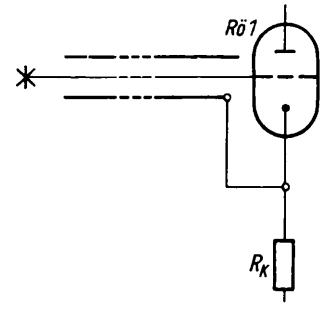


Abb. 3. Abgeschirmte Potentialsonde zur Verbesserung der Einstellzeit und des Isolierwiderstandes.

Die Sonden trugen an ihren Spitzen je eine durch Polonium aktivierte Silberkugel von 1,5 mm Durchmesser (Sättigungsstrom etwa $2 \cdot 10^{-8}$ A). Die Sonde 1 war an der senkrechten Wand des Beobachtungsstandes auf dem Institutsdach durch einen Bernsteinisolator horizontal nach außen geführt. Der Abstand Poloniumkugel zur Hauswand konnte leicht verändert werden; die Hauswand wurde durch ein übergezogenes Drahtnetz exakt auf Erdpotential gehalten. Die Sonde 2 wurde in 1,3 m, 13 m bzw. 25 m Entfernung angebracht.

Diese Sonden waren direkt verbunden mit je einem Röhrenvoltmeter. Ehmert und Mühleisen[2] haben nach dem Prinzip des gegengekoppelten Gleichspannungsverstärkers ein sehr hochohmiges Röhrenvoltmeter entwickelt, dessen Prinzipschaltbild in Abb. 2 wiedergegeben ist.

Folgende Eigenschaften machen es für luftelektrische Potentialmessungen besonders geeignet: bei einer Anzeigeteilheit von 0,25 μA/V besitzt das Röhrenvoltmeter einen Meßbereich von + 600 V bis — 500 V mit völlig gerader Eichkurve. Spannungen bis + 800 V werden bei niederohmigem Anschluß noch angezeigt. Ebenso können Spannungen bis — 800 V auf gekrümmter Eichkurve gemessen werden. Wird als Röhre 1 in Abb. 2 z. B. eine RV 2,4 P 700, die einen geringen Gitterstrom aufweist, in Triodenschaltung verwendet, so ergibt sich ein Eingangswiderstand von $2—5 \cdot 10^{13}$ Ω. Da sich nach den bisher gemachten Erfahrungen das Vakuum dieser Röhre im Dauerbetrieb verbessert, erhöht sich dadurch im Laufe der Zeit der wirksame Eingangswiderstand. Die Eingangskapazität beträgt etwa $^1/_3$ pF. Durch eine Anodenstromkompensation wird einerseits der Anzeigestrom proportional zur Eingangsspannung und andererseits der Einfluß von Netzspannungsschwankungen praktisch aufgehoben.

Der große Meßbereich und der hohe wirksame Eingangswiderstand erlauben den direkten Anschluß des Röhrenvoltmeters an eine radioaktive Potentialsonde, wenn ihr „scheinbarer Übergangswiderstand" klein gegen den Eingangswiderstand des Röhrenvoltmeters ist. Dies ist bei einem radioaktiven Präparat mit einem Sättigungsstrom von mehr als etwa 10^{-9} bis 10^{-10} A der Fall. Es wird dadurch der Nachteil der Belastung der Sonden vermieden, der bei Verwendung bisher üblicher Schaltungen mit Elektrometerröhren[3] oder in Röhrenvoltmetern durch die Spannungsteilung mittels Hochohmwiderständen auftritt.

Überschlagsmessungen haben gezeigt, daß an einer Poloniumsonde (Sättigungsstrom etwa $2 \cdot 10^{-8}$ A) in einem künstlichen Feld von etwa 150 V/m bei Belastung mit einem Widerstand von $5 \cdot 10^{11}$ Ω eine Potentialänderung um 40% entsteht. Derselbe Versuch im natürlichen luftelektrischen Feld ergab für dieselbe Sonde einen Potentialabfall um 15% und für eine etwa 8-mal schwächere Poloniumsonde einen Abfall um 35%. Außerdem sind diese Abweichungen windabhängig.

Der luftelektrische Potentialverlauf wurde photographisch registriert. Die Meßeinrichtung hatte folgendes zeitliche Auflösungsvermögen: Sonde und Röhrenvoltmeter zusammen hatten eine Einstellzeit für Feldänderungen von etwa 0,5 sec. Die Schaltung des Röhrenvoltmeters erlaubt aber für andere Zwecke eine Verkürzung der Einstellzeit auf etwa 0,02 sec, wenn eine um den Sondenstab und seine Zuleitung zum Gitter der Röhre 1 isoliert angebrachte Abschirmung an die Kathode dieser Röhre angeschlossen wird (s. Abb. 3). Diese Abschirmung

[2] A. Ehmert u. R. Mühleisen, Veröffentlichung erscheint demnächst.

[3] K. Burkhart, Z. Meteorol. 1, 212 [1947].

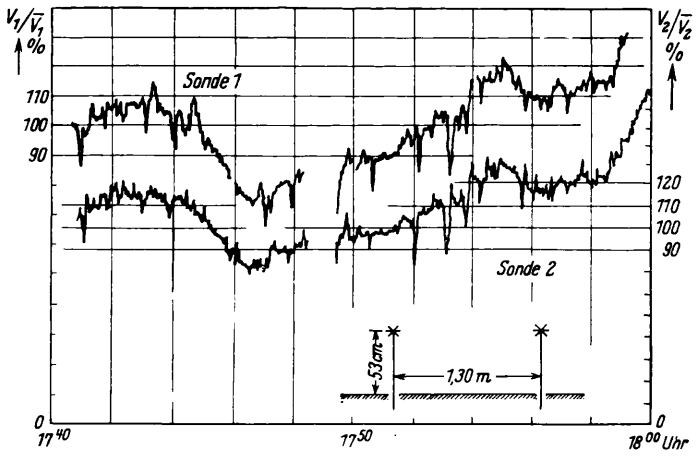


Abb. 4. Potentialverlauf an zwei radioaktiven Sonden im Abstand von 1,3 m bei schwachem Seitenwind.

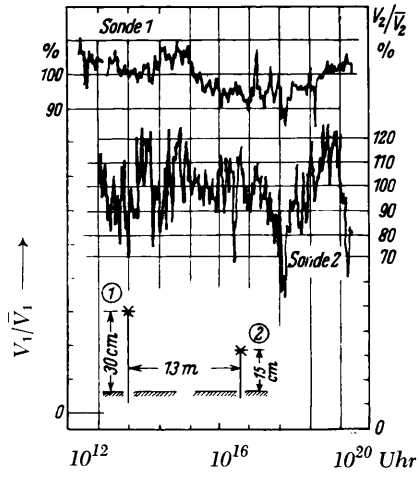


Abb. 5. Potentialverlauf an zwei radioaktiven Sonden im Abstand von 13 m bei böigem Wind.

liegt dann stets etwa 1 V über dem Potential der Sonde, ändert also den Feldverlauf praktisch nicht. Nach den Formeln für die Gegenkopplung in einem Kathodenverstärker vermindert sich dadurch die Eingangskapazität etwa um den Faktor 100.

Die Einstellzeit des Registriergalvanometers betrug etwa 1 sec. Die Papiergeschwindigkeit der Registriereinrichtung war veränderlich.

Deutung der Doppelregistrierungen

Bei der Betrachtung von Registrierungen des luftelektrischen Potentials mit einer radioaktiven Sonde kurzer Einstellzeit fällt auf, daß die Schwankungen mit Perioden von Minuten und weniger verhältnismäßig groß sind. Je nach der Anordnung der Sonde, den Windverhältnissen und der Tageszeit betragen die Amplituden dieser Schwankungen bis zu etwa 20% des Mittelwertes des Potentials. Zur näheren Untersuchung dieser Schwankungen wurden Doppelregistrierungen bei einem seitlichen Abstand der Sonden von 1,3 m, 13 m und 25 m ausgeführt. Einige davon sind in den Abb. 4, 5 und 6 wiedergegeben. Der Verlauf beim kleinsten Abstand ist im großen und ganzen ähnlich, aber bereits hier weichen die feinsten Schwankungen teilweise voneinander ab. Bei 13 m Abstand ist die Feinstruktur bereits verschiedenartig, wogegen aber die Schwankungen mit größeren Perioden von einigen Minuten und mehr weitgehend parallel laufen.. Beim Abstand von 25 m (die Sonden waren an gegenüberliegenden Wänden des Gebäudes in gleicher Höhe, etwa 18 m über dem Erdboden angebracht) ist bereits die gesamte Feinstruktur während eines Tages verschiedenartig.

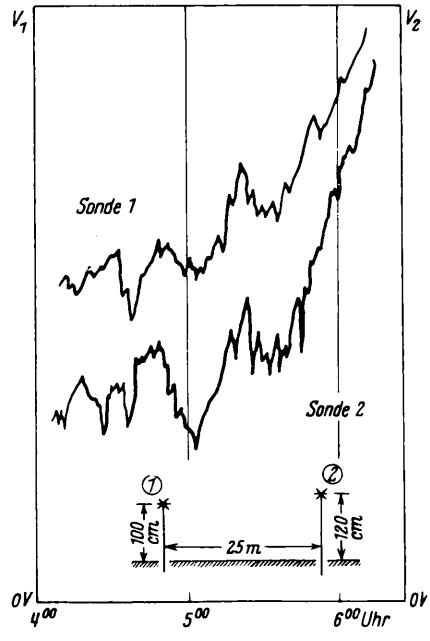


Abb. 6. Potentialverlauf bei zwei radioaktiven Sonden im Abstand von 25 m an zwei gegenüberliegenden Wänden eines Hauses.

Bei der in Abb. 5 gezeigten Registrierung war die Sonde 2 in einem Abstand von nur 15 cm über einem kleinen Blechdache angeordnet und ergab etwa 5-mal größere Schwankungen als die Sonde 1. Es wurde dabei beobachtet, daß das angezeigte Potential bei Bestrahlung des Blechdaches momentan anstieg, während es beim Verschwinden der Sonne im selben Augenblick absank; es mußte daher die durch die Sonneneinstrahlung hervorgerufene Änderung der

Luftströmung die Ursache für die Potentialschwankungen sein.

Untersuchungen im künstlichen Feld

In einem Plattenkondensator wurde eine elektrische Feldstärke von etwa 200 V/m zwischen zwei eben ausgespannten Drahtnetzen erzeugt. Eine Sonde mit Poloniumspitze wurde einmal in ähnlicher Weise wie bei den bisherigen Registrierungen senkrecht durch das geerdete Drahtnetz geführt (s. Skizze in Abb. 7), in einer zweiten Versuchsreihe von der Seite her in die Ebene einer Äquipotentialfläche verlegt. Die Registrierung der Potentialanzeige erfolgte wie bisher.

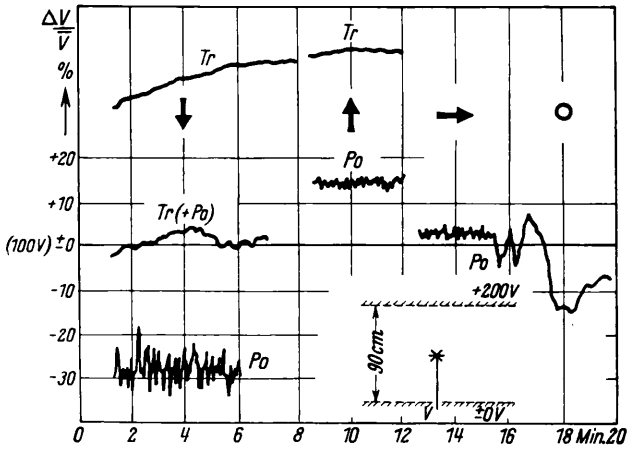


Abb. 7. Potentialänderung im künstlichen Feld durch Verschiebung der durch eine radioaktive Sonde gebildeten Ionenwolke bei einem Luftstrom von 1 m/sec in Pfeilrichtung. (Tr Tropfsonde allein; Po Poloniumsonde; Tr (Po) Tropfsonde in der Nähe der Poloniumsonde.)

Wenn man nun durch ein schwaches Gebläse einen Luftstrom von etwa 1 m/sec, entsprechend einer Windstärke 0 bis 1, durch die Drahtnetze in Richtung der Feldlinien erzeugt, dann verändert sich das angezeigte Potential einseitig in der Richtung zum Potential des angeblasenen Drahtnetzes. Die Potentialabweichungen betragen etwa 15 bis 30 V bei einem zu erwartenden Potential von 100 V (s. Abb. 7). Die Erklärung hierfür ist folgende: ein Poloniumpräparat mit einem Sättigungsstrom von z. B. $2 \cdot 10^{-8}$ A wie beim Versuch sendet etwa $7 \cdot 10^5$ α-Teilchen je sec aus; diese erzeugen insgesamt etwa 10^{11} Ionen je sec in der Kugel mit dem Halbmesser der Reichweite. Werden diese Ionen in einer gedachten Röhre mit einem Luftstrom obiger Geschwindigkeit weggeblasen, nimmt die Ionenkonzentration in der Sekunde etwa auf $^1/_4$ durch Rekombination ab, wogegen die Ionenwanderung im elektrischen Feld und die Abnahme durch Diffusion zu vernachlässigen sind. In einer Entfernung von einigen Metern sind deshalb immer noch erhebliche Ionenkonzentrationen vorhanden. Die Leitfähigkeit der Luft wird also im Luftstrom *hinter* der Sonde stark heraufgesetzt und verändert dadurch das Spannungsverhältnis. Werden die Ionen am Sondenstab entlang geblasen, ist die Potentialänderung etwa doppelt so groß wie bei umgekehrter Richtung der Luftströmung. Etwa für die in der oben angegebenen Versuchsanordnung verwendete Luftgeschwindigkeit tritt ein Maximum der Leitfähigkeit im entscheidenden Luftraum und damit der Potentialänderung auf, während dann bei höheren Geschwindigkeiten die Ionenkonzentration und damit die Potentialänderung wieder abnimmt.

Auch der Versuch bei geschlossenem Zimmer und vermeintlicher Luftruhe brachte erhebliche Schwankungen bis zu 15% des zu erwartenden Potentials (s. Abb. 7, rechts). Diese Schwankungen in fast ruhiger Zimmerluft lassen sich durch die durch kleinste Temperaturunterschiede hervorgerufene Turbulenz erklären.

Diese Anordnung läßt sich auch zur Messung kleinster Strömungsgeschwindigkeiten verwenden.

Zur Sicherung des Ergebnisses wurde noch ein Versuch mit einer Tropfsonde im künstlichen Feld ausgeführt. Der Potentialverlauf wird zwar beeinflußt durch den Eingangswiderstand des Röhrenvoltmeters, der etwa gleich dem scheinbaren Übergangswiderstand der Tropfsonde mit nur etwa 2 Tropfen/sec ist und bewirkt, daß das angezeigte Potential an der verwendeten, sehr wenig leistungsfähigen Sonde zu positiven Werten hin verschoben wird; es zeigt aber deutlich, daß der langsame Gang durch die Änderung der Richtung der Luftbewegung *nicht* beeinflußt wird. Erst bei Anwesenheit eines Poloniumpräparates im seitlichen Abstand von 12 cm von der Tropfsonde ist die Anzeige in derselben Richtung wie bei den Poloniumsonden verändert.

Das Bild der Potentialregistrierungen im künstlichen Feld läßt vermuten, daß die von Wigand[4] beobachtete Feinstruktur des luftelektrischen Potentials durch die Turbulenz an seinem stark ventilierten RaTh-Kollektor hervorgerufen wurde.

Folgerungen

Die Luftbewegung an der Außenseite eines Gebäudes ist meist turbulent. Es werden also sowohl bei

[4] A. Wigand, Z. Geophysik 5, 319 [1929].

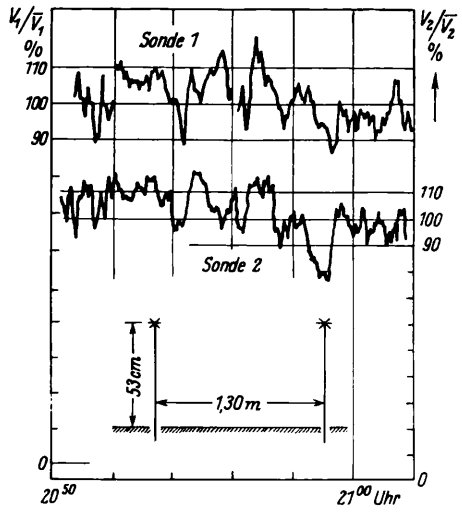


Abb. 8. Großer Unterschied in der Feinstruktur zweier Potentialregistrierungen bei Windstille.

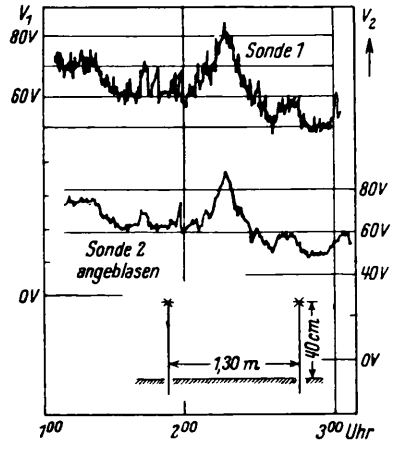


Abb. 9. Wirkung eines konstanten Luftstromes auf Potentialschwankungen.

starker Einstrahlung als auch bei Windstille durch Temperaturunterschiede Komponenten der Luftbewegung senkrecht zu den Äquipotentialflächen auftreten. Dadurch werden die an der radioaktiven Sonde gebildeten Ionen einmal mehr zur Hauswand zu oder von ihr weg geblasen, und somit werden Leitfähigkeits- und dadurch Potentialschwankungen hervorgerufen. Da das luftelektrische Feld nur einseitig durch die Erde begrenzt ist und der Sondenstab im freien wie im künstlichen Feld Anlaß zu einer Unsymmetrie gibt (s. Abb. 7), kann der zeitliche Mittelwert des infolge der Ionisation schwankenden Potentials nicht mit dem ungestörten Potential identisch sein.

Um diesen Störeinfluß möglichst auszuschalten, sind folgende Richtlinien für die Anbringung und Verwendung radioaktiver Potentialsonden zu empfehlen:

1. Möglichst großer Abstand des Kollektors von der auf Erdpotential befindlichen Fläche. Auch die in Abb. 3 angegebene Schaltung einer Sondenabschirmung ist günstig, da sie auf nahezu demselben Potential wie die Sonde bei verhältnismäßig niederohmigem Anschluß mitgeführt wird.

2. Zweckmäßiger Anbringungsort für Sonden an Stellen mit viel Querwind, also möglichst großen ebenen Hauswänden. Luftbewegungen senkrecht zu den Äquipotentialflächen, z. B. durch geöffnete Fenster, sind zu vermeiden.

3. Bei Windstille empfiehlt sich ein Ventilator zur Erzeugung eines künstlichen Luftstromes in Richtung der Äquipotentialflächen (s. Abb. 8 und 9). Warmluft kann außerdem zur Verhinderung eines Tauniederschlages auf einem offenen radioaktiven Kollektor und zur Verbesserung der Isolation beitragen.

4. Zur Vermeidung des Einflusses starker Sonneneinstrahlung auf die Luftbewegung erscheint eine Nordwand als Meßort am günstigsten.

5. Ein schwaches Präparat ist einem starken vorzuziehen, solange die Einstellzeit dadurch nicht unzulässig groß wird und eine Änderung der Potentialanzeige infolge der Belastung durch das Registriergerät nicht eintritt.

Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich für sein großes Interesse und die stete Förderung dieser Arbeit, Herrn Hildebrand für die Herstellung der Apparate und Herrn Holl für seine bereitwillige Unterstützung bei den Messungen.

Ein der WKB-Methode verwandtes Verfahren zur Entwicklung von Wellenfeldern

Von Werner Braunbek *

(Z. Naturforschg. 6 a, 672—676 [1951]; eingegangen am 5. Juni 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Die Darstellung der komplexen Amplitude eines Wellenfeldes in der Form he^{ikS} läßt sich in verschiedener Weise durchführen, je nachdem h und S reelle Ortsfunktionen sein sollen, oder aber für eine von beiden komplexe Größen zugelassen werden, wobei dann noch gewisse Zusatzforderungen zur Bestimmtheit von h und S aufgestellt werden müssen. Die Möglichkeit des komplexen S führt auf die übliche WKB-Methode, während die Möglichkeit des komplexen h hier näher erörtert wird. Auch sie erlaubt eine asymptotische Entwicklung der komplexen Amplitude nach Potenzen von $(ik)^{-1}$, die sich eng an das geometrisch-optische System der Eikonalflächen und der dazu orthogonalen „Strahlen" anschließt.

An dem einfachen Beispiel der auslaufenden, homogenen Zylinderwelle wird das Verfahren erläutert und der WKB-Methode gegenübergestellt. Die entstehende asymptotische Reihe wird als identisch mit der asymptotischen Entwicklung der strengen Lösung nachgewiesen.

I. Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der komplexen Amplitude

Die komplexe Amplitude $u(x\,y\,z)$, die Lösung einer Wellen- bzw. Amplitudengleichung

$$\Delta u + k^2 u = 0; \qquad k = n k_0, \tag{1}$$

wobei der Brechungsindex n nicht notwendig eine Konstante sein soll, sondern auch eine „langsam veränderliche", d. h. auf Ortsänderungen einer Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ eine nur geringe relative Änderung $\delta n/n$ aufweisende Ortsfunktion sein darf, wird gerne in der Form

$$u = h e^{i k_0 S} \tag{2}$$

dargestellt, wobei also die *eine* Ortsfunktion u in *zwei* Ortsfunktionen h und S aufgespalten wird. Der Vorteil einer solchen Darstellung ist darin zu erblicken, daß im Gegensatz zu u, das eine in bestimmten Richtungen rasch oszillierende Funktion ist, h und S für fortschreitende Wellen (nicht dagegen für stehende!) langsam veränderliche, nach allen Richtungen über weite, viele Wellenlängen umfassende Gebiete monoton verlaufende Funktionen werden.

Die Darstellung (2) ist jedoch eine nicht ohne weiteres bestimmte Form, da ja aus *einer* Funktion u nicht *zwei* andere ohne Zusatzforderungen bestimmt werden können. Solche Zusatzforderungen können aber in verschiedener Weise aufgestellt werden.

1. Weg: Die Zusatzforderung heiße: h *und* S sollen *reelle* Funktionen sein. Dann sind sie durch (2) aus u bestimmt, denn *eine* komplexe Funktion vermag zwei reelle zu bestimmen. Diese Art der Anwendung von (2) ist die anschaulichste; h ist dabei die gewöhnliche (reelle) Amplitude, $k_0 S$ die gewöhnliche (reelle) Phase der Welle.

2. Weg: Größere mathematische Vorteile gewährt u. U. eine Anwendung von (2), welche *eine* der Funktionen h und S komplex beläßt. Man kann z. B. S komplex belassen und die dadurch entstehende Unbestimmtheit durch die Zusatzforderung beseitigen, daß h eine reelle *Konstante* sein soll. Schreibt man dann S noch, zunächst für ein eindimensionales Problem, in der Form eines „Phasenintegrals"

$$\int p(q)\,\mathrm{d}q\,,$$

so hat man die Darstellung der WKB-Methode [1]

$$u = A e^{i k_0 \int p\,\mathrm{d}q}. \tag{3}$$

Dieser Ausdruck, in die Wellengleichung (1) eingesetzt, führt für p auf die Riccatische Differentialgleichung

$$p^2 - 1 + (i k_0)^{-1} D p = 0\,, \tag{4}$$

wo D ein je nach der Art der Koordinate q verschieden aussehender Differentialoperator *erster* Ordnung ist. Bei einem in 3 orthogonalen Koordinaten $q_1\,q_2\,q_3$

* Tübingen, Rotbad 7.

[1] Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode. Zusammenfassende Darstellung mit Angabe der Original- und auch weiterer Literatur bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, S. 707 ff.

Für mehrdimensionale Anwendung s. z. B. R. Landauer, J. appl. Physics **22**, 87 [1951].

separierbaren Problem läßt sich die Methode ohne weiteres auf 3 Dimensionen erweitern, wobei u dann als Produkt dreier Ausdrücke der Form (3), S als Summe dreier Phasenintegrale erscheint.

Die Differentialgl. (4) kann man durch den Reihenansatz

$$p = \pm 1 + (i k_0)^{-1} p_{(1)} \pm (i k_0)^{-2} p_{(2)} + \cdots \qquad (5)$$

lösen, wobei sich durch Einsetzen und Trennen nach Potenzen von $(i k_0)^{-1}$ jedes $p_{(m)}$ aus dem vorhergehenden $p_{(m-1)}$ durch algebraische Operationen und *eine* Differentiation ergibt. Man erhält dann durch gliedweise Integration von (5) eine (im allgemeinen asymptotische) Entwicklung für die komplexe Funktion S, die um so besser brauchbar ist, je größer k_0, je kleiner also die Wellenlänge ist (Annäherung an die geometrische Optik). Die WKB-Methode ist außer auf zahlreiche wellenmechanische Probleme auch auf optische (jedoch skalare) Wellenfelder angewandt worden[2].

3. Weg: Man kann nun in (2) auch umgekehrt S als reell fordern, dagegen für h eine komplexe Funktion belassen. Als Zusatzforderung legt man dann zweckmäßig S als die geometrisch-optische Eikonalfunktion des Problems fest. In der Abweichung des komplexen h von der aus den geometrisch-optischen Strahlen, den orthogonalen Trajektorien der Flächen $S = \text{const}$, sich ergebenden Intensitätsverteilung (genauer: von der — reellen — Wurzel aus dieser Intensität) hat man dann die Abweichung der Wellenlösung von der geometrisch-optischen Näherung vor sich. Auch dieser Weg fordert daher zu einer Reihenentwicklung — diesmal von h — nach Potenzen von $(i k_0)^{-1}$ heraus, deren erstes Glied, zusammen mit $e^{i k_0 S}$, gerade das in ein Wellenfeld umgedeutete Eikonal-Strahlen-Feld der geometrischen Optik darstellt.

Die Reihenentwicklung von h, hier gleich für den dreidimensionalen Fall, erhält man auf einem kleinen Umweg. Man spaltet die Wellengleichung (1) in ein System zweier simultaner Differentialgleichungen erster Ordnung auf. Versteht man z. B. unter u den Schalldruck eines Schallfeldes und führt das zugehörige Vektorfeld $\mathfrak{v}$ der Schallschnelle ein, so sind diese beiden Differentialgleichungen sofort als die Grundgleichungen des Schallfeldes (entsprechend den Maxwellschen Gleichungen im elektromagnetischen Fall) anschaulich hinzuschreiben:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{v}} &= -c_0 \operatorname{grad} u, \\ n^2 \dot{u} &= -c_0 \operatorname{div} \mathfrak{v}, \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

wobei c_0 die Schallgeschwindigkeit an irgendeinem willkürlich festgelegten Nullpunkt des Mediums und $n(x\,y\,z)$ den (ortsveränderlichen) Schall-Brechungsindex, d. h. das Verhältnis von c_0 zur Schallgeschwindigkeit im Punkt $(x\,y\,z)$ bedeutet. Mit dem harmonischen Zeitansatz $e^{i\omega t}$ und der Beziehung $k_0 = \omega/c_0$ gehen die Gln. (6) über in:

$$\left.\begin{aligned} i k_0 \mathfrak{v} &= \operatorname{grad} u, \\ n^2 (i k_0)\, u &= \operatorname{div} \mathfrak{v}, \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

wobei jetzt wieder u und $\mathfrak{v}$, wie früher, komplexe Amplituden bedeuten, während sie in (6) ausnahmsweise die zeitabhängigen Größen selbst darstellen sollen. Aus (7) folgt durch Elimination von $\mathfrak{v}$ die Wellengleichung (1). Die beiden Gl. (7) stellen daher die gesuchten Differentialgleichungen erster Ordnung dar, in die sich (1) aufspalten läßt, wonach man jetzt von der speziellen akustischen Bedeutung von u und $\mathfrak{v}$ wieder absehen kann.

Nun machen wir einen der Darstellung (2) entsprechenden Reihenansatz sowohl für u wie für $\mathfrak{v}$:

$$\left.\begin{aligned} u &= [u_0 + (i k_0)^{-1} u_1 + (i k_0)^{-2} u_2 + \cdots]\, e^{i k_0 S}, \\ \mathfrak{v} &= [\mathfrak{v}_0 + (i k_0)^{-1} \mathfrak{v}_1 + (i k_0)^{-2} \mathfrak{v}_2 + \cdots]\, e^{i k_0 S}, \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

wo die u_m und $\mathfrak{v}_m$ nun *reelle* Ortsfunktionen bedeuten. Soll S die geometrisch-optische Eikonalfunktion sein, so ist nach deren Definition:

$$|\operatorname{grad} S| = n.$$

Wir wollen daher den Einheitsvektor in Richtung der geometrisch-optischen Strahlen

$$\frac{\operatorname{grad} S}{n}$$

mit $\mathfrak{t}_0$ bezeichnen. Setzt man nun die Ansätze (8) in die Gln. (7) ein und trennt nach Potenzen von $(i k_0)^{-1}$ — wobei das niederste Glied $(i k_0)^{+1}$ enthält, das nächste $(i k_0)^0$, das dritte $(i k_0)^{-1}$ usw. —, so kommt das Rekursions-Differentialgleichungssystem erster Ordnung für die Funktionen u_m und $\mathfrak{v}_m$:

$$\mathfrak{v}_m = n\, u_m\, \mathfrak{t}_0 + \operatorname{grad} u_{m-1}, \qquad (9)$$

$$n^2 u_m = n\, \mathfrak{v}_m\, \mathfrak{t}_0 + \operatorname{div} \mathfrak{v}_{m-1}, \qquad (10)$$

das auch für $m = 0$ gilt, wenn man formal $u_{-1} = 0$ und $\mathfrak{v}_{-1} = 0$ hinzunimmt. Einsetzen des Wertes $\mathfrak{v}_m$ nach (9) in die Gl. (10) liefert wegen $\mathfrak{t}_0^2 = 1$, d. h. wegen Gültigkeit der Eikonalgleichung

$$(\operatorname{grad} S)^2 = n^2 \qquad (11)$$

[2] z. B. W. Kofink u. E. Menzer, Ann. Physik **39**, 388 [1941].

nach Umtaufen aller Indizes in um 1 höhere die Gl.:

$$n\,\mathfrak{t}_0 \operatorname{grad} u_m + \operatorname{div}(u_m\, n\,\mathfrak{t}_0) = -\,\Delta u_{m-1}$$

oder:

$$2\,n\,\mathfrak{t}_0 \operatorname{grad} u_m + u_m \operatorname{div}(n\,\mathfrak{t}_0) = -\,\Delta u_{m-1}\,. \tag{12}$$

Dies ist eine lineare Rekursions-Differentialgleichung erster Ordnung für u_m allein. Von $u_{-1} = 0$ aus läßt sich also stufenweise u_0, u_1, u_2 usw. jeweils durch Lösung einer linearen Differentialgleichung erster Ordnung gewinnen und die Reihe (8) für h anschreiben. Voraussetzung dafür ist, daß zuerst die Eikonalgleichung (11) gelöst wird, um einerseits S in (8), andererseits das Vektorfeld $\mathfrak{t}_0 = 1/n \operatorname{grad} S$ zum Einsetzen in (12) zu kennen. Es muß also zunächst ein geometrisch-optisches Strahlensystem bekannt sein. Auf diesem baut sich die (auch hier im allgemeinen asymptotische) Entwicklung (8) auf.

Für die Anwendung kann man (12) noch etwas umschreiben, indem man mit u_m multipliziert und die linke Seite neu zusammenfaßt:

$$\operatorname{div}(u_m{}^2\, n\,\mathfrak{t}_0) = -\,u_m\,\Delta u_{m-1}\,. \tag{13}$$

Speziell für das erste Reihenglied u_0 gibt dies:

$$\operatorname{div}(u_0{}^2\, n\,\mathfrak{t}_0) = 0\,. \tag{14}$$

Der divergenzfreie Vektor $u_0{}^2\, n\,\mathfrak{t}_0$ stellt offensichtlich in erster Näherung den Energiestrom der Welle dar, der in dieser Näherung die Richtung $\mathfrak{t}_0$ der geometrisch-optischen Strahlen und den bekannten Betrag $n u_0{}^2$ hat. Gl. (14) ist im Gegensatz zu dem allgemeinen (13) für $m \neq 0$ eine homogene Differentialgleichung. Bei bekanntem $n\,\mathfrak{t}_0$ ist u_0 durch sie noch nicht völlig festgelegt. Man kann es vielmehr auf *einer* Eikonalfläche $S = \text{const}$ willkürlich vorgeben. Dasselbe gilt übrigens auch für alle weiteren u_m. Man kann bei ihnen jedoch ohne Einschränkung der Allgemeinheit die neu auftretenden willkürlichen Funktionen (bei eindimensionalen Problemen: willkürliche Konstanten) weglassen, da ihre Mitnahme bei der Bildung der Reihe nur auf die Festsetzung einer aus unendlich vielen willkürlichen Funktionen additiv zusammengesetzten Funktion auf der einen Eikonalfläche hinausliefe, die eben auch nicht mehr ist als wieder eine willkürliche Funktion, deren Einführung somit schon in der ersten Stufe völlig erledigt werden kann.

Die Entwicklung (8) für u, die man nach der hier skizzierten Methode erhält, läuft natürlich auf dasselbe hinaus wie die Entwicklung nach der WKB-Methode. Nur steht dort nach (3) die Reihe im Exponenten der e-Funktion, hier ist sie *vor* die e-Funktion gezogen. Die Art der Ausrechnung der einzelnen Reihenglieder ist in beiden Fällen verschieden. Bei der WKB-Methode erfordert jedes Glied nur algebraische Operationen und eine Differentation, zum Schluß dann noch die Ausführung des Integrals $\int p\,dq$, hier erfordert sie die Lösung einer inhomogenen, linearen Differentialgleichung erster Ordnung, die ja auch auf eine Quadratur zurückzuführen ist. Den Vergleich beider Verfahren zeigt am besten ihre Gegenüberstellung in einem einfachen Beispiel.

II. Beispiel der auslaufenden Zylinderwelle

1. Geschlossene Lösung. Ist der Brechungsindex im ganzen Raum $n = 1$ und bezeichnet r den Abstand von der Zylinderachse, so wird die Lösung von (1), welche eine auslaufende, homogene Zylinderwelle darstellt, gegeben durch:

$$u = A\, H_0^{(1)}(k r) \tag{15}$$

mit der 1. Hankel-Funktion 0. Ordnung (der Index 0 bei k kann nun wegbleiben, da es wegen $n = 1$ nur noch *ein* k im ganzen Raum gibt). Die Funktion $H_0^{(1)}(k r)$ erlaubt für große $k r$ die asymptotische Darstellung[3]:

$$H_0^{(1)}(k r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k r}}\, e^{i\left(k r - \frac{\pi}{4}\right)} \left\{1 + \frac{1}{8}(i k r)^{-1} + \frac{9}{128}(i k r)^{-2} + \cdots + a_n (i k r)^{-n} + \cdots\right\} \tag{16}$$

$$\text{mit} \qquad a_n = \frac{1^2 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \ldots (2n-1)^2}{n! \cdot 8^n}\,.$$

2. Entwicklung nach der WKB-Methode. Die Riccatische Differentialgleichung (4) wird für den zylindersymmetrischen Fall:

$$p^2 - 1 + (i k)^{-1}\left(p' + \frac{p}{r}\right) = 0\,.$$

Der Ansatz (5) kann hier gleich in der Form geschrieben werden: (das $+$-Zeichen liefert die auslaufende Welle)

$$p = 1 + b_1 (i k r)^{-1} + b_2 (i k r)^{-2} + \cdots$$

und liefert nach Einsetzen in die Differentialgl. und Trennung nach Potenzen von $(i k r)^{-1}$:

[3] s. Magnus-Oberhettinger, Spez. Funktionen der math. Physik, Springer, Berlin 1948.

$$2b_1 + 1 = 0,$$
$$2b_2 + b_1^2 = 0,$$
$$2b_3 + 2b_1 b_2 - b_2 = 0,$$
$$2b_4 + 2b_1 b_3 + b_2^2 - 2b_3 = 0,$$
$$2b_5 + 2b_1 b_4 + 2b_2 b_3 - 3b_4 = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

und hieraus:

$$b_1 = -\frac{1}{2}; \qquad b_2 = -\frac{1}{8}; \qquad b_3 = -\frac{1}{8};$$
$$b_4 = -\frac{25}{128}; \qquad b_5 = -\frac{52}{128} \quad \text{usw.}$$

Das allgemeine Glied ist hiernach nicht auf einfache Weise zu erhalten. Die Reihe ist divergent und gibt nur eine asymptotische Entwicklung für große kr. Gliedweise Ausrechnung des Integrals im Exponenten von (3) ergibt:

$$\int p\,dr = C + r - \frac{1}{2}(ik)^{-1}\ln r + \frac{1}{8}(ik)^{-2}\frac{1}{r} + \frac{1}{16}(ik)^{-3}\frac{1}{r^2} + \frac{25}{384}(ik)^{-4}\frac{1}{r^3} + \cdots.$$

Setzt man dies in den Exponenten von (3) ein und potenziert mit dem 1. und 3. Glied der Reihe aus, so kommt:

$$u = \frac{B}{\sqrt{r}}\exp\left\{ikr\left[1 + \frac{1}{8}(ikr)^{-2} + \frac{1}{16}(ikr)^{-3} + \frac{25}{384}(ikr)^{-4} + \cdots\right]\right\}. \tag{17}$$

Trennt man die e-Potenz in $e^{ikr}\cdot\exp[\ldots]$ und führt die Exponentialfunktion der Reihe in der Klammer aus, so erhält man eine Reihe mit den Koeffizienten der Entwicklung (16), ohne daß allerdings dies hier für den allgemeinen Koeffizienten nachgewiesen werden kann.

3. Entwicklung nach dem Weg 3: Die Eikonalgleichung (11) hat für $n = 1$ die zylindersymmetrische Lösung (mit C als willkürliche Konstante):

$$S = r + C.$$

Die Eikonalflächen sind Zylinderflächen, das Strahlensystem hat den radialen Einheitsvektor $\mathfrak{t}_0 = \mathfrak{r}_0$. Die Rekursions-Differentialgleichung (15) wird:

$$\operatorname{div}(u_m^2\,\mathfrak{r}_0) = -u_m\,\Delta u_{m-1}$$

oder, da bei der *homogenen* Zylinderwelle auch u_m nur von r abhängen kann, wegen der Zylindersymmetrie:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\,u_m^2) = -\frac{u_m}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_{m-1}}{dr}\right).$$

Mit der Bezeichnung $u_m\sqrt{r} = v_m$ (was natürlich nichts mit dem Vektor $\mathfrak{v}_m$ zu tun hat) wird hieraus:

$$\frac{d}{dr}(v_m^2) = -\frac{v_m}{\sqrt{r}}\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_{m-1}}{dr}\right),$$

$$v_m' = \frac{dv_m}{dr} = -\frac{1}{2\sqrt{r}}\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_{m-1}}{dr}\right) = D_2(u_{m-1}),$$

wenn D_2 zur Abkürzung den obigen Differentialoperator 2. Ordnung bezeichnen soll.

Mittels dieser Gl. und der Bedeutung von v_m erhält man nun, ausgehend von $u_{-1} = 0$, der Reihe nach, wenn man außer bei der ersten Integration alle später neu auftretenden Integrationskonstanten gemäß der früher gemachten Bemerkung gleich Null setzt:

$$v_0' = 0,$$
$$v_0 = \text{const.} = A,$$
$$u_0 = A\,r^{-1/2},$$
$$v_1' = D_2(u_0) = -\frac{A}{8}r^{-2},$$
$$v_1 = \frac{A}{8}r^{-1},$$
$$u_1 = \frac{A}{8}r^{-3/2},$$
$$v_2' = D_2(u_1) = -\frac{9A}{64}r^{-3},$$
$$v_2 = \frac{9A}{128}r^{-2},$$
$$u_2 = \frac{9A}{128}r^{-5/2}, \text{ usw.}$$

Allgemein wird nach diesem Verfahren:

$$u_n = a_n A\,r^{-(n+1/2)},$$
$$v'_{n+1} = D_2(u_n) = -\frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 a_n A\,r^{-(n+2)},$$
$$v_{n+1} = \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{2(n+1)}a_n A\,r^{-(n+1)},$$
$$u_{n+1} = \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{2(n+1)}a_n A\,r^{-(n+3/2)}.$$

Damit gilt also für die Koeffizienten a die Rekursionsformel:

$$a_{n+1} = \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{2(n+1)} a_n ,$$

und man erhält, ausgehend von $a_0 = 1$, das allgemeine a_n:

$$a_n = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2\left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdots \binom{2n-1}{2}^2}{2^n n!} = \frac{1^2 \cdot 3^2 \ldots (2n-1)^2}{8^n n!} .$$

Dies ist identisch mit dem allgemeinen Koeffizienten der Entwicklung (16), und die nach (8) aus den u_n aufgebaute Lösung

$$u = \frac{A}{r}\left[1 + \frac{1}{8}(ikr)^{-1} + \cdots + a_n (ikr)^{-n} + \cdots\right] e^{ik(r+C)} \tag{18}$$

ist daher dieselbe wie die asymptotische Entwicklung (16) der geschlossenen Lösung (15), wobei nur $C = -\pi/4k$ gesetzt werden muß und die Konstante A eine etwas geänderte Bedeutung hat.

Über Funktionen von Delta-Funktionen*

Von B. Gross

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

(Z. Naturforschg. **6 a**, 676—679 [1951]; eingegangen am 16. Juni 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird eine Verallgemeinerung einer bekannten Darstellung der Delta-Funktion gegeben. Die physikalische Bedeutung der neuen Gleichung wird diskutiert. Es ergibt sich, daß sie für recht allgemeine Vorgänge Gültigkeit beanspruchen kann.

Die Nützlichkeit der Diracschen Delta-Funktion hat sich bereits vielfach erwiesen. Zahlreiche Formeln und Darstellungen für diese Funktion, die teils auf empirischem, teils auf analytischem Weg erhalten wurden, sind bekannt. Eine sehr ausführliche Zusammenfassung findet sich etwa bei van der Pol und Bremmer[1]. Bei der Untersuchung von elastischen und elektrischen Nachwirkungsvorgängen[2] und in der Theorie linearer elektrischer Schaltungen sind wir nun auf eine ganz neuartige Beziehung gestoßen, welche recht allgemeine Gültigkeit zu besitzen scheint. Eine eingehendere Diskussion ist daher von Interesse. Die im speziellen Fall zugrunde liegenden physikalischen Probleme sowie eine etwas einschränkendere Fassung sind bereits in den Arbeiten von Pelzer und Gross* enthalten. Hier soll eine allgemeinere Ableitung auf Grund einer von van der Pol und Bremmer aufgestellten Formel gegeben werden. Dazu wird zunächst allgemein der Typ des physikalischen Problems gekennzeichnet, für welchen die Formel von Bedeutung sein kann. Dann folgt eine kurze Zusammenstellung bekannter Formeln, auf Grund derer dann die Ableitung der neuen Gleichung erfolgt. Schließlich wird ihre Anwendung an einem Beispiel gezeigt.

* Die vorliegende Arbeit ist aus Bemerkungen von Herrn Dr. H. Pelzer von der „British Electrical and Allied Research Association" in London entstanden. Sie stellt eine Weiterführung zweier zusammen mit Herrn Dr. Pelzer gemachten Arbeiten dar, von denen eine bereits als „Technical Report" L/T 264 der El. Res. Ass. erschienen ist, während die andere den Proc. Cambridge Philos. Soc. zur Veröffentlichung vorliegt.

I. Beziehungen zwischen Verteilungsfunktionen

Es seien 2 Größen $A(t)$ und $Z(t)$ gegeben, zwischen denen eine eindeutige physikalische Beziehung bestehen soll:

$$A(t) = F[Z(t)] . \tag{1}$$

Die beiden Funktionen A und Z sollen nun gleichzeitig bestimmt sein durch die Werte der Verteilungsfunktionen r_a und r_b eines Parameters p.

$$A(t) = Y[t, r_a(p)] , \tag{2a}$$

$$Z(t) = Y[t, r_b(p)] . \tag{2b}$$

[1] B. van der Pol and H. Bremmer, Operational Calculus, Cambridge University Press 1950, pag. 56—81.

[2] B. Gross, J. appl. Physics **18**, 212 [1947]; **19**, 257 [1948]; B. Gross and H. Pelzer, ebenda **22** [1951].

$$a_{n+1} = \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{2(n+1)} a_n ,$$

und man erhält, ausgehend von $a_0 = 1$, das allgemeine a_n:

$$a_n = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2\left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdots \binom{2n-1}{2}^2}{2^n n!} = \frac{1^2 \cdot 3^2 \ldots (2n-1)^2}{8^n n!} .$$

Dies ist identisch mit dem allgemeinen Koeffizienten der Entwicklung (16), und die nach (8) aus den u_n aufgebaute Lösung

$$u = \frac{A}{r}\left[1 + \frac{1}{8}(ikr)^{-1} + \cdots + a_n (ikr)^{-n} + \cdots\right] e^{ik(r+C)} \tag{18}$$

ist daher dieselbe wie die asymptotische Entwicklung (16) der geschlossenen Lösung (15), wobei nur $C = -\pi/4k$ gesetzt werden muß und die Konstante A eine etwas geänderte Bedeutung hat.

Über Funktionen von Delta-Funktionen*

Von B. Gross

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

(Z. Naturforschg. **6 a**, 676—679 [1951]; eingegangen am 16. Juni 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird eine Verallgemeinerung einer bekannten Darstellung der Delta-Funktion gegeben. Die physikalische Bedeutung der neuen Gleichung wird diskutiert. Es ergibt sich, daß sie für recht allgemeine Vorgänge Gültigkeit beanspruchen kann.

Die Nützlichkeit der Diracschen Delta-Funktion hat sich bereits vielfach erwiesen. Zahlreiche Formeln und Darstellungen für diese Funktion, die teils auf empirischem, teils auf analytischem Weg erhalten wurden, sind bekannt. Eine sehr ausführliche Zusammenfassung findet sich etwa bei van der Pol und Bremmer[1]. Bei der Untersuchung von elastischen und elektrischen Nachwirkungsvorgängen[2] und in der Theorie linearer elektrischer Schaltungen sind wir nun auf eine ganz neuartige Beziehung gestoßen, welche recht allgemeine Gültigkeit zu besitzen scheint. Eine eingehendere Diskussion ist daher von Interesse. Die im speziellen Fall zugrunde liegenden physikalischen Probleme sowie eine etwas einschränkendere Fassung sind bereits in den Arbeiten von Pelzer und Gross* enthalten. Hier soll eine allgemeinere Ableitung auf Grund einer von van der Pol und Bremmer aufgestellten Formel gegeben werden. Dazu wird zunächst allgemein der Typ des physikalischen Problems gekennzeichnet, für welchen die Formel von Bedeutung sein kann. Dann folgt eine kurze Zusammenstellung bekannter Formeln, auf Grund derer dann die Ableitung der neuen Gleichung erfolgt. Schließlich wird ihre Anwendung an einem Beispiel gezeigt.

* Die vorliegende Arbeit ist aus Bemerkungen von Herrn Dr. H. Pelzer von der „British Electrical and Allied Research Association" in London entstanden. Sie stellt eine Weiterführung zweier zusammen mit Herrn Dr. Pelzer gemachten Arbeiten dar, von denen eine bereits als „Technical Report" L/T 264 der El. Res. Ass. erschienen ist, während die andere den Proc. Cambridge Philos. Soc. zur Veröffentlichung vorliegt.

I. Beziehungen zwischen Verteilungsfunktionen

Es seien 2 Größen $A(t)$ und $Z(t)$ gegeben, zwischen denen eine eindeutige physikalische Beziehung bestehen soll:

$$A(t) = F[Z(t)] . \tag{1}$$

Die beiden Funktionen A und Z sollen nun gleichzeitig bestimmt sein durch die Werte der Verteilungsfunktionen r_a und r_b eines Parameters p.

$$A(t) = Y[t, r_a(p)] , \tag{2a}$$

$$Z(t) = Y[t, r_b(p)] . \tag{2b}$$

[1] B. van der Pol and H. Bremmer, Operational Calculus, Cambridge University Press 1950, pag. 56—81.

[2] B. Gross, J. appl. Physics **18**, 212 [1947]; **19**, 257 [1948]; B. Gross and H. Pelzer, ebenda **22** [1951].

Das Bestehen der Gl. (1) hat dann eine Beziehung zwischen r_a und r_b zur Folge:

$$r_a(p) = \Phi[h(p), r_z(p)]. \tag{3}$$

Der allgemeinste Fall wird der eines kontinuierlichen Verteilungsspektrums sein. Man muß aber zulassen, daß ein solches zu einem diskontinuierlichen Spektrum ausartet. Aus physikalischen Gründen ist dann in manchen Fällen zu schließen, daß, wenn eine der Verteilungen diskontinuierlich wird, dies auch für die andere zutrifft. Im Fall diskreter Spektren hat man also

$$r_a(p) = \sum k_i \delta(p - p_i), \tag{4a}$$

$$r_b(p) = \sum l_n \delta(p - p_n), \tag{4b}$$

wobei $\delta(p)$ eine Diracsche Delta-Funktion ist. Andererseits muß die Beziehung zwischen r_a und r_b durch (3) gegeben sein. Hieraus kann auf das Bestehen der folgenden allgemeinen Beziehung geschlossen werden:

$$\delta[h(p), \sum l_n \delta(p - p_n)] = \sum k_i \delta(p - p_i). \tag{5}$$

Im folgenden soll die Ableitung einer solchen Formel auf Grund der Theorie der Delta-Funktion gegeben werden. Zur Einfachheit wird allerdings vorausgesetzt, daß die Summe in (4b) sich auf einen einzigen Term reduziert. Man sieht aber, daß der allgemeinere Ausdruck nichts wesentlich Neues bietet.

II. Bekannte Formeln für Delta-Funktionen

a) Definitionsgleichungen. Wir betrachten eine Funktionenfolge $G(x, \varepsilon)$, wobei die Funktionen G von der Variablen x und dem Parameter ε abhängen. Die Funktionen G sollen nun den folgenden Bedingungen gehorchen:

$$\lim_{\varepsilon=0} G(x, \varepsilon) = 0, \qquad x \neq 0, \tag{6a}$$

$$\lim_{\varepsilon=0} G(x, \varepsilon) = \infty, \qquad x = 0, \tag{6b}$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{-\eta}^{\eta} G(x, \varepsilon)\, dx = 1, \quad \eta > 0. \tag{6c}$$

Wenn dies der Fall ist, so schreibt man symbolisch

$$\lim_{\varepsilon=0} G(x, \varepsilon) = \delta(x). \tag{7}$$

b) Darstellung der Delta-Funktion. Zahlreiche Funktionen genügen diesen Bedingungen. Einen allgemeinen Ausdruck für sie alle anzugeben ist nicht möglich. Für unsere Zwecke genügt, daß

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{K(x/\varepsilon)}{\varepsilon K_0} = \lim_{\varepsilon=0} G(x, \varepsilon) = \lim \delta(x), \tag{8}$$

wobei die Funktion $K(x)$ den Bedingungen genügen muß.

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x)\, dx = K_0, \tag{9a}$$

$$K(0) \neq 0. \tag{9b}$$

Das Integral (9a) soll im Unendlichen und im Nullpunkt absolut konvergieren, so daß also

$$K(x) \sim |x|^{-(1+\sigma)}, \quad \sigma > 0 \text{ für } |x| \to \infty, \tag{10a}$$

$$K(x) \sim |x|^{-(1-\sigma)}, \quad \sigma > 0 \text{ für } |x| \to 0. \tag{10b}$$

Für solche Funktionen läßt sich zeigen, daß die Gl. (6c) selbst für verschwindendes η gilt, vorausgesetzt, daß dieses genügend langsam gegen 0 geht. Es folgt nämlich, daß für jedes $G(x, \varepsilon)$ der Form (8)

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{-\eta(\varepsilon)}^{+\eta(\varepsilon)} G(x, \varepsilon)\, dx = 1, \tag{11a}$$

für jedes endliche oder mit ε gegen 0 gehende η, für das

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\eta(\varepsilon)}{\varepsilon} = \infty. \tag{11b}$$

Dies bedeutet, daß $\eta(\varepsilon)$ so gegen 0 gehen muß, daß der „Buckel" der Delta-Funktion innerhalb des Intervalls bleibt. Aus (10b) folgt weiterhin, daß für jede solche Funktion $G(x, \varepsilon)$ auch

$$\lim_{\varepsilon=\infty} G(x, \varepsilon) = 0, \qquad x \neq 0. \tag{12}$$

c) Summen von Delta-Funktionen. Für das Folgende benötigen wir noch eine bekannte Summenformel. Es ist

$$\delta[h(x)] = \sum \frac{\delta(x - x_i)}{h'(x_i)}, \tag{13}$$

wobei die x_i diejenigen x-Werte sind, für welche die Funktion $h(x)$ ihr Vorzeichen ändert, also normalerweise die Nullstellen der Funktion. Es ist also auch

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{K[h(x)/\varepsilon]}{\varepsilon K_0} = \lim_{\varepsilon=0} G[h(x), \varepsilon] = \sum \frac{\delta(x - x_i)}{h'(x_i)}. \tag{14}$$

d) Glockenkurven. Wir wollen nun weiterhin speziell annehmen, daß die hier in Betracht kommenden Funktionen vom Typ der Glockenkurven

sind, wie dies wohl für die meisten in der Physik auftretenden Verteilungskurven zutrifft. Das heißt, es soll sich stets um solche Funktionsfolgen $G(x, \varepsilon)$ handeln, für die

$$G(x, \varepsilon) > 0\,, \qquad -\infty < x < \infty\,, \tag{15a}$$

$$\frac{dG(x, \varepsilon)}{dx} \gtrless x\,, \quad x \gtrless 0\,. \tag{15b}$$

Denselben Bedingungen unterliegt also auch die Funktion $K(x/\varepsilon)$.

III. Funktionen von Delta-Funktionen

Wir verallgemeinern die Darstellung (8), indem wir den Parameter ε seinerseits durch eine der Gl. (6)

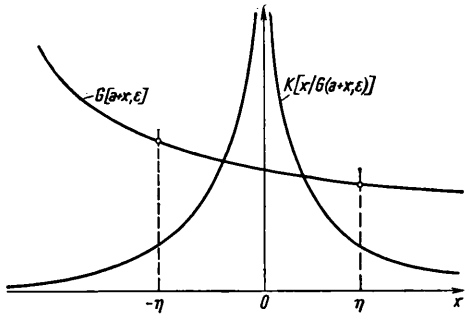


Abb. 1.

gehorchende Funktion $G(x + a, \bar{\varepsilon})$ ersetzen mit $a > 0$. Die so erhaltene Funktion sei $F(x, \bar{\varepsilon})$:

$$F(x, \varepsilon) = \frac{1}{G(x + a, \varepsilon)} \frac{K[x/G(x + a, \varepsilon)]}{K_0}\,, \quad a > 0\,, \tag{16}$$

wobei für $\bar{\varepsilon}$ zur Einfachheit wieder ε gesetzt ist.

Der so gegebene Ausdruck soll nun untersucht werden. Man sieht zunächst leicht, daß unter den gegebenen Bedingungen (10)

$$\lim_{\varepsilon = 0} F(x, \varepsilon) = 0\,, \quad x \neq 0\,, \tag{17a}$$

$$\lim_{\varepsilon = 0} F(x, \varepsilon) = \infty\,, \quad x = 0\,. \tag{17b}$$

Somit bleibt nur noch die Betrachtung des Integrals über F. Die gegenseitige Lage der Funktionen G und K ist in Abb. 1 dargestellt. Wir betrachten zunächst das Integral in der Umgebung von $x = 0$, innerhalb eines Intervalles $\pm \eta$. Wegen (15b) folgt

$$G(a - \eta, \varepsilon) \geq G(a + x, \varepsilon) \geq G(a + \eta, \varepsilon)\,, \quad |x| \leq \eta \tag{18a}$$

$$K[x/G(a + \eta, \varepsilon)] < K[x/G(a + x, \varepsilon)] \leq K[x/G(a - \eta, \varepsilon)]\,, \quad x \leq \eta \tag{18b}$$

und hieraus, wenn man noch abkürzend setzt

$$G_+ = G(a + \eta, \varepsilon)\,, \tag{19a}$$

$$G_- = G(a - \eta, \varepsilon)\,, \tag{19b}$$

$$\int_{-\eta}^{\eta} \frac{K[x/G_+]}{G_- K_0}\, dx \leq \int_{-\eta}^{\eta} F(x, \varepsilon)\, dx \leq \int_{-\eta}^{\eta} \frac{K[x/G_-]}{G_+ K_0}\, dx \tag{20}$$

und hieraus

$$\lim_{\varepsilon = 0} \frac{G_+}{G_-} \int_{-\eta/G_+}^{\eta/G_+} \frac{K(u)\, du}{K_0} \leq \lim_{\varepsilon = 0} \int_{-\eta}^{\eta} F(x, \varepsilon)\, dx \leq \lim_{\varepsilon = 0} \frac{G_-}{G_+} \int_{-\eta/G_-}^{\eta/G_-} \frac{K(u)\, du}{K_0}\,. \tag{21}$$

Alle 3 Grenzwerte werden gleich 1, wenn man $\eta(\varepsilon)$ so bestimmt, daß

$$\lim_{\varepsilon = 0} \eta(\varepsilon) = 0\,, \tag{22a}$$

$$\lim_{\varepsilon = 0} \frac{G(a + \eta, \varepsilon)}{G(a - \eta, \varepsilon)} = \lim_{\varepsilon = 0} \frac{G(a - \eta, \varepsilon)}{G(a + \eta, \varepsilon)} = 1\,, \tag{22b}$$

$$\lim_{\varepsilon = 0} \frac{\eta(\varepsilon)}{G(a + \eta, \varepsilon)} = \lim_{\varepsilon = 0} \frac{\eta(\varepsilon)}{G(a - \eta, \varepsilon)} = \infty\,. \tag{22c}$$

Dies bedeutet wieder, daß man $\eta(\varepsilon)$ so gegen 0 gehen läßt, daß sich der ganze Buckel der Glockenkurve innerhalb des Intervalls befindet. In dem noch bleibenden Teilintegral

$$\lim_{\varepsilon = 0} \left\{ \int_{-\infty}^{-\eta} + \int_{+\eta}^{+\infty} \right\} F(x, \varepsilon)\, dx\,, \tag{23}$$

ist der Integrand überall endlich und geht im ganzen Integrationsgebiet mit ε gegen 0. Im Unendlichen sind die Integrale wegen (10a) absolut konvergent. Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß der Integrand auch für $x = -a$ wegen (12) 0 wird; die unendlich kleine Umgebung dieses Punktes trägt übrigens in der Grenze einen verschwindenden Beitrag zum Integral. Somit wird also

$$\lim_{\varepsilon = 0} \int_{-\eta}^{+\eta} F(x, \varepsilon)\, dx = 1\,, \tag{17c}$$

für jedes endliche oder unendliche oder auch wie (22) gegen 0 gehende η. Die Gln. (17) für die Funktion F sind aber identisch mit den Gln. (6) für die Funktion G. Somit wird also

$$\lim_{\varepsilon = 0} F[x, G(x + a, \varepsilon)] = \lim_{\varepsilon = 0} F(x, \varepsilon) = \delta(x)\,. \tag{24}$$

Auf Grund von (14) folgt dann auch in ähnlicher Weise, daß

$$\lim_{\varepsilon=0} F[h(x), G(x+a, \varepsilon)] = \lim_{\varepsilon=0} F[h(x), \varepsilon)] = \sum \frac{\delta(x-x_i)}{h(x_i)}. \quad (25)$$

Hiermit ist unter den gegebenen Bedingungen die Gültigkeit der Gl. (5) gezeigt, die wir aus physikalischen Gründen gefolgert haben.

IV. Anwendung

Eine bekannte Darstellung der Delta-Funktion durch Glockenkurven ist

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-(x/\varepsilon)^2}. \quad (26)$$

Eine andere solche Darstellung ist, wie von Pelzer und Gross gezeigt wurde,

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi \varepsilon}{\cosh x + \cos \pi (1-\varepsilon)}. \quad (27)$$

Mit

$$\eta(\varepsilon) = \varepsilon^{1-\sigma}, \quad 1 > \delta > 0, \quad (28a)$$

wird

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\cosh(a-\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)}{\cosh(a+\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)} = 1, \quad (28b)$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\varepsilon^{1-\sigma}}{\sin \pi \varepsilon} [\cosh(a+\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)] = \infty. \quad (28c)$$

Die Bedingungen (22) sind also erfüllt, und man erhält für die Funktion (27) eine Beziehung, die sich *formal* schreiben läßt

$$\frac{1}{\delta(x+a)\sqrt{\pi}} e^{-[x/\delta(x+a)]^2} = \delta(x). \quad (29)$$

Die Funktion (27) hat nicht die Form (8). Sie kann aber in der Umgebung des Punktes $x = 0$, $\varepsilon = 0$, entwickelt werden, und die Entwicklung zeigt, daß sie in diesem Gebiet auf die Form (8) gebracht werden kann. Außerhalb des Nullpunktes sind die Funktionen für endliches ε überall endlich und gehen mit ε gegen 0. Die Integrale im Unendlichen konvergieren absolut. Unter solchen Bedingungen läßt sich ein dem obigen ähnlicher Beweis durchführen. Man schließt hieraus, daß die beiden Funktionen (26) und (27) vertauscht werden können, und hieraus folgt eine Beziehung, die sich *formal* schreiben läßt

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin[\pi \delta(x+a)]}{\cosh x + \cos \pi [1-\delta(x+a)]} = \delta(x). \quad (30)$$

Herrn Professor Guido Beck ist Verfasser für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sehr zu Dank verpflichtet.

Über die spektrale Empfindlichkeit eines Neutronenzählers mit Bremsmantel

Von Georg Pfotzer

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6a**, 679—688 [1951]; eingegangen am 15. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird eine Methode für die Berechnung der spektralen Empfindlichkeit eines borhaltigen Neutronenzählers mit einem Bremsmantel aus Paraffin beschrieben. Die Empfindlichkeit ist bestimmt durch die energieabhängigen Verluste an schnellen Neutronen während des Bremsprozesses und die ebenfalls von der ursprünglichen Energie abhängige Quellenverteilung thermischer Neutronen. Der spektrale Meßbereich wird bei hohen Energien im wesentlichen durch die Bremsverluste, bei kleinen Energien durch die Rückdiffusion und den Einfang der thermisch gewordenen Neutronen beschnitten. Die einzelnen Abhängigkeiten können stufenweise erfaßt werden und erlauben eine Berechnung der spektralen Empfindlichkeit für verschiedene Abmessungen von Zählrohr und Bremsmantel.

Der spektrale Meßbereich von Neutronenzählern, deren Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronengeschwindigkeit v umgekehrt proportional ist, beschränkt sich bei mäßigen Intensitäten praktisch auf das Gebiet der langsamen, nahezu thermischen Neutronen. Zähler dieser Kategorie sind heutzutage fast ausschließlich Geiger-Zähler mit borhaltigem Wandbelag oder mit einer BF_3-Gasfüllung, die im Proportionalbereich betrieben werden und auf die α-Teilchen der $^{10}B(n, \alpha)^7Li$-Reaktion ansprechen. Da solche Zähler besonders zuverlässig arbeiten, verwendet man sie auch zum Nachweis schneller Neutronen, indem

Auf Grund von (14) folgt dann auch in ähnlicher Weise, daß

$$\lim_{\varepsilon=0} F[h(x), G(x+a, \varepsilon)] = \lim_{\varepsilon=0} F[h(x), \varepsilon)] = \sum \frac{\delta(x-x_i)}{h(x_i)}. \quad (25)$$

Hiermit ist unter den gegebenen Bedingungen die Gültigkeit der Gl. (5) gezeigt, die wir aus physikalischen Gründen gefolgert haben.

IV. Anwendung

Eine bekannte Darstellung der Delta-Funktion durch Glockenkurven ist

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-(x/\varepsilon)^2}. \quad (26)$$

Eine andere solche Darstellung ist, wie von Pelzer und Gross gezeigt wurde,

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi \varepsilon}{\cosh x + \cos \pi (1-\varepsilon)}. \quad (27)$$

Mit

$$\eta(\varepsilon) = \varepsilon^{1-\sigma}, \quad 1 > \delta > 0, \quad (28a)$$

wird

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\cosh(a-\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)}{\cosh(a+\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)} = 1, \quad (28b)$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\varepsilon^{1-\sigma}}{\sin \pi \varepsilon} [\cosh(a+\varepsilon^{1-\sigma}) + \cos \pi (1-\varepsilon)] = \infty. \quad (28c)$$

Die Bedingungen (22) sind also erfüllt, und man erhält für die Funktion (27) eine Beziehung, die sich *formal* schreiben läßt

$$\frac{1}{\delta(x+a)\sqrt{\pi}} e^{-[x/\delta(x+a)]^2} = \delta(x). \quad (29)$$

Die Funktion (27) hat nicht die Form (8). Sie kann aber in der Umgebung des Punktes $x = 0$, $\varepsilon = 0$, entwickelt werden, und die Entwicklung zeigt, daß sie in diesem Gebiet auf die Form (8) gebracht werden kann. Außerhalb des Nullpunktes sind die Funktionen für endliches ε überall endlich und gehen mit ε gegen 0. Die Integrale im Unendlichen konvergieren absolut. Unter solchen Bedingungen läßt sich ein dem obigen ähnlicher Beweis durchführen. Man schließt hieraus, daß die beiden Funktionen (26) und (27) vertauscht werden können, und hieraus folgt eine Beziehung, die sich *formal* schreiben läßt

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin[\pi \delta(x+a)]}{\cosh x + \cos \pi [1-\delta(x+a)]} = \delta(x). \quad (30)$$

Herrn Professor Guido Beck ist Verfasser für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sehr zu Dank verpflichtet.

Über die spektrale Empfindlichkeit eines Neutronenzählers mit Bremsmantel

Von Georg Pfotzer

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weißenau

(Z. Naturforschg. **6a**, 679—698 [1951]; eingegangen am 15. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird eine Methode für die Berechnung der spektralen Empfindlichkeit eines borhaltigen Neutronenzählers mit einem Bremsmantel aus Paraffin beschrieben. Die Empfindlichkeit ist bestimmt durch die energieabhängigen Verluste an schnellen Neutronen während des Bremsprozesses und die ebenfalls von der ursprünglichen Energie abhängige Quellenverteilung thermischer Neutronen. Der spektrale Meßbereich wird bei hohen Energien im wesentlichen durch die Bremsverluste, bei kleinen Energien durch die Rückdiffusion und den Einfang der thermisch gewordenen Neutronen beschnitten. Die einzelnen Abhängigkeiten können stufenweise erfaßt werden und erlauben eine Berechnung der spektralen Empfindlichkeit für verschiedene Abmessungen von Zählrohr und Bremsmantel.

Der spektrale Meßbereich von Neutronenzählern, deren Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronengeschwindigkeit v umgekehrt proportional ist, beschränkt sich bei mäßigen Intensitäten praktisch auf das Gebiet der langsamen, nahezu thermischen Neutronen. Zähler dieser Kategorie sind heutzutage fast ausschließlich Geiger-Zähler mit borhaltigem Wandbelag oder mit einer BF_3-Gasfüllung, die im Proportionalbereich betrieben werden und auf die α-Teilchen der $^{10}B(n, \alpha)^7Li$-Reaktion ansprechen. Da solche Zähler besonders zuverlässig arbeiten, verwendet man sie auch zum Nachweis schneller Neutronen, indem

man sie mit einer wasserstoffhaltigen Substanz (Wasser, Paraffin u. dgl.) umgibt, in der die schnellen Neutronen gebremst werden. Dabei tritt aber die Komplikation auf, daß die spektrale Empfindlichkeit stark von der Dicke und Geometrie des Bremsmantels abhängt und die gemessenen Intensitäten u. U. nicht einfach zu interpretieren sind.

Die Angaben in der Literatur über die spektrale Empfindlichkeit solcher Zähler beschränken sich je nach den experimentellen Erfordernissen auf empirische Daten oder ungefähre Eingrenzungen des Energiebereiches. Soweit dem Verf. bekannt ist, finden sich die am weitesten gehenden Hinweise in einer Arbeit von Bethe, Korff und Placzek[1], allerdings auf eine Nachweismethode der Indikatorreaktion im ganzen Bremsblock zugeschnitten.

In einer neueren Arbeit von Hanson und McKibben[2] über einen sogenannten „flat response Counter" (auch langer Zähler genannt) wird darauf verwiesen, daß eine theoretische Behandlung des Problems nicht vorliege, eine ähnliche Bemerkung findet sich auch in der Monographie von Rossi und Staub[3] „Ionisation Chambers and Counters".

Wir haben nun im Zusammenhang mit dem Problem der Intensitätsmessung mäßig schneller Neutronen in der Atmosphäre den Versuch unternommen, die spektrale Empfindlichkeit eines BF_3-Zählers mit Paraffinmantel für isotrope Richtungsverteilung der einfallenden Neutronen abzuschätzen. Die angewandte Methode wird im folgenden beschrieben und an einem numerischen Beispiel für einen Zähler erläutert, wie er von Agnew, Bright und Froman[4] zur Messung mäßig schneller Neutronen in der hohen Atmosphäre benützt wurde.

I. Methodische Übersicht

In Abb. 1 ist das Schema einer Zählanordnung, das wir unserer Rechnung zugrunde legen wollen, dargestellt, ein zylindrischer Paraffinblock, in dem ein BF_3-Zähler achsenzentriert eingebaut ist. Die Länge des Zählers wird zunächst unbegrenzt angenommen, eine Näherung, die bei praktischen Anordnungen im allgemeinen soweit erfüllt ist, daß der Einfluß der endlichen Länge als Korrektur behandelt werden kann.

Wegen der $1/v$-Abhängigkeit der Empfindlichkeit des BF_3-Zählers ist die Impulsdichte praktisch nur von der Flußdichte $(nv)^*$, der auf thermische Geschwindigkeit v^* abgebremsten Neutronen, abhängig, wogegen der Einfluß schneller Neutronen, die den Zähler mit überthermischer Energie durchsetzen, vernachlässigt werden kann. Mit n^* sei hierbei die Gleichgewichtsdichte thermischer Neutronen im Zähler bezeichnet.

Die Aufgabe besteht nun darin, die Flußdichte $(nv)^*$ in Abhängigkeit von der Eintrittsenergie schneller Neutronen zu berechnen. Sie gliedert sich:

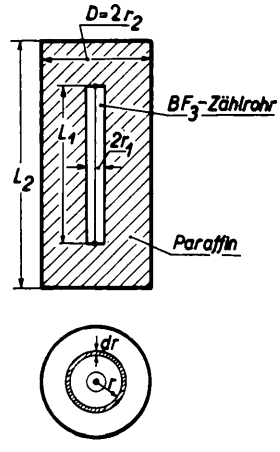


Abb. 1. Schema eines BF_3-Zählers mit zylindrischem Bremsmantel.

a) in die Erfassung der Verluste an schnellen Neutronen, die beim Bremsprozeß auftreten,
b) in die Berechnung der zylindersymmetrischen Verteilung der Quellen thermischer Neutronen[5],
c) Ermittlung der Flußdichte $(nv)^*$ thermischer Neutronen durch Lösung des Diffusionsproblems mit der durch b gegebenen Quellenverteilung.

Diese Teilaufgaben sind für verschiedene Eintrittsenergien gesondert zu lösen, woraus sich dann die spektrale Empfindlichkeit einer Zählanordnung mit bestimmten Abmessungen von Bremsmantel und Zählrohr ergibt.

Als Bremssubstanz wird ein Paraffin mit der Dichte 0,9, entsprechend $7{,}6 \cdot 10^{22}$ H-Atomen/cm³ zugrunde gelegt. Der Einfluß der Kohlenstoffatome auf die Bremsung wird als unwesentlich vernachlässigt.

[1] H. A. Bethe, S. A. Korff u. G. Placzek, Physic. Rev. **57**, 574 [1940].
[2] A. O. Hanson u. J. L. McKibben, Manuskript 11. Februar 1947. AEC Oak Ridge, Tennessee 5-2-49-850-A 3671.
[3] B. Rossi u. H. Staub, „Ionisation Chambers and Counters", 1. Aufl. McGraw-Hill Book Company Inc. 1949.
[4] H. M. Agnew, W. C. Bright u. D. Froman, Physic. Rev. **72**, 203 [1947].
[5] Wo im folgenden von Quellenhäufigkeit oder Quelldichte die Rede ist, sind diese Begriffe, wenn nichts anderes bemerkt ist, auf thermische Neutronen bezogen. Ebenso soll das Zeichen * auf thermische Energie hinweisen.

II. Bremsverluste, Längenkorrektion und sphärische Quellenverteilung

a) Verluste vor dem ersten Bremsstoß

Am einfachsten lassen sich die Verluste an schnellen Neutronen bis zum ersten Bremsstoß übersehen. Durch ein Flächenelement auf der Hüllfläche des Bremszylinders mögen in der Zeiteinheit $N(E_0)$ Neutronen mit Energien zwischen E_0 und $E_0 + dE_0$ in gleichmäßiger Richtungsverteilung innerhalb des Raumwinkels 2π in den Bremsblock eintreten (Abb. 2). Sie durchlaufen zunächst eine freie Weglänge λ, ehe sie den ersten Zusammenstoß mit einem H-Atom erleiden. Bis dahin bleiben aber nur diejenigen Neutronen innerhalb des Bremsblockes, deren

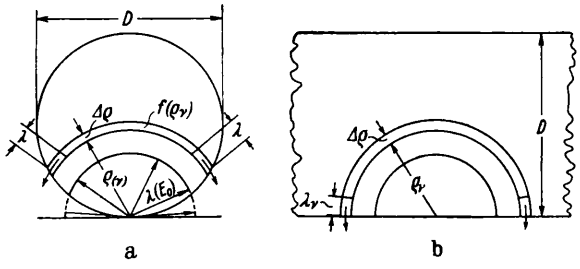


Abb. 2. Lage der Bremsschalen (Stoßdistanzen) innerhalb des Paraffinzylinders (Erläuterungen im Text).

Bewegungsrichtung auf den Ausschnitt aus der Kugelfläche mit dem Radius λ hinzielt. Rechnen wir die eingeschlossene Fläche als Bruchteil $f(\varrho)$ der Vollkugelfläche $4\pi\varrho^2$ und setzen für die erste Stoßdistanz ϱ_1 als Mittelwert die mittlere freie Weglänge λ ein, so ist die Zahl der Neutronen $N_1(E_0)$, welche die erste Stoßfläche erreicht:

$$N_1 = N(E_0)\, 2\, f(\lambda). \qquad (1-0)$$

Der Rest entkommt wieder ins Freie.

b) Verluste bei weiteren Bremsstößen

Zur Abschätzung der Verluste bei weiteren Bremsstößen legen wir nun folgende vereinfachende Annahmen zugrunde:

1. Die Entfernung der Neutronen von der Eintrittsstelle soll von Stoß zu Stoß größer werden.
2. Auf einer Bremsstufe zwischen dem ν-ten und $(\nu+1)$-ten Stoß sollen die Neutronen im Mittel in einem Abstand zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ von der Eintrittsstelle anzutreffen sein.

Diese Voraussetzungen sind annähernd erfüllt, solange die Einfallsrichtung von der Mehrzahl der Neutronen noch deutlich bevorzugt ist. Das ist aber gerade am Anfang des Bremsprozesses der Fall. Bei den ersten Bremsstößen treten nun, wie die Rechnung später zeigt, die hauptsächlichen Verluste schneller Neutronen auf, weil die freien Weglängen hier noch besonders groß sind. Mit zunehmendem „Bremsalter" (in der amerikanischen Literatur auch als „Fermi age" bezeichnet) ist aber ein großer Teil der Neutronen schon thermisch geworden, so daß der absolute Ausfall bedeutungslos wird.

Es mögen nun in der Zeiteinheit N_ν schnelle Neutronen den ν-ten Bremsstoß auf einer Fläche $4\pi\varrho_\nu^2 f(\varrho_\nu)$ erleiden (s. Abb. 2). Dann dürfen sie sich nach unserer Voraussetzung bis zum $(\nu+1)$-ten Stoß nur im Volumen $4\pi\varrho^2_\nu f(\varrho_\nu)\Delta\varrho_\nu$ aufhalten, wobei sie sich aber tangential zwischen den beiden Kugelflächen im Abstand $\Delta\varrho_\nu$ ausbreiten können. Von den Neutronen, die sich innerhalb der Kugelschale in einer Entfernung λ_ν vom Rand befinden, wird nun ein Teil durch die Grenzfläche ins Freie entkommen. Da nur 2 zueinander senkrechte tangentiale Transportrichtungen mit je einer Plus- und Minuskomponente erlaubt sein sollen, wovon eine auf die Grenzfläche zeigt, kann die Verlustquote dieses Grenzbezirkes zu $^1/_4$ angesetzt werden. Ist nun S die Länge der Schnittlinie zwischen der Kugelfläche $4\pi\varrho^2_\nu$ und der Mantelfläche des Zylinders und $S\lambda_\nu\Delta\varrho_\nu$ das Randvolumen bis zur Tiefe λ_ν, ferner $N_\nu/4\pi\varrho^2_\nu f(\varrho_\nu)\Delta\varrho_\nu$ die Neutronendichte[6] zwischen zwei Stoßflächen, so erhalten wir für den Verlust an schnellen Neutronen je Stoß

$$\Delta N_\nu = \frac{1}{4}\,\frac{N_\nu S\lambda_\nu}{4\pi\varrho_\nu^2 f(\varrho_\nu)}. \qquad (2-0)$$

Die Größe $f(\varrho)$ kann für den Schnitt eines Zylinders mit dem Durchmesser D und einer Kugel mit dem Radius ϱ bis nahe $\varrho = D$ durch die Beziehung:

$$f(\varrho) = 0{,}5 - \varrho/4D \quad \text{für} \quad \varrho/D \leqq 0{,}7 \qquad (3-0)$$

genügend gut angenähert werden. Für $\varrho \gg D$ werden schließlich aus der Kugel 2 Flächen ausgeschnitten, die sich mehr und mehr der Größe der beiden Zylinderendflächen nähern, woraus für $f(\varrho)$ folgt:

$$f(\varrho) = 0{,}5\, D^2/\varrho^2 \quad \text{für} \quad \varrho \gg D. \qquad (4-0)$$

[6] Gemeint ist die Dichte, welche durch das Eindringen der N_ν schnellen Neutronen in dem Volumenbereich zwischen zwei Stoßflächen entsteht.

Die Funktion $f(\varrho)$ ist in Abb. 3 dargestellt. Der Verlauf in dem Zwischengebiet, in dem obige Näherungen nur unvollkommen gelten, ist durch graphische Integration des entsprechenden Flächenintegrals ermittelt. Die Länge der Schnittlinie von Zylinder und Kugel ist:

$$S = 2\pi\varrho \quad \text{für} \quad \varrho/D \ll 1$$
$$S = 2{,}4\,\varrho \quad \text{für} \quad \varrho/D = 1$$
$$S = 2\pi D \quad \text{für} \quad \varrho/D \gg 1.$$

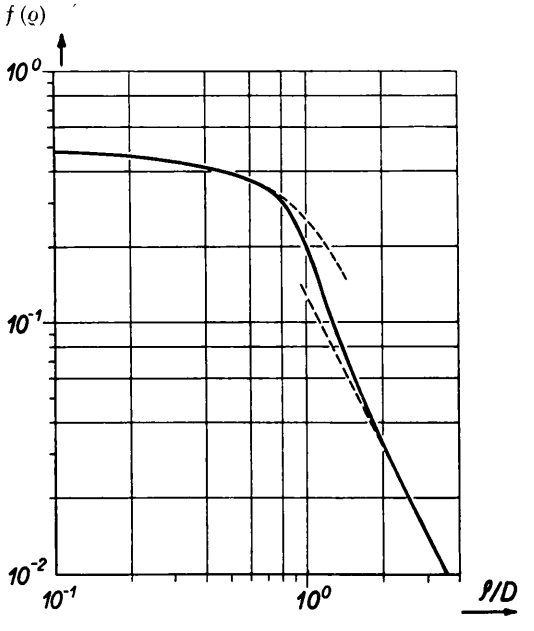


Abb. 3. Stoßfläche innerhalb des Paraffinzylinders in Bruchteilen der Vollkugelfläche $4\pi\varrho^2$.

Sie kann somit im Intervall $0 \leqq \varrho/D \leqq 1$ mit ausreichender Genauigkeit durch den Mittelwert

$$S \approx 2{,}2\,\pi\,\varrho \qquad (5\text{—}0)$$

dargestellt werden. Daß sie sich für $\varrho/D > 1$ dem doppelten Wert des Zylinderumfanges nähert, ist ohne weiteres verständlich.

Mit diesen Werten geht Gl. (2—0) über in:

$$\Delta N_\nu = \frac{N_\nu \lambda_\nu\, 0{,}137}{f(\varrho_\nu)\,\varrho_\nu}. \qquad (2\text{—}1)$$

Die Wahrscheinlichkeit nun, daß der verbleibende Rest $N_\nu - \Delta N_\nu$ beim ν-ten Stoß thermisch wird, kann offenbar dem Verhältnis der Stoßzahl, die ein Neutron bis zum ν-ten Stoß hinter sich gebracht hat, zur mittleren Stoßzahl ν_0, bei der die Neutronen im Mittel thermisch werden, gleich gesetzt werden. Die Zahl der Neutronen, die beim ν-ten Stoß innerhalb des Blocks thermisch wird, ist also:

$$\Delta N^*_\nu = N_\nu (1 - \Delta N_\nu)\,\frac{\nu}{\nu_0}. \qquad (6\text{—}0)$$

Bilden wir nun die Summe für alle ν, indem wir für N_ν jeweils die Zahl der Neutronen einsetzen, die auf der $(\nu-1)$-ten Stufe weder thermisch geworden, noch aus dem Block entkommen sind, und dividieren die Summe über alle ΔN^* durch $N(E_0)$, so ergibt sich als Wahrscheinlichkeit, daß Neutronen der Energie E_0 im Bremsblock thermisch werden:

$$W^*(E_0) = \frac{\sum \Delta N^*}{N(E_0)} = \frac{1}{N(E_0)} \sum_{\nu=1}^{\nu=\nu_0} N_\nu \left(1 - \frac{0{,}137\,\lambda_\nu}{f(\varrho_\nu)\,\varrho_\nu}\right) \frac{\nu}{\nu_0}, \qquad (7\text{—}0)$$

wobei $N_1 = 2f\{\lambda(E_0)\} \cdot N(E_0)$ zu setzen ist.

Für die Zuordnung von ν und ϱ_ν ist nun ein kleiner Umweg notwendig:

Nach Fermi[9] gilt die Beziehung:

$$6\,\lambda^2(E) \ln \frac{E_{i-1}}{E_i} = \overline{\varrho_i^2} - \overline{\varrho_{i-1}^2}, \quad E_{i-1} > E_i,$$

wobei man $\overline{\varrho^2}_{i-1}$ und $\overline{\varrho^2}_i$ als mittlere Quadrate der Entfernungen von einem Quellpunkt definieren kann, in denen Neutronen der Energien E_i bzw. E_{i-1} angetroffen werden, die den Quellpunkt mit gleicher Energie E_0 verlassen haben. Entsprechend ist für eine Energiedifferenz $E_0 - E_\mu$

$$\sum_{i=1}^{\mu} \overline{\varrho_i^2} - \overline{\varrho_{i-1}^2} = \overline{\varrho_\mu^2} - \overline{\varrho_0^2} = 6 \sum_{1}^{\mu} \lambda_{i,i-1}(E) \ln \frac{E_i}{E_i}^{1}.$$

Da für E_0, die Quellenenergie, $\overline{\varrho_0^2}$ verschwinden muß, folgt aus der Summe mit $E_\mu \equiv E^*$ und $\overline{\varrho_\mu^2} \equiv \overline{\varrho_*^2}$ das mittlere Quadrat der Entfernungen, in denen Neutronen der Quellenenergie E_0 thermisch werden[7]. Die Wurzel aus diesem Wert, welche man in diesem Zusammenhang als mittleren Bremsradius ϱ^* bezeichnen

[7] $\lambda(E) = \dfrac{1}{7{,}6 \cdot 10^{22} \cdot \sigma(E)}$, $\sigma(E)$ = atomarer Streuquerschnitt für Wasserstoff. $7{,}6 \cdot 10^{22}$ = Zahl der H-Atome je cm³ Paraffin. Die Summe wurde mit Energiestufen $(E_i - 1)/E_i = 10$ gebildet und im Gebiet starker Änderung von λ für eine Stufe der geometrische Mittelwert genommen. Als untere Grenze wurden zunächst 16 eV eingesetzt und die Summe bei diesem Wert an die experimentellen Daten von Amaldi und Fermi[9] angeschlossen. Die empirischen Werte von $\sigma(E)$ haben wir der Zusammenstellung von R. K. Adair, Rev. mod. Physics **22**, 249 [1950], entnommen.

kann, ist in Abb. 4 in Abhängigkeit von E_0 aufgezeichnet.

Bei der Streuung an H-Kernen sinkt nun die Energie eines Neutrons pro Stoß im Mittel auf E/e ab[8]. Es ist also $\Delta\nu = \Delta \ln E$. Daraus folgt auch $\nu_0 = \ln E_0/E^*$ und $\nu = \ln E_0/E$.

Die Stoßzahlen ν_0 sind der Energieskala in Abb. 4 direkt zugeordnet. Den für unsere Rechnung benötigten Radius ϱ_ν findet man leicht, indem man von E_0 aus ν Einheiten des $\ln E$ abwärts geht. Dann ist die Differenz der beiden Bremsstrecken:

$$\varrho_{\ln E_0} - \varrho_{\ln E_0 - \nu} = \varrho_\nu . \qquad (8—0)$$

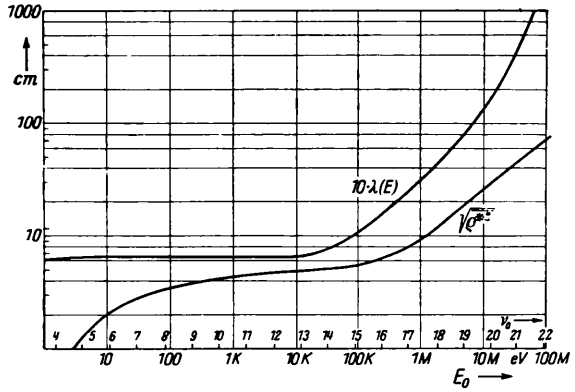


Abb. 4. Bremsradius ϱ^*, mittlere freie Weglänge $\lambda(E)$ und Stoßzahlen ν_0, in Abhängigkeit von der Eintrittsenergie E_0 der schnellen Neutronen.

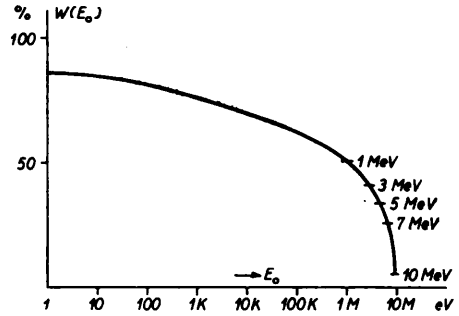


Abb. 5. Prozentuale Ausbeute an thermischen Neutronen während der Bremsung in Abhängigkeit von der Eintrittsenergie.

λ_ν in Gl. (8) ist entsprechend für den Energiewert $E_\nu = E_0 \cdot e^{-\nu}$ über den atomaren Streuquerschnitt zu berechnen (vgl.[7]) und kann ebenfalls unmittelbar der Abb. 4 entnommen werden. Damit sind alle Größen für die Berechnung von $W^*(E_0)$ bekannt. Zur Veranschaulichung praktisch vorkommender Verhältnisse ist die Ausbeute an schnellen Neutronen für den thermischen Energiebereich für einen Zylinder von 14 cm Durchmesser in Abb. 5 eingezeichnet. Die Werte sind bereits für eine endliche Länge von 38 cm korrigiert, worauf wir in Abschn. d noch zu sprechen kommen. Abb. 5 zeigt vor allem, daß die Bremsverluste bei kleinen Energien gering sind, mit wachsender Energie erst langsam und schließlich schnell zunehmen, sobald die mittlere Bremsstrecke mit dem Zylinderdurchmesser vergleichbar wird.

c) Sphärische Verteilung der thermischen Neutronen

Die Reihenentwicklung der Gl. (7 — 0) liefert nun eine sphärische Verteilung der thermischen Neutronen um eine einseitig emittierende Punktquelle schneller Neutronen. Nach unseren vereinfachenden Voraussetzungen müßten danach alle Neutronen in einer Entfernung des mittleren Bremsradius thermisch geworden sein. Diese Vorstellung war ausreichend, um die Verluste der schnellen Neutronen zu erfassen. In Wirklichkeit fallen natürlich auch noch thermische Neutronen jenseits der mittleren Bremsstrecke an. Offensichtlich unterscheidet sich die sphärische Verteilung thermischer Neutronen in einiger Entfernung von der Außenwand nicht wesentlich von der einer Punktquelle in einem unbegrenzten Medium. Wir legen daher unserer Verteilung die Lösung für eine Punktquelle im unbegrenzten Streumedium zugrunde und berücksichtigen den Einfluß der Ränder (Bremsverluste) durch eine geeignete Normierung der Konstanten. Der analytische Ausdruck für eine solche Verteilung lautet[8]:

$$h'(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = C'\,\varrho^2\, e^{-\frac{\varrho^2}{2l^2}}\,\mathrm{d}\varrho , \qquad (9—0)$$

mit $l(E_0) = (\overline{\varrho^{*2}}/3)^{1/2}$, der Bremsdistanz, bei der die Verteilung ein Maximum hat[9]. Die Verluste an schnellen Neutronen führen wir in Gl. (9 — 0) ein, indem wir das Integral der Verteilung über die möglichen Distanzen innerhalb des Blockes gleich $W_c(E_0)$ setzen. Dadurch ist die Konstante C' normiert. Der Index c bei $W_c(E_0)$ soll andeuten, daß nötigenfalls

[8] Man vgl. hierzu: H. Soodak u. E. C. Campbell, Elementary Pile Theory, S. 38, Gl. (9—11), John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Limited, London 1950, und beachte, daß wir mit $h'(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho$ alle Neutronenquellen im Abstand zwischen ϱ und $\varrho + \mathrm{d}\varrho$ zusammengefaßt haben und $h'(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho$ keine Dichteverteilung der Neutronen darstellt. Diese wäre vielmehr $\sim \frac{h'(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho}{\varrho^2}$ also eine reine Gauß-Verteilung.

[9] Vgl. E. Amaldi u. E. Fermi, Physic. Rev. **50**, 899 [1936], sowie Bethe, Korff u. Placzek[1].

noch eine Korrektur für den Einfluß der endlichen Länge des Zylinders anzubringen ist.

d) Korrektur für den Einfluß der endlichen Zylinderlänge L

Wir stellen uns vor, daß jedem Flächenelement dF der Zylindermantelfläche ein sphärisch begrenzter Bremsbereich mit dem Radius $l(E_0)$ zugeordnet ist. Die Anzahl der thermischen Neutronen, die als schnelle durch dF eingedrungen sind, ist in erster Näherung dem Volumenverhältnis des Bremsbereiches innerhalb des Zylinders zur Halbkugel proportional. An den Zylinderenden werden diese Bereiche abgeschnitten, und zwar über einem Flächenelement unmittelbar am Ende des Zylinders zur Hälfte, gerade nicht mehr über einem Flächenelement in der Entfernung l von den ebenen Grenzflächen (s. Abb. 6).

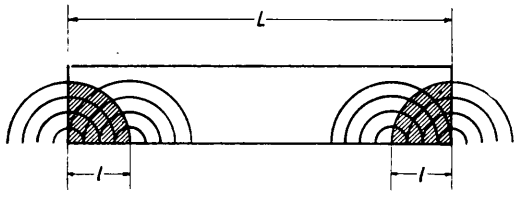


Abb. 6. Zur Veranschaulichung der Längenkorrektur von $W(E_0)$ (Erl. im Text).

$W(E_0)$ bleibt daher im Mittelteil $L-2l$ unverändert, geht aber auf $^3/_4$ des Wertes für den unendlich langen Zähler im Grenzbereich bis zum Abstand l von den Enden herunter.

Damit ergibt sich eine für normale Verhältnisse ($D \ll L$) ausreichende Korrektion:

$$W_c(E_0) = W(E_0)\left\{1 - \frac{l(E_0)}{2L}\right\}. \qquad (10\text{—}0)$$

Diese wirkt sich vor allem bei hohen Neutronenenergien aus (Bremsstrecke merklicher Bruchteil der Zählerlänge).

III. Zylindersymmetrische Verteilung der Quellen für thermische Neutronen

Die Verluste an schnellen Neutronen, die während einer verhältnismäßig kleinen Zahl von Bremsstößen (s. Abb. 5) auftreten, begrenzen die Empfindlichkeit des Zählers gegenüber Neutronen mit großen Energien. Im Gegensatz hierzu sind die Bremsverluste bei langsamen Neutronen zunächst gering. (Sie sind schon nach wenigen Stößen thermisch.) Dafür ist aber ihre Eindringtiefe klein, so daß die Reflexionsverluste thermischer Neutronen dieser Herkunft erheblich werden. Dazu kommt noch eine erhöhte Einfangwahrscheinlichkeit, weil ja der Diffusionsweg zum Zähler um so größer ist, je näher am Außenrand die thermische Energie von einem Neutron erreicht worden ist. Die spektrale Empfindlichkeit des Zählers ist daher, außer von den Bremsverlusten, vor allem von der Quellenverteilung für thermische Neutronen abhängig. Diese ist aus geometrischen Gründen zylindersymmetrisch und kann aus der sphärischen (Hilfs-) Verteilung [Gl. (9—0)] berechnet werden.

Aus Abb. 2 geht hervor, daß beim Vordringen der schnellen Neutronen und Ausweitung der Bremskugeln um $\Delta\varrho$ der anfallende Neutronenzuwachs nicht einem zylindrischen Bereich der Stärke Δr allein, sondern jeweils der ganzen Hohlzylinderwand von r_2 bis $\varrho = r_2 - r$ zukommt (vgl. Abb. 1). Die einfachste Verteilung, welche den tatsächlichen Verhältnissen annähernd gerecht wird, ist eine homogene Belegung der Strecke $r_2 - r = \varrho$ mit dem Zuwachs. Bezeichnen wir die zylindrische Verteilung mit $h(r)$, so können wir also schreiben:

$$\frac{dh(r)}{dr} = \frac{h'(\varrho)}{\varrho}\cdot\frac{d\varrho}{dr} \qquad (11\text{—}0)$$

und wegen $\frac{d\varrho}{dr} = -1$

$$\frac{dh(r)}{dr} = -\frac{h'(\varrho)}{\varrho} = -\frac{h'(r_2 - r)}{r_2 - r}. \qquad (11\text{—}1)$$

Eine Abhängigkeit der Verteilung $h(r)$ von r kann natürlich nur bis $\varrho = r_2 - r_1$ bestehen, denn für die Bremsschale im Abstand $\varrho > r_2 - r_1$ ist kein weiterer Stärkezuwachs des zylindrischen Bremsmantels mehr möglich. Es ist also:

$$h(r) = -\int_{\varrho = r_2 - r_1}^{\varrho = r_2 - r} \frac{h'(\varrho)}{\varrho}\, d\varrho + \frac{1}{r_2 - r_1}\int_{\varrho = r_2 - r_1}^{\varrho \approx L/2} h'(\varrho)\, d\varrho. \qquad (11\text{—}2)$$

Setzt man nun die Verteilungsfunktion [Gl. (9—0)] ein, so wird:

$$h(r) = C'\left\{-\int_{\varrho = r_2 - r_1}^{\varrho = r_2 - r} \varrho\, e^{-\varrho^2/2l^2}\, d\varrho + \frac{1}{r_2 - r_1}\int_{\varrho = r_2 - r_1}^{\varrho \approx L/2} \varrho^2\, e^{-\varrho^2/2l^2}\, d\varrho\right\}, \qquad (11\text{—}3)$$

woraus durch Integration die endgültige Verteilung der Quellen folgt:

$$h(r) = C\left\{e^{-(r_2 - r)^2/2l^2} + A(l)\right\}. \qquad (11\text{—}4)$$

Die Konstante A ist ebenso wie der variable Teil der Verteilungsfunktion von der speziellen Abmessung des Zählrohres (r_1), des Bremsmantels (r_2) von $l(E_0)$ und damit von der Energie E_0 abhängig und kann nach Gl. (11—5) berechnet werden.

$$A(l) = \frac{1}{r_2 - r_1}\left\{ l\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left[\Phi\left(\frac{L}{2\sqrt{2}\,l}\right) - \Phi\left(\frac{r_2 - r_1}{l\sqrt{2}}\right)\right] - \frac{L}{2}\, e^{-L^2/8l^2}\right\}. \qquad (11—5)$$

Das Funktionszeichen Φ bezeichnet hierbei das Gaußsche Fehlerintegral. Für die Konstante C folgt aus Gl. (9—0) $C = l^2 C'$. Da nun Gl. (11—4) neben Gl. (7—0) die Grundlage für die Berechnung des Diffusionsflusses durch den Zähler darstellt, geht man besser bei der numerischen Auswertung unmittelbar

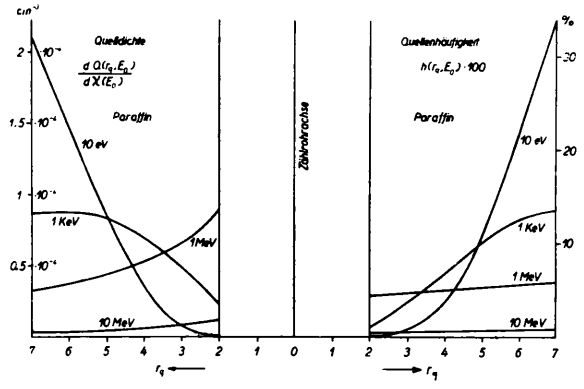


Abb. 7. Quelldichte und Quellenhäufigkeit thermischer Neutronen im Bremsmantel.

von Gl. (11—4) aus und normiert C direkt mit $W_c(E_0)$ nach Gl. (7—0) und Gl. (10—0) durch:

$$C = \frac{W_c^*(E_0)}{\int_{r_1}^{r_2} h(r)\, dr}. \qquad (11—6)$$

Zur Veranschaulichung einer Verteilung nach Gl. (11—4) diene wieder das Beispiel mit $r_1 = 1{,}9$, $r_2 = 7$ cm, für das auch $W_c(E_0)$ numerisch berechnet wurde (rechter Teil der Abb. 7).

Die Kurven lassen sich, wie folgt, qualitativ interpretieren: Für Neutronen hoher Energie, deren „Bremslänge" $l(E_0)$ ungefähr ebenso groß wie die Dicke des Bremsmantels ($r_2 - r_1$) oder größer ist, überwiegt die Konstante A. Rückdiffusion und Einfang der thermischen Neutronen aus diesen Bereichen sind wenig von E_0 abhängig (10 MeV, 1 MeV). Sobald nun $l(E_0)$ kleiner als die Stärke des Bremsmantels wird, verschwindet die Konstante allmählich, wogegen im Hervortreten der Exponentialfunktion die starke Quellenhäufung am Rand ihren sichtbaren Ausdruck findet (10 eV). Das bedeutet aber, worauf wir schon hingewiesen haben, eine Erhöhung der Verluste durch Rückdiffusion und Einfang.

Diese an sich plausiblen Verhältnisse sollen im folgenden Abschnitt noch quantitativ erfaßt werden.

IV. Flußdichte thermischer Neutronen im Zählrohr

Zur Ermittlung der Flußdichte thermischer Neutronen in einem Streumedium mit Quellen und Einfangzentren gehen wir von folgender Differentialgleichung aus:

$$-\operatorname{div} D \operatorname{grad} n^* = \frac{dQ(r, E_0)}{d\chi(E_0)} - (n v)^* \Sigma a\,. \qquad (12—0)$$

Sie besagt, daß eine Divergenz des Diffusionsstromes im stationären Zustand durch den Unterschied zwischen Produktion und Absorption thermischer Neutronen pro Volumeneinheit zustande kommt. D ist die Diffusionskonstante, Σa der Absorptionsquerschnitt pro cm³ Paraffin, $\frac{dQ(r, E_0)}{d\chi(E_0)}$ die Quelldichte, bezogen auf den in den Bremsmantel hineingerichteten Fluß schneller Neutronen $d\chi(E_0)$ aus dem Energiebereich der Einheit um E_0.

Für den langen Zylinder und isotrope Richtungsverteilung der schnellen Neutronen ist die Flußdichte nur vom Achsenabstand abhängig, so daß wir ebene Zylinderkoordinaten einführen können. Ferner gilt für Neutronen, wie für ein ideales Gas:

$$D = \frac{\lambda^* v^*}{3}$$

(λ^* = mittlere freie Weglänge; v^* = mittlere Geschwindigkeit).

Damit geht Gl. (12—0) in die Form über:

$$\frac{\lambda^*}{3}\left[\frac{d^2(n v)^*}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d(n v)^*}{dr}\right] - \sum_a (n v)^* = -\frac{dQ(r, E_0)}{d\chi(E_0)}. \qquad (12—1)$$

Wir denken uns nun weiter alle Quellen bis auf diejenigen in einem Bereich zwischen r_q und $r_q + dr_q$

entfernt und berechnen den Beitrag zur Flußdichte im Zählrohr, der von den verbliebenen Quellen herrührt. Dann können wir das Integrationsvolumen in zwei quellenfreie Bereiche aufteilen, indem wir die unendlich dünne Quellschicht (Zylinderwand der Dicke dr_q im Abstand r_q) durch eine Hüllfläche ausschließen und den Quellfluß durch diese Hüllfläche als Randbedingung einführen.

Setzen wir noch

$$\alpha^2 = \frac{3 \sum a}{\lambda^*},$$

so erhalten wir die homogene Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 (n v)^*}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d (n v)^*}{dr} - \alpha^2 (n v)^* = 0 . \quad (12—2)$$

Diese hat die Lösungen:

$$(n v)_1^* = A_1 \mathfrak{J}_0 (i \alpha r) + B_1 i \mathfrak{H}_0^{(1)} (i \alpha r) \quad \text{für} \quad r_1 \leqq r \leqq r_q$$

und (12—3)

$$(n v)_2^* = A_2 \mathfrak{J}_0 (i \alpha r) + B_2 i \mathfrak{H}_0^{(1)} (i \alpha r) \quad \text{für} \quad r_q \leqq r \leqq r_2 . \quad (12—4)$$

Hierbei ist $\mathfrak{J}_0 (i \alpha r)$ die Besselsche und $i \mathfrak{H}_0^{(1)} (i \alpha r)$ die Hankelsche Zylinderfunktion nullter Ordnung mit rein imaginärem Argument[11].

Zur Bestimmung der Konstanten können wir nun folgende Randbedingungen formulieren:

1. Im Zählrohr kann die Absorption wegen der geringen Materiedichte gegenüber dem Einfang der Neutronen im Paraffin vernachlässigt werden. Dann fliegen aber im Zählrohr eben so viele Neutronen auf die Paraffinwand zu, als austreten. Es muß also gelten:

$$-\frac{\lambda^*}{3} \frac{d (n v)_1^*}{dr} = 0 \quad \text{für} \quad r = r_1 .$$

2. An der Außenwand des Paraffinmantels[12] verschwindet die Flußdichte

$$(n v)_2^* = 0 \quad \text{für} \quad r = r_2 .$$

3. Der Diffusionsstrom $-\lambda^*/3 \operatorname{grad} (n v)^*_1$ setzt sich an der Stelle (r_q) aus einem unbekannten stetigen Anteil $\varphi (r_q)$ und aus dem unstetigen Quellfluß durch die Hüllfläche zusammen. Der Quellfluß geht zur Hälfte durch die innere Hüllfläche, zur Hälfte durch die äußere (Sprung auf entgegengesetzte Werte).

Es muß also gelten :

$$-\lambda^*/3 \frac{d (n v)_1^*}{dr} = -1/2 \frac{dQ (r_q, E_0)}{d\chi (E_0)} dr_q + \varphi (r_q) \quad \text{für} \lim_{\varepsilon \to 0} (r_q - \varepsilon) .$$

4. Die gleiche Überlegung gilt für den Bereich $r > r_q$, nur ist hier das positive Vorzeichen für den unstetigen Anteil zu nehmen, also:

$$-\lambda^*/3 \frac{d (n v)_2^*}{dr} = +1/2 \frac{dQ (r_q, E_0)}{d\chi (E_0)} dr_q + \varphi (r_q) \quad \text{für} \lim_{\varepsilon \to 0} (r_q + \varepsilon) .$$

5. Die Lösung im Bereich $r < r_q$ muß an der Stelle r_q stetig in die Lösung für den Bereich $r > r_q$ übergehen, womit als letzte Randbedingung folgt:

$$(n v)_1^* = (n v)_2^* \quad \text{für} \quad r = r_q .$$

Mit diesen 5 Gleichungen lassen sich die unbekannte Funktion $\varphi (r_q)$ eliminieren und die Konstanten A_1, A_2, B_1, B_2 bestimmen. Die Ausrechnung selbst übergehen wir hier, da sie im wesentlichen nur Schreibarbeit erfordert. Setzt man in Gl. (12—3) die Konstanten A_1 und B_1 ein und für r den Zählrohrradius r_1, so folgt für die Flußdichte im Zählrohr:

$$(n v)^*_{\text{Zählrohr}} = \frac{dQ (r_q, E_0)}{d\chi (E_0)} \psi (r_1, r_2, r_q) dr_q . \quad (13—0)$$

Die Quelldichte läßt sich aus der Quellenverteilung $h (r, E_0) dr$ berechnen, indem man $r = r_q$ setzt und durch das Quellvolumen $2 r_q \pi L dr_q$ dividiert. Daraus folgt:

$$\frac{dQ (r_q, E_0)}{d\chi (E_0)} = \frac{h (r_q, E_0)}{2 \pi L r_q} . \quad (14—0)$$

Die Auswirkung dieser Transformation läßt sich an Hand unseres Beispiels in Abb. 7 verdeutlichen. Die im rechten Teil gezeichnete Quellenhäufigkeit geht durch Gl. (14—0) in die Quelldichte des linken Teils über. Bei großen Energien ist die Quelldichte in der Nähe der Zählrohrwand, bei kleiner Energie in der Nähe der äußeren Paraffinwand am größten.

Die Größe $(n v)^*_1$ haben wir seither stillschweigend als Abkürzung für ein Differential gesetzt. Sie stellt

[11] Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen, B. G. Teubner-Verlagsges. Leipzig 1948.

[12] Von der geringen Korrektur durch Einführung der sogenannten extrapolierten Distanz kann hier abgesehen werden, da uns nur der Fluß durch das Zählrohr und nicht an der Grenze des Bremsmantels interessiert.

nämlich den Beitrag zur Flußdichte im Zählrohr dar, welcher von der Quellstärke im Bereich r_q und $r_q + \mathrm{d}r_q$ herrührt, die ihrerseits auf den Flußanteil schneller Neutronen $\mathrm{d}\chi(E_0)$ aus dem Energiebereich der Einheit um E_0 bezogen ist. Es gilt also die Identität:

$$(nv)_1^* \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_q}\,\frac{\mathrm{d}(n\,v)^*}{\mathrm{d}\chi(E_0)}\,\mathrm{d}r_q\,.$$

Das heißt, die Gl. (13—0) liefert mit Gl. (14—0) durch Integration über alle r_q die gesuchte spektrale Empfindlichkeit. Damit sind wir am Ziel unserer Arbeit angelangt und können die Schlußformel anschreiben:

$$\text{Spektrale Empfindlichkeit} = \frac{\mathrm{d}(n\,v)^*}{\mathrm{d}\chi(E_0)} = \frac{1}{2\pi L}\int_{r_1}^{r_2}\frac{h(r_q, E_0)}{r_q}\,\psi(r_1, r_2, r_q)\,\mathrm{d}r_q\,. \tag{13—1}$$

Sie ist noch durch den analytischen Ausdruck für $\psi(r_1, r_2, r_q)$, einige Zeichenerklärungen und numerische Daten zu ergänzen. Aus den Randbedingungen Gl. (1—5) folgt:

$$\psi(Z_1, Z_2, Z_q) = \frac{3}{\lambda^* a}\,\frac{[i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(Z_1) - u_1\,\mathfrak{J}_0(Z_1)]\,[u_2\,\mathfrak{J}_0(Z_q) - \mathfrak{H}_0^{(1)}(Z_q)]}{[-u_2\,i\,\mathfrak{J}_1(Z_q) - \mathfrak{H}_1^{(1)}(Z_q)]\,[u_1\,\mathfrak{J}_0(Z_q) - i\,\mathfrak{H}_0(Z_q)] - [-u_1\,i\,\mathfrak{J}_1(Z_q) - \mathfrak{H}_1^{(1)}(Z_q)]\,[u_2\,\mathfrak{J}_0(Z_q) - i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(Z_q)]}$$

mit den Abkürzungen:

$$Z_1 = i\alpha r_1,\quad Z_2 = i\alpha r_2,\quad Z_q = i\alpha r_q,$$

$$u_1 = \frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(Z_1)}{-i\,\mathfrak{J}_1(Z_1)}\,,\qquad u_2 = \frac{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(Z_2)}{\mathfrak{J}_0(Z_2)}\,,$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 0{,}486\\ \lambda^* &= 0{,}3\ \mathrm{cm}\end{aligned}\right\}\ \text{für Paraffin einzusetzen ist.}$$

Die Funktionswerte für die Zylinderfunktionen nullter und erster Ordnung

$$\mathfrak{J}_0,\quad i\,\mathfrak{H}_0^{(1)},\quad -i\,\mathfrak{J}_1,\quad -\mathfrak{H}_1^{(1)}$$

entnimmt man z. B. den Tafeln von Jahnke-Emde[11].

Die Integration von (15) kann nun jeweils für spezielle Verhältnisse von Zählrohrdurchmesser, Bremsmanteldicke und Energie der einfallenden Neutronen (am einfachsten graphisch) ausgeführt werden.

Die Ergebnisse der beiden letzten Rechnungsstufen für das nebenher laufende numerische Beispiel sind in Abb. 8 und 9 dargestellt.

Abb. 8 zeigt anschaulich, wie die Flußdichte im Zählrohr vom Achsenabstand der Quellen, d. h. vom Ort, an dem die schnellen Neutronen thermisch werden, abhängt. Mit wachsendem Abstand nimmt der Beitrag stark ab und verschwindet schließlich ganz für Neutronen, die unmittelbar am äußeren Rand des Bremsmantels thermisch werden.

Die spektrale Empfindlichkeit endlich, welche nun auf Grund der Bremsverluste (+ Längenkorrektur), Eindringtiefe der schnellen Neutronen und Quellenverteilung zustande kommt, ist in Abb. 9 eingezeichnet. Sie wird von kleinen Energien an langsam größer, erreicht ein Maximum und fällt schließlich bei großen Energien steil ab. Letzteres ist die Auswirkung der mit der Energie ungefähr linear zunehmenden freien Weglänge der schnellen Neutronen.

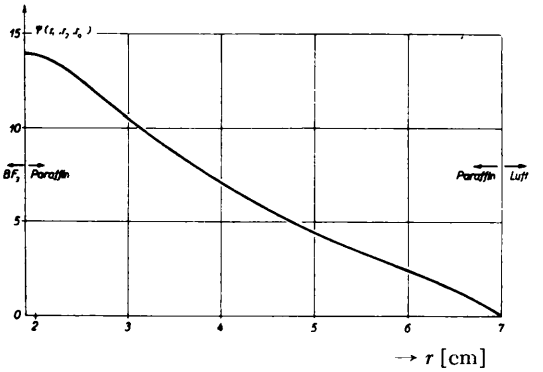


Abb. 8. Reduktionsfaktor $\psi(r_1, r_2, r_q)$ für einen BF_3-Zähler mit 3,8 cm Durchmesser und einer Bremsmantelstärke von 5 cm.

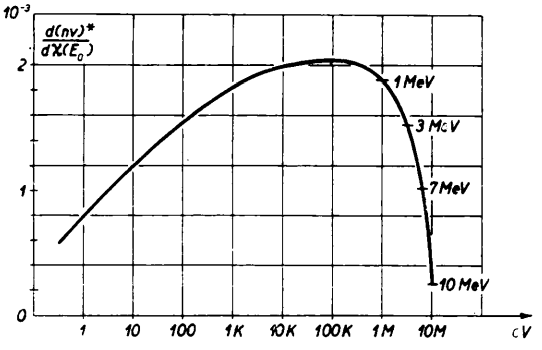


Abb. 9. Spektrale Empfindlichkeit eines BF_3-Zählers mit 3,8 cm Durchmesser und einer Bremsmantelstärke von 5 cm.

V. Zusammenfassung und Schlußbemerkung

Die Diskussion der verschiedenen Einflüsse, welche die Empfindlichkeit eines $1/v$-Neutronenzählers mit Bremsmantel begrenzen, führte auf ein Rechenschema zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit. Die numerische Auswertung ist durch folgende Stufen gekennzeichnet:

1. Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $W(E_0)$, daß Neutronen des Energiebereiches zwischen E_0 und $E_0 + \mathrm{d}E_0$ innerhalb des Bremsmantels thermisch werden nach Gl. (7—0).
2. Korrektur von $W(E_0)$ auf $W_c(E_0)$ für eine endliche Länge des Zählers nach Gl. (10—0).
3. Normierung der zylindersymmetrischen Quellenverteilung [Gl. (11—4)] mit $W_c(E_0)$ durch Gl. (11—6).
4. Ausrechnung von $\psi(r_q)$.
5. Graphische Integration der mit $\psi(r_q)$ reduzierten Quellstärke über den Bereich des Bremsmantels.

Wir möchten annehmen, daß die hier entwickelten Beziehungen über eine nur qualitative Beschreibung der spektralen Empfindlichkeit hinausgehen. Wieweit allerdings die quantitativen Angaben den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommen, läßt sich an Hand empirischer Daten, die in der Literatur zugänglich sind, schwer abschätzen, da hierzu genauere Angaben über das benützte Neutronenspektrum und die Einstrahlungsgeometrie erforderlich sind. Den Nutzen unserer Überlegungen sehen wir vorläufig in den Hinweisen, die für die Dimensionierung von Zählern für gegebene Versuchsbedingungen aus den einzelnen Berechnungsstufen abzuleiten sind. Beispielsweise lassen sich die Verhältnisse des „langen Zählers" (flat counter) nach einem ähnlichen Schema übersehen, wenn man die Zentren der „Bremsschalen" auf die Stirnfläche der Paraffinhülle verlegt und das Diffusionsproblem für eine Abhängigkeit der Quellenverteilung vom Achsenabstand r und vom Abstand z von der Stirnfläche löst.

Eine eingehende experimentelle Prüfung der quantitativen Angaben ist in Vorbereitung, über deren Ergebnis zur gegebenen Zeit berichtet werden soll.

Berechnung des elektrostatischen Feldes eines Mehrdraht-Antikoinzidenz-Zählrohres

Von Alfred Seeger

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 688—694 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Das elektrostatische Feld eines Mehrdrahtantikoinzidenzzählrohres wird mit Hilfe von ϑ-Funktionen allgemein berechnet. Für ein spezielles Beispiel wird die Feldstärke in den Symmetrieebenen zwischen den Zähldrähten sowie der praktisch wichtige Feldstärkengradient in den dort auftretenden feldfreien Linien zahlenmäßig angegeben.

Auf Anregung von Schopper wurde, im Anschluß an Untersuchungen von Weiß[1] über Mehrdrahtzählrohre mit ebenen Platten, von Jürgensen[2] ein Antikoinzidenzzähler entworfen und gebaut, dessen Grundbestandteile zwei koaxial ineinandergestellte Zählrohre sind. Einzelheiten werden von den genannten Autoren publiziert[3]. In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns lediglich mit der Berechnung des elektrostatischen Feldes im äußeren Zählrohr. Dessen Kenntnis ist für den zuverlässigen Betrieb des Rohres wichtig, da das Feld überall im Rohr genügend stark sein muß, um die Rekombination der durch einfallende geladene Teilchen gebildeten Ionen zu verhindern und im gesamten Zählvolumen konstante Ansprechwahrscheinlichkeit zu gewährleisten.

[1] H. M. Weiß, Diplomarbeit T. H. Stuttgart 1950.
[2] H. Jürgensen, Diplomarbeit T. H. Stuttgart 1951.
[3] H. Jürgensen u. H. M. Weiß, Z. Naturforschg. **6 a**, 694 [1951].

§ 1. Das idealisierte elektrostatische Problem

Abb. 1 gibt einen Schnitt durch das Zählrohr wieder. Innen- und Außenzylinder mit den Radien a und

V. Zusammenfassung und Schlußbemerkung

Die Diskussion der verschiedenen Einflüsse, welche die Empfindlichkeit eines $1/v$-Neutronenzählers mit Bremsmantel begrenzen, führte auf ein Rechenschema zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit. Die numerische Auswertung ist durch folgende Stufen gekennzeichnet:

1. Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $W(E_0)$, daß Neutronen des Energiebereiches zwischen E_0 und $E_0 + \mathrm{d}E_0$ innerhalb des Bremsmantels thermisch werden nach Gl. (7—0).
2. Korrektur von $W(E_0)$ auf $W_c(E_0)$ für eine endliche Länge des Zählers nach Gl. (10—0).
3. Normierung der zylindersymmetrischen Quellenverteilung [Gl. (11—4)] mit $W_c(E_0)$ durch Gl. (11—6).
4. Ausrechnung von $\psi(r_q)$.
5. Graphische Integration der mit $\psi(r_q)$ reduzierten Quellstärke über den Bereich des Bremsmantels.

Wir möchten annehmen, daß die hier entwickelten Beziehungen über eine nur qualitative Beschreibung der spektralen Empfindlichkeit hinausgehen. Wieweit allerdings die quantitativen Angaben den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommen, läßt sich an Hand empirischer Daten, die in der Literatur zugänglich sind, schwer abschätzen, da hierzu genauere Angaben über das benützte Neutronenspektrum und die Einstrahlungsgeometrie erforderlich sind. Den Nutzen unserer Überlegungen sehen wir vorläufig in den Hinweisen, die für die Dimensionierung von Zählern für gegebene Versuchsbedingungen aus den einzelnen Berechnungsstufen abzuleiten sind. Beispielsweise lassen sich die Verhältnisse des „langen Zählers" (flat counter) nach einem ähnlichen Schema übersehen, wenn man die Zentren der „Bremsschalen" auf die Stirnfläche der Paraffinhülle verlegt und das Diffusionsproblem für eine Abhängigkeit der Quellenverteilung vom Achsenabstand r und vom Abstand z von der Stirnfläche löst.

Eine eingehende experimentelle Prüfung der quantitativen Angaben ist in Vorbereitung, über deren Ergebnis zur gegebenen Zeit berichtet werden soll.

Berechnung des elektrostatischen Feldes eines Mehrdraht-Antikoinzidenz-Zählrohres

Von Alfred Seeger

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 688—694 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Das elektrostatische Feld eines Mehrdrahtantikoinzidenzzählrohres wird mit Hilfe von ϑ-Funktionen allgemein berechnet. Für ein spezielles Beispiel wird die Feldstärke in den Symmetrieebenen zwischen den Zähldrähten sowie der praktisch wichtige Feldstärkengradient in den dort auftretenden feldfreien Linien zahlenmäßig angegeben.

Auf Anregung von Schopper wurde, im Anschluß an Untersuchungen von Weiß[1] über Mehrdrahtzählrohre mit ebenen Platten, von Jürgensen[2] ein Antikoinzidenzzähler entworfen und gebaut, dessen Grundbestandteile zwei koaxial ineinandergestellte Zählrohre sind. Einzelheiten werden von den genannten Autoren publiziert[3]. In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns lediglich mit der Berechnung des elektrostatischen Feldes im äußeren Zählrohr. Dessen Kenntnis ist für den zuverlässigen Betrieb des Rohres wichtig, da das Feld überall im Rohr genügend stark sein muß, um die Rekombination der durch einfallende geladene Teilchen gebildeten Ionen zu verhindern und im gesamten Zählvolumen konstante Ansprechwahrscheinlichkeit zu gewährleisten.

[1] H. M. Weiß, Diplomarbeit T. H. Stuttgart 1950.
[2] H. Jürgensen, Diplomarbeit T. H. Stuttgart 1951.
[3] H. Jürgensen u. H. M. Weiß, Z. Naturforschg. **6 a**, 694 [1951].

§ 1. Das idealisierte elektrostatische Problem

Abb. 1 gibt einen Schnitt durch das Zählrohr wieder. Innen- und Außenzylinder mit den Radien a und

b befinden sich auf gleichem elektrostatischen Potential[4]. Auf einem Kreis vom Radius c sind m Zähldrähte vom Durchmesser d in der Art eines regulären m-Ecks angeordnet, die ein gemeinsames positives Potential Φ_0 gegenüber den Zylindern besitzen. Bei dem von Jürgensen gebauten Zählrohr ist

der Außendurchmesser des Innenzylinders $2a = 30$ mm,

der Innendurchmesser des Außenzylinders $2b = 87$ mm,

der Zähldrahtdurchmesser $d = 0{,}1$ mm

und die Zahl der Zähldrähte $m = 6$.

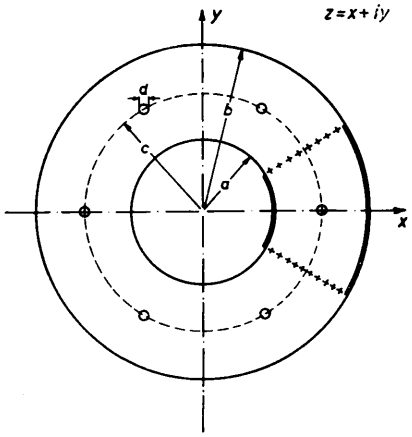


Abb. 1. Querschnitt durch das Zählrohr mit eingezeichneter komplexer Zahlenebene z.

Für den Radius c wurde aus technischen Gründen $c = {}^1/_2(a + b)$ gewählt. Wenn genügend Erfahrungen mit dem Betrieb des Zählrohres vorliegen, so lassen sich an Hand des bekannten elektrischen Feldes sicher auch physikalische Gesichtspunkte für eine zweckmäßige Wahl von c angeben. Für die folgende Rechnung lassen wir deshalb den Wert von c vorläufig noch offen.

Es soll nunmehr das elektrostatische Feld im Zwischengebiet der beiden Zylinder berechnet werden, solange die durch den Ionisierungsvorgang hervorgerufenen Raumladungen vernachlässigbar sind. Um funktionentheoretische Hilfsmittel anwenden zu können, wird das Problem als zweidimensional behandelt. Wir sehen also von der Tatsache ab, daß das Zählrohr eine endliche Länge in der Richtung senkrecht zur x-y-Ebene hat. Dies ist durchaus gerechtfertigt, da beim Experiment nur der Mittelteil des Rohres benutzt wird, in dem der Randeinfluß wohl sicher vernachlässigbar ist.

Eine zweite, im vorliegenden Fall gleichfalls erlaubte Idealisierung ist die Vernachlässigung des Zähldrahtdurchmessers gegenüber den übrigen bei der Aufgabe auftretenden Entfernungen. Das bedeutet, daß wir darauf verzichten, die Drahtoberflächen exakt zu Äquipotentialflächen zu machen. Es werden vielmehr in den Drahtmittelpunkten Linienladungen Q pro Längeneinheit des Drahtes angebracht, die von der Spannung Φ_0 abhängen und die allein das Feld an der jeweiligen Drahtoberfläche bestimmen.

Das zu lösende idealisierte Problem lautet also: Gesucht ist das nur von den Koordinaten x und y abhängende Potential Φ, das auf den beiden Zylinderoberflächen Null ist und das in den Zähldrahtmittellinien Linienladungen der Stärke Q als Singularitäten besitzt.

Diese Aufgabe werden wir in § 2 in geschlossener Form vollständig lösen. Man kann jedoch von der zuletzt genannten Idealisierung nötigenfalls auch absehen und wenigstens näherungsweise das Potential Φ so angeben, daß es auf den Kreiszylindern mit Radius ${}^1/_2 d$ um die Zähldrahtmittellinien den vorgeschriebenen Wert Φ_0 annimmt. Da jedoch wegen der Kleinheit von d diese Erweiterung ohne wesentliche Bedeutung ist, gehen wir darauf in § 4 nur kurz ein.

§ 2. Feldbestimmung mit Hilfe der konformen Abbildung

Das elektrostatische Potential Φ, aus dem man die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi$ erhält, genügt der Potentialgleichung

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} = 0 \tag{1}$$

und kann deshalb als Realteil $\Phi(x, y)$ einer analytischen Funktion $Z = \Phi + i\Psi$ der komplexen Variablen $z = x + iy$ dargestellt werden. Aus dem komplexen Potential $Z(z)$ erhält man die elektrische Feldstärke, als Vektor in der komplexen Ebene aufgefaßt, nach der Formel

$$\mathfrak{E} = E_x + i\,E_y = -\left(\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}z}\right)^* \tag{2}$$

(* = konjugiert komplex).

Zur Lösung der in § 1 formulierten Randwertaufgabe für Φ verwenden wir die konforme Abbildung. Durch die Transformation

$$z_1 = (z/c)^m \tag{3}$$

und

$$z_2 = -i \ln z_1 = -i\,m \ln (z/c) \tag{4}$$

[4] Für die Berechnung würde es keine Schwierigkeit machen, eine Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Zylindern anzunehmen.

entstehen aus dem in Abb. 1 eingezeichneten Kreisringsektor vom Öffnungswinkel $2\pi/m$ die in Abb. 2 und 3 gezeichneten Gebiete. Die Lösung der Aufgabe erfordert nunmehr die Bestimmung des Potentials Φ einer Linienladung $Q' = mQ$ im Ursprung der x_2-y_2-Ebene, für das auf den waagrechten Seiten des in Abb. 3 gezeichneten Rechtecks die Randbedingung $\Phi = 0$ und auf den senkrechten Seiten die Randbedingung $\partial\Phi/\partial x_2 = 0$ vorgeschrieben ist. Diese Forderungen können durch Anbringen von unendlich vielen doppeltperiodisch angeordneten Spiegelladungen erfüllt werden (s. Abb. 4). Das komplexe Potential Z dieser Anordnung ist das gleiche wie für eine Flüssigkeitsströmung in einem von undurchlässigen Wänden begrenzten Kanal, in dessen Mitte sich zwei Systeme von unendlich vielen äquidistanten Quellen und Senken befinden [Abstand jeweils $a = 2m \ln(b/a)$], die gegeneinander um $\beta = 2m \ln(b/c)$ versetzt sind (Abb. 5). Die komplexen Potentiale dieser Strömungen[5] lassen sich mit Hilfe von Jacobischen ϑ-Funktionen darstellen[6]. Für die in Abb. 5 dargestellte Strömung lautet das komplexe Potential

$$Z = Q' \left[\ln \vartheta_1 \left(\frac{z_2}{2\pi} \,\middle|\, \tau \right) - \ln \vartheta_1 \left(\frac{z_2 + i\beta}{2\pi} \,\middle|\, \tau \right) \right] + i Q_1 z_2 + Q_2 . \tag{5}$$

Dabei ist

$$\vartheta_1 (u|\tau) = i \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} (-1)^n e^{i\pi\tau\left(n-\frac{1}{2}\right)^2} e^{i\pi(2n-1)u} \tag{6}$$

und

$$\tau = i \frac{m}{\pi} \ln (b/a) = i \frac{a}{2\pi} \tag{7}$$

das Periodenverhältnis der doppeltperiodischen Quellenanordnungen. Das Glied $i Q_1 z_2$ stellt (für reelles Q_1) eine Strömung parallel zur y_2-Achse dar. Bestimmt man Q_1 und Q_2 so, daß das Potential an den vorgeschriebenen y_2-Werten Null wird, so erhält man

$$Q_2 = -\frac{1}{2} \beta Q_1 ,$$

$$\frac{1}{2} a Q_1 = Q' \left[\ln \vartheta_1 \left(\frac{i m \ln (c/a)}{2\pi} \,\middle|\, \tau \right) - \ln \vartheta_1 \left(\frac{i m \ln \frac{b^2}{ac}}{2\pi} \,\middle|\, \tau \right) \right]. \tag{8}$$

[5] Siehe z. B. A. Betz, Konforme Abbildung, X. Abschnitt, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948.

[6] In der Mathematik werden (insbesondere bei der Behandlung der elliptischen Funktionen) vier ϑ-Funktionen ϑ_i $(i = 1, \ldots, 4)$ betrachtet. Obwohl sich alle vier Funktionen ineinander transformieren lassen, empfiehlt sich die Verwendung verschiedener Funktionen aus Gründen der praktischen Rechnung.

Die Bestimmung von Q' aus der Potentialdifferenz Φ_0 zwischen Zähldraht und Zylindern werden wir erst im nächsten Paragraphen vornehmen. Hiervon abgesehen, wird durch die Gln. (4), (5) und (8) das elektrostatische Potential für unser idealisiertes Problem explizit angegeben.

§ 3. Die praktische Feldbestimmung

Tabellen für die ϑ-Funktionen eines komplexen Arguments liegen unseres Wissens in der Literatur

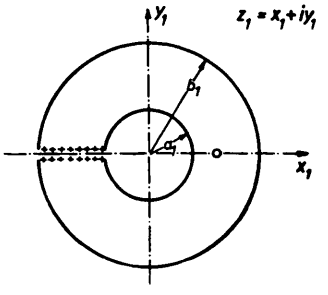


Abb. 2. Konforme Abbildung auf die Ebene $z_1 = (z/c)^m$.

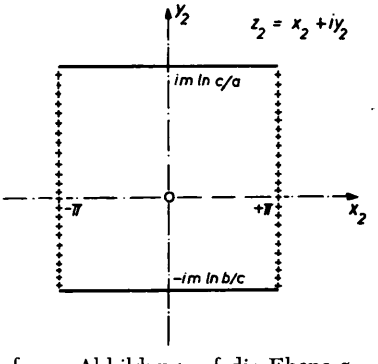


Abb. 3. Konforme Abbildung auf die Ebene $z_2 = -i \ln z_1 = -i m \ln (z/c)$.

nicht vor. Ein Grund dafür ist wohl, daß für eine derartige Tabellierung kein praktisches Bedürfnis besteht, da die Konvergenz der unendlichen Reihen für die ϑ-Funktionen hervorragend ist, und da man durch Verwendung der Transformationseigenschaften dieser Funktionen stets erreichen kann, daß die betreffenden Reihen für die praktische Rechnung schon nach wenigen Gliedern abgebrochen werden dürfen[7]. Z. B. läßt es sich stets erreichen, daß der für die gute Konver-

[7] Wegen der im folgenden benützten Transformationseigenschaften und Reihenentwicklungen der ϑ-Funktionen sei auf F. Oberhettinger u. W. Magnus, Anwendungen der elliptischen Funktionen in Physik und Technik, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950, und auf F. Tricomi, Elliptische Funktionen, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1948, verwiesen.

genz der Reihe Gl. (5) verantwortliche Parameter $-i\tau = m/\pi \ln(b/a)$ größer oder gleich eins ist. Im vorliegenden Beispiel ist

$$-i\tau = 0{,}339\, m = 2{,}018, \tag{9}$$

so daß man auf den Übergang zu einem Periodenverhältnis $-1/\tau$ verzichten kann. Dagegen ist es im-

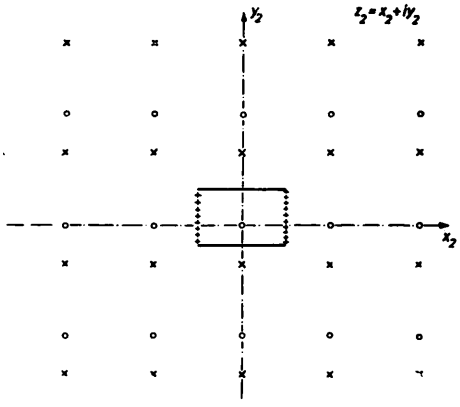


Abb. 4. Erfüllung der Randbedingungen in der z_2-Ebene durch ein doppelt periodisches System von Quellen ○ und Senken ×.

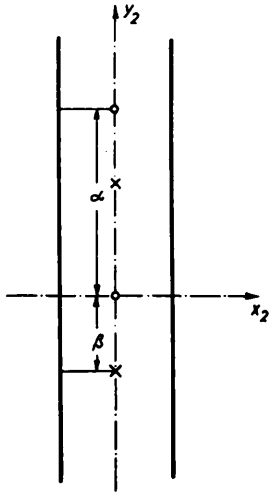


Abb. 5. Äquivalente Kanalströmung. $\alpha = 2m \ln(b/a)$ = Abstand Quelle—Quelle = Abstand Senke—Senke, $\beta = 2m \ln(b/c)$ = Abstand Senke—Quelle.

mer dann, wenn (wie im vorliegenden Fall) c in der Nähe des geometrischen Mittels $c_0 = (ab)^{1/2}$ der Drahtradien a und b liegt, nützlich, im zweiten Glied der Gl. (5) von der ϑ_1-Funktion mit Hilfe der Transformationsformel

$$\vartheta_1\left(u + \frac{1}{2}\tau\right) = i\,\vartheta_4(u|\tau)\, e^{-\frac{i\pi}{2}\left(2u + \frac{1}{2}\tau\right)} \tag{10}$$

zu der durch

$$\vartheta_4(u|\tau) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{i\pi\tau n^2} e^{i\pi u(2n+1)} \tag{11}$$

definierten ϑ_4-Funktion überzugehen. Damit lautet das komplexe Potential

$$Z = Q'\left\{\ln\vartheta_1\left(\frac{z_2}{2\pi}\middle|\tau\right) - \ln\vartheta_4\left(\frac{z_2 + i\beta}{2\pi} - \frac{1}{2}\tau\middle|\tau\right) - \frac{\beta}{2}\right\} - \frac{\pi i}{2} Q'\left(1 - \frac{z_2}{\pi} + \frac{\tau}{2}\right) + i\,Q_1 z_2 + Q_2. \tag{12}$$

Die Reihen der in Gl. (12) auftretenden Funktionen konvergieren für die vorliegenden Parameterwerte besser als diejenigen in Gl. (5); man kann mit ihrer Hilfe mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand das Potential Φ in jedem Punkt des Feldes berechnen.

Zur Bestimmung des Zähldrahtpotentials Φ_0 beachten wir, daß in der Nähe der Zähldrähte $z_2 \approx 0$ ist. Wir dürfen daher im Sinne der in § 1 als zweite genannten Idealisierung in allen Gliedern der Gl. (5) mit Ausnahme des ersten $z_2 = 0$ setzen. Da dieses erste Glied der Gl. (5) an der Stelle $z_2 = 0$ eine logarithmische Singularität besitzt, formen wir es folgendermaßen um:

$$Q' \ln\vartheta_1\left(\frac{z_2}{2\pi}\middle|\tau\right) \approx Q' \ln\left[\vartheta_1'(0|\tau)\frac{z_2}{2\pi}\right] = Q'\left[\ln\vartheta_1' + \ln\frac{z_2}{2\pi}\right]. \tag{13}$$

Dabei ist

$$\vartheta_1' = \left.\frac{d\vartheta_1(u|\tau)}{du}\right|_{u=0} = 2\pi q^{1/4}(1 - 3q^2 + 5q^6 - \cdots) \tag{14}$$

mit

$$q = e^{i\pi\tau} = (a/b)^m \tag{15}$$

eine leicht berechenbare Funktion von τ. ϑ_1' und q sind bei Hayashi[8] als Funktion der später einzuführenden Variablen k^2 tabelliert.

Für den Übergang zur x-y-Ebene setzen wir

$$z = c(1 + w/c); \tag{16}$$

dann ist für $w/c \ll 1$,

$$z_2 = -im\, w/c. \tag{17}$$

In der unmittelbaren Umgebung des Drahtes ist (bei Vernachlässigung höherer Potenzen von mw/c)

[8] K. Hayashi, Fünfstellige Funktionentafeln, Springer, Berlin 1931, S. 147—154.

q	$-i\tau = \frac{\alpha}{2\pi}$	α	$\beta/2\pi$	β	k^2	$\ln \frac{m\,d}{2\,c}$	$\ln \frac{\vartheta_1'}{2\pi}$	$\ln\left\vert\vartheta_1\left(\frac{i\beta}{2\pi}\middle\vert\tau\right)\right\vert$
$1{,}683\cdot10^{-3}$	2,018	12,776	0,772	4,763	0,0265	− 4,580	− 1,584	− 0,776

Tab. 1.

das Potential gegeben durch

$$\Phi = \Re\mathrm{e}\left\{Q'\ln\left(\frac{-i\,m\,w}{c}\right) + Q'\ln\frac{\vartheta_1'}{2\pi} - Q'\ln\vartheta_1\left(\frac{i\beta}{2\pi}\middle\vert\tau\right) + Q_2\right\}. \tag{18}$$

In dieser Näherung sind die Äquipotentialflächen in der Nähe der Zähldrahtmittelpunkte die Kreise $|w| = \text{const}$. Für $|w| = {}^1/_2 d$ erhält man das Zähldrahtpotential

$$\Phi_0 = Q'\left\{\ln\frac{m\,d}{2\,c} + \ln\frac{\vartheta_1'}{2\pi} - \ln\left|\vartheta_1\left(\frac{i\beta}{2\pi}\middle\vert\tau\right)\right|\right\} + Q_2. \tag{19}$$

In Tab. 1 stellen wir die bei der numerischen Auswertung der vorstehenden Formeln auftretenden Zahlenwerte zusammen.

Um die späteren Rechnungen mit elliptischen Funktionen zu erleichtern, wurde das Quadrat des Moduls k dieser Funktionen, das man als elliptische Modulfunktion

$$k^2 = k^2(\tau) \tag{20}$$

bezeichnet[9], eingeführt.

Setzt man die Zahlenwerte der Tab. 1 in die Gl. (8) und (19) ein und löst nach den Konstanten Q', Q_1 und Q_2, die sämtlich die Dimension des elektrischen Potentials haben, auf, so ergibt sich

$$\begin{aligned} Q' &= -0{,}198\ \Phi_0, \\ Q_1 &= +0{,}0757\ \Phi_0, \\ Q_2 &= -0{,}180\ \Phi_0. \end{aligned} \tag{21}$$

Von besonderem praktischen Interesse ist die Kenntnis des elektrostatischen Feldes in der Nähe der Geraden $z_2 = \pm\pi$. d. h. in den Mittelebenen zwischen je zwei Zähldrähten, da dort eine singuläre Linie mit der Feldstärke $\mathfrak{E} = 0$ auftritt. Für die Verwendbarkeit des Zählrohres ist es von großer Bedeutung, ob in der Umgebung dieser feldfreien Linie der Feldstärkengradient genügend groß ist.

Um diese Verhältnisse bequem studieren zu können, führen wir eine neue Variable z_3 durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} z_3 &= -i(z_2 - \pi), \\ z_2 &= i\,z_3 + \pi \end{aligned} \tag{22}$$

ein, so daß einer der obengenannten Geraden die reelle z_3-Achse entspricht. Wegen der Transformationsformel

$$\begin{aligned} &\vartheta_1\left(u + \frac{1}{2}\middle\vert\tau\right) = \vartheta_2(u\,|\,\tau) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty}\exp\left(i\pi\tau\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\right)\exp\left(i\pi(2n+1)u\right) \end{aligned} \tag{23}$$

lautet das komplexe Potential jetzt

$$Z = Q'\left\{\ln\vartheta_2\left(\frac{i\,z_3}{2\pi}\middle\vert\tau\right) - \ln\vartheta_2\left(\frac{i\,(z_3+\beta)}{2\pi}\middle\vert\tau\right)\right\} - Q_1\,z_3 + i\,Q_1\,\pi + Q_2. \tag{24}$$

Statt der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ berechnen wir den an der y-Achse gespiegelten Vektor

$$-\mathfrak{E}^* = \frac{dZ}{dz} = \frac{dZ}{dz_3}\frac{dz_3}{dz} = -\frac{dZ}{dz_3}\,m. \tag{25}$$

Hierbei ist

$$\frac{dZ}{dz_3} = \frac{iQ'}{2\pi}\left\{\frac{\vartheta_2'\left(\frac{i\,z_3}{2\pi}\middle\vert\tau\right)}{\vartheta_2\left(\frac{i\,z_3}{2\pi}\middle\vert\tau\right)} - \frac{\vartheta_2'\left(\frac{i\,(z_3+\beta)}{2\pi}\right)}{\vartheta_2\left(\frac{i\,(z_3+\beta)}{2\pi}\right)}\right\} - Q_1. \tag{26}$$

Die räumliche Änderung der elektrischen Feldstärke bekommt man aus der Gleichung

$$-\frac{d\mathfrak{E}^*}{dz} = \frac{d^2Z}{dz^2} = \frac{m}{z^2}\left(\frac{d^2Z}{dz_3^2}\,m + \frac{dZ}{dz_3}\right) \tag{27}$$

mit

$$\frac{d^2Z}{dz_3^2} = -\frac{Q'}{(2\pi)^2}\frac{d^2}{du^2}\ln\left\{\frac{\vartheta_2(u\,|\,\tau)}{\vartheta_2\left(u+\frac{i\beta}{2\pi}\middle\vert\tau\right)}\right\};\quad u = \frac{i\,z_3}{2\pi}. \tag{28}$$

Da wir uns im Augenblick besonders für reelle z_3 interessieren, ist es zweckmäßig, in Gl. (26) das unvollständige elliptische Integral 2. Gattung

$$E(\varphi, k) = E(v\,|\,k) = \int_0^{\varphi}(1 - k^2\sin^2\varphi)^{1/2}\,d\varphi, \tag{29}$$

aufgefaßt als Funktion des unvollständigen elliptischen Integrals 1. Gattung

$$v = F(\varphi, k) = \int_0^{\varphi}(1 - k^2\sin^2\varphi)^{-1/2}\,d\varphi, \tag{30}$$

[9] Jahnke-Emde, Tafeln höherer Funktionen, 4. Aufl., Teubner, Leipzig 1948, S. 44, 48, 49.

einzuführen. $E(v|k)$ hängt durch die Gleichung

$$E(v|k) = \frac{1}{2\mathbf{K}} \frac{\vartheta_4'\left(\frac{v}{2\mathbf{K}}\middle|\tau\right)}{\vartheta_4\left(\frac{v}{2\mathbf{K}}\middle|\tau\right)} + \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{K}} v \qquad (31)$$

mit der ϑ_4-Funktion zusammen, welche wiederum durch die Transformation

$$\vartheta_2(u|\tau) \sqrt{\frac{\tau}{i}}\, e^{i\frac{\pi}{\tau}u^2} = \vartheta_4\left(\frac{u}{\tau}\middle|-\frac{1}{\tau}\right) \qquad (32)$$

mit $\vartheta_2(u|\tau)$ verknüpft ist.

Dem Übergang von einer ϑ-Funktion mit dem Periodenverhältnis τ zu einer solchen mit dem Periodenverhältnis $-1/\tau$ entspricht dem Übergang vom Modul k zum komplementären Modul

$$k' = (1 - k^2)^{1/2}. \qquad (33)$$

Entsprechend geht das vollständige elliptische Integral 1. Gattung

$$\mathbf{K} = F(\pi/2, k) \qquad (34a)$$

über in

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K}(k') = F(\pi/2, k'), \qquad (34b)$$

und das vollständige elliptische Integral 2. Gattung

$$\mathbf{E} = E(\pi/2, k) = E(\mathbf{K}|k) \qquad (35a)$$

über in

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}(k') = E(\pi/2, k') = E(\mathbf{K}'|k'). \qquad (35b)$$

Mit diesen Funktionen wird

$$\frac{dZ}{dz_3^2} = \frac{Q'\mathbf{K}}{\pi}\left\{E\left(\frac{z_3\mathbf{K}}{\pi}\middle|k'\right) - E\left(\frac{(z_3+\beta)\mathbf{K}}{\pi}\middle|k'\right)\right\} + \frac{\beta\mathbf{K}Q'}{2\mathbf{K}'\pi}\left\{\frac{2\mathbf{K}\mathbf{E}'}{\pi} - 1\right\} - Q_1 \qquad (36)$$

und

$$\frac{d^2Z}{dz_3^2} = Q'\left(\frac{\mathbf{K}}{\pi}\right)^2 k'^2\left\{\mathrm{sn}^2\left(\frac{(z_3+\beta)\mathbf{K}}{\pi}, k'\right) - \mathrm{sn}^2\left(\frac{z_3\mathbf{K}}{\pi}, k'\right)\right\} \qquad (37)$$

$\mathrm{sn}(v,k) = \sin\varphi$ ist eine der Jacobischen elliptischen Funktionen [v und φ hängen nach Gl. (30) zusammen].

Wir haben mit Hilfe der Legendreschen Tafeln[10] die elektrische Feldstärke in den Symmetrieebenen zwischen den Zähldrähten nach Gl. (36) für die in der Tab. 1 wiedergegebenen Zahlenwerte numerisch berechnet (Abb. 6). Im feldfreien Punkt ist $|z| = 1{,}08\,c$; er liegt also ein wenig außerhalb des Zähldrahtkreises $|z| = c$. Ist Ψ der Polarwinkel, also $z = |z|e^{i\Psi}$ der Ortsvektor dieses Punktes, so ist nach Gl. (27) und (37)

$$\frac{d\mathfrak{E}^*}{dz} = 1{,}42 \cdot e^{-i2\Psi}\frac{\Phi_0}{c^2}. \qquad (38)$$

[10] A. M. Legendre, Tafeln der elliptischen Normalintegrale, Konrad Wittwer, Stuttgart 1931.

Man kann aus Abb. 6 einige praktische Folgerungen ziehen: Es hätte keinen Sinn, zwischen Innen- und Außenzylinder ein zusätzliches zylindersymmetrisches elektrisches Feld anzulegen, weil sich dadurch die Steilheit der $\mathfrak{E}$-Kurve im feldfreien Punkt nicht wesentlich erhöhen läßt. Dagegen ist es vielleicht zweckmäßig, das Verhältnis c/a etwas kleiner als im durchgerechneten Beispiel zu machen, da dann das elektrische Feld wohl noch steiler als in Abb. 6 gezeichnet von positiven zu negativen Werten übergeht. Grenzen hierfür sind natürlich dadurch gesetzt, daß die maximale Feldstärke einen gewissen Betrag nicht

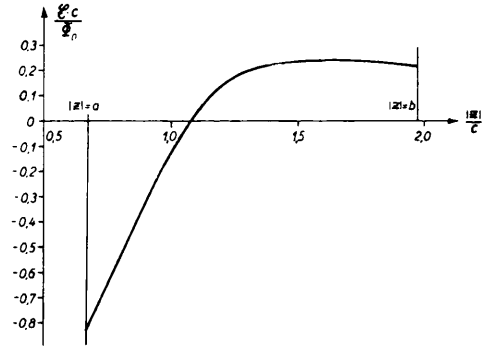


Abb. 6. Verlauf der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ in den Symmetrieebenen zwischen den Zähldrähten als Funktion des Radius $|z|$.

übersteigen darf. Unser Zahlenbeispiel ist für diese Überlegungen jedoch nicht ganz stichhaltig, da wir uns ja auf feste Verhältnisse c/a und b/c beschränkt haben.

§ 4. Berücksichtigung des endlichen Zähldrahtdurchmessers

Die Vernachlässigung von $\delta = md/2c$ neben Zahlen von der Größenordnung 1, die wir in § 3 zur Bestimmung des Zähldrahtpotentials vorgenommen hatten, ist im vorliegenden Beispiel erlaubt, da hier $\delta = 0{,}01$ ist. Wir geben deshalb nur das Prinzip an, nach dem man, falls erforderlich, höhere Potenzen von δ berücksichtigen kann. Wir suchen zu diesem Zwecke eine Näherungslösung des strengen Feldbestimmungsproblems, das nicht im Zähldrahtmittelpunkt eine vorgeschriebene Singularität wie beim idealisierten Problem, sondern auf dem Kreiszylinder $|w| = {}^1/_2 d$ konstanten Realteil $\Phi = \Re\mathrm{e}\,\mathbf{Z} = \Phi_0$ der komplexen Potentialfunktion $\mathbf{Z}$ fordert. Das Abbild von $|w| = {}^1/_2 d$ ist in der z_2-Ebene eine komplizierte geschlossene Kurve um den Nullpunkt. Für die Lösung des strengen Potentialproblems dürfen wir alle

analytischen Funktionen heranziehen, die im Zwischengebiet zwischen dieser Kurve und dem in Abb. 3 gezeichneten Rechteck regulär sind und welche die auf den Rechteckseiten vorgeschriebene Randbedingung (s. § 2) erfüllen. Dies sind jedoch gerade die Ableitungen beliebiger Ordnung $\frac{d^n Z}{dz_2^n}$ der Funktion $Z = Z(z_2)$ Gl. (5). Man kann also das komplexe Potential $\mathbf{Z}$ in eine Multipolreihe

$$\mathbf{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{d^n Z}{dz_2^n} \qquad (39)$$

mit komplexen Koeffizienten c_n entwickeln. Die c_n sind so zu bestimmen, daß

$$\Re \mathbf{Z} = \Phi_0 \quad \text{für} \quad |w| = \frac{1}{2} d \qquad (40)$$

ist. Bei der praktischen Durchführung wird man natürlich statt mit der unendlichen Reihe Gl. (39) mit einem Aggregat von endlich vielen Gliedern rechnen und zur Bestimmung der Konstanten aus Gl. (40) die entsprechenden höheren Potenzen von δ vernachlässigen.

Für Anregungen und Ratschläge habe ich Herrn Prof. Dr. E. Fues, Herrn Prof. Dr. E. Schopper und Herrn cand. phys. H. Jürgensen zu danken. Ich freue mich, diese Arbeit Herrn Prof. Dr. E. Regener zu seinem siebzigsten Geburtstage als einen Beitrag zum wissenschaftlichen Arbeitsprogramm seines Instituts widmen zu können.

Untersuchungen an Geiger-Müller-Zählern mit mehreren Zähldrähten

Von H. JÜRGENSEN und H. M. WEISS

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
und der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 694—698 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Die Zähleigenschaften von Auslösezählern mit mehreren Zähldrähten zwischen ebenen bzw. konzentrisch gekrümmten Platten werden im Hinblick auf die Verwendung als Großflächenzähler untersucht. Die Entladungen sind nicht auf den Zählbereich der einzelnen Zähldrähte lokalisiert; das Übergreifen der Entladung wird untersucht. Als praktische Anwendung wird eine Antikoinzidenz-Abschirmung durch einen Mehrdraht-Kreisringzähler gegenüber einem Zentralzählrohr zur Zählung geringer Intensitäten beschrieben.

Zur Anwendung auf spezielle Probleme wurde früher von E. Regener die Untersuchung von Zählrohren nichtzylindrischer Form angeregt[1]. Im folgenden berichten wir über Messungen an Auslösezählern mit mehreren Zähldrähten zwischen parallelen[2] bzw. konzentrisch gekrümmten Platten[3].

1. Zähleigenschaften eines Mehrdraht-Parallelplatten-Zählers

Der Aufbau des Zählers ist aus Abb. 1 zu ersehen: In der Mittelebene zweier paralleler Metallplatten sind mehrere äquidistante Zähldrähte gespannt. Die Anordnung entspricht einer in einem einzigen Zähler zusammengefaßten Zählrohrlage. Ein solcher Mehrdrahtzähler bietet gewisse Vorteile als Großflächenzähler oder als Antikoinzidenzabschirmung.

Der für die Zähleigenschaften maßgebende Feldverlauf unserer Anordnung ist für parallele Platten noch einfach berechenbar. Für konzentrisch gekrümmte Platten (sog. Kreisringzähler) hat Seeger[4] eine geschlossene Lösung angegeben. Der experimentell im elektrolytischen Trog ermittelte Feldverlauf ergab das in Abb. 1 gezeichnete Bild. Von den Kathodenplatten ausgehend, verläuft das Feld homogen bis zu einer Entfernung von der Drahtreihe, die etwa dem halben Drahtabstand entspricht. Die Entfernung der Zähldrähte darf also höchstens so groß sein, daß von einem senkrecht durch das Zwischengebiet fliegenden Teilchen im homogenen Feldbereich noch mindestens ein Ionenpaar erzeugt wird. In der untersuchten Anordnung war $d = 9$ mm, $D = 20$ mm (Abb. 1). Bei der Abtastung des Zählers an verschiedenen Stellen mit einem schmalen γ-Strahlbündel erhält man über den gesamten Zähler hinweg bis auf die unmittelbaren Randgebiete eine konstante Impulszahl.

[1] E. Saur, Diplomarbeit, Stuttgart 1934.
[2] H. M. Weiß, Diplomarbeit, Stuttgart 1950.
[3] H. Jürgensen, Diplomarbeit, Stuttgart 1951.
[4] A. Seeger, Z. Naturforschg. **6 a**, 688 [1951].

analytischen Funktionen heranziehen, die im Zwischengebiet zwischen dieser Kurve und dem in Abb. 3 gezeichneten Rechteck regulär sind und welche die auf den Rechteckseiten vorgeschriebene Randbedingung (s. § 2) erfüllen. Dies sind jedoch gerade die Ableitungen beliebiger Ordnung $\frac{d^n Z}{dz_2^n}$ der Funktion $Z = Z(z_2)$ Gl. (5). Man kann also das komplexe Potential $\mathbf{Z}$ in eine Multipolreihe

$$\mathbf{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{d^n Z}{dz_2^n} \qquad (39)$$

mit komplexen Koeffizienten c_n entwickeln. Die c_n sind so zu bestimmen, daß

$$\Re \mathbf{Z} = \Phi_0 \qquad \text{für} \qquad |w| = \frac{1}{2} d \qquad (40)$$

ist. Bei der praktischen Durchführung wird man natürlich statt mit der unendlichen Reihe Gl. (39) mit einem Aggregat von endlich vielen Gliedern rechnen und zur Bestimmung der Konstanten aus Gl. (40) die entsprechenden höheren Potenzen von δ vernachlässigen.

Für Anregungen und Ratschläge habe ich Herrn Prof. Dr. E. Fues, Herrn Prof. Dr. E. Schopper und Herrn cand. phys. H. Jürgensen zu danken. Ich freue mich, diese Arbeit Herrn Prof. Dr. E. Regener zu seinem siebzigsten Geburtstage als einen Beitrag zum wissenschaftlichen Arbeitsprogramm seines Instituts widmen zu können.

Untersuchungen an Geiger-Müller-Zählern mit mehreren Zähldrähten

Von H. JÜRGENSEN und H. M. WEISS

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
und der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft Weißenau

(Z. Naturforschg. **6 a**, 694—698 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Die Zähleigenschaften von Auslösezählern mit mehreren Zähldrähten zwischen ebenen bzw. konzentrisch gekrümmten Platten werden im Hinblick auf die Verwendung als Großflächenzähler untersucht. Die Entladungen sind nicht auf den Zählbereich der einzelnen Zähldrähte lokalisiert; das Übergreifen der Entladung wird untersucht. Als praktische Anwendung wird eine Antikoinzidenz-Abschirmung durch einen Mehrdraht-Kreisringzähler gegenüber einem Zentralzählrohr zur Zählung geringer Intensitäten beschrieben.

Zur Anwendung auf spezielle Probleme wurde früher von E. Regener die Untersuchung von Zählrohren nichtzylindrischer Form angeregt[1]. Im folgenden berichten wir über Messungen an Auslösezählern mit mehreren Zähldrähten zwischen parallelen[2] bzw. konzentrisch gekrümmten Platten[3].

1. Zähleigenschaften eines Mehrdraht-Parallelplatten-Zählers

Der Aufbau des Zählers ist aus Abb. 1 zu ersehen: In der Mittelebene zweier paralleler Metallplatten sind mehrere äquidistante Zähldrähte gespannt. Die Anordnung entspricht einer in einem einzigen Zähler zusammengefaßten Zählrohrlage. Ein solcher Mehrdrahtzähler bietet gewisse Vorteile als Großflächenzähler oder als Antikoinzidenzabschirmung.

Der für die Zähleigenschaften maßgebende Feldverlauf unserer Anordnung ist für parallele Platten noch einfach berechenbar. Für konzentrisch gekrümmte Platten (sog. Kreisringzähler) hat Seeger[4] eine geschlossene Lösung angegeben. Der experimentell im elektrolytischen Trog ermittelte Feldverlauf ergab das in Abb. 1 gezeichnete Bild. Von den Kathodenplatten ausgehend, verläuft das Feld homogen bis zu einer Entfernung von der Drahtreihe, die etwa dem halben Drahtabstand entspricht. Die Entfernung der Zähldrähte darf also höchstens so groß sein, daß von einem senkrecht durch das Zwischengebiet fliegenden Teilchen im homogenen Feldbereich noch mindestens ein Ionenpaar erzeugt wird. In der untersuchten Anordnung war $d = 9$ mm, $D = 20$ mm (Abb. 1). Bei der Abtastung des Zählers an verschiedenen Stellen mit einem schmalen γ-Strahlbündel erhält man über den gesamten Zähler hinweg bis auf die unmittelbaren Randgebiete eine konstante Impulszahl.

[1] E. Saur, Diplomarbeit, Stuttgart 1934.
[2] H. M. Weiß, Diplomarbeit, Stuttgart 1950.
[3] H. Jürgensen, Diplomarbeit, Stuttgart 1951.
[4] A. Seeger, Z. Naturforschg. **6 a**, 688 [1951].

Ebenso wie bei der Parallelschaltung von getrennten Zählrohren ist gleiche Einsatzspannung der einzelnen Drähte Voraussetzung für einen hinreichend großen Zählbereich der Gesamtanordnung. Dies läßt sich ohne besondere mechanische Vorsichtsmaßregeln soweit erreichen, daß in dem untersuchten Zähler die einzelnen Einsatzspannungen um etwa ± 1% differierten. Der Konstanzbereich der Gesamtanordnung ist naturgemäß etwas kleiner als der eines einzelnen Drahtes, da er sich nur über das Spannungsintervall erstreckt, in dem sich die Zählbereiche der Einzeldrähte überdecken. Er betrug etwa 100 V für den gesamten Zähler und 115—130 V für die einzelnen Zähldrähte bei einem Impulsanstieg von weniger als 10%. Im Vergleich zu den sonst üblichen Zählrohren

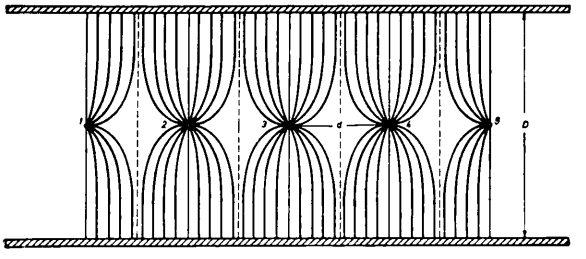


Abb. 1. Statischer Feldverlauf des Parallelplatten-Zählers.

ist bei dem Mehrdrahtzähler das Plateau kürzer, bedingt durch die ungünstigeren Feldverhältnisse in der Nähe des Zähldrahtes. Die Größe des Konstanzbereiches für die Einzeldrähte kann nämlich durch negative Potentiale auf den Nachbardrähten, welche das Feld am betrachteten Zähldraht demjenigen eines Zylinderfeldes annähern, nahezu verdoppelt werden.

Ein solcher Mehrdrahtzähler eignet sich somit als Großflächenzähler oder als Antikoinzidenzanlage gegen einen zweiten Zähler. Eine praktische Anwendung für den letzteren Fall[3] wird im zweiten Abschnitt der Arbeit beschrieben. Zur Messung von Koinzidenzen zwischen den einzelnen Drähten scheint sich eine solche Anordnung hingegen nicht zu eignen; es war unmöglich, die an einem einzelnen Draht gezündete Entladung stets nur auf diesen zu lokalisieren. Mit wachsender Überspannung (= Spannung über der Einsatzspannung) greift vielmehr die Entladung in zunehmendem Maße auf die übrigen Drähte über. Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Entladung zwischen zwei Drähten, z. B. 2 und 4 in Abb. 1, bei verschiedenen Gasfüllungen überspringt, gibt Abb. 2 wieder. Die übrigen Zähldrähte sind durch negative Potentiale von —550 V von der Zählung ausgeschlossen; das Zwischenfeld um Draht 3 verhindert dabei gleichzeitig noch einen eventuellen Übergang der Entladung durch ein Ineinandergreifen der Zählgebiete der Drähte 2 und 4. Als Abszisse ist nicht die Überspannung aufgetragen, da besonders bei den Füllungen mit hohem Partialdruck des Dampfzusatzes die Einsatzspannung nur ungenau definiert war, sondern die bei einer bestimmten Verstärkung am Oszillographen auftretende Impulshöhe A, welche in erster Linie ein Maß für die Anzahl der in der Lawine erzeugten Elektronen ist.

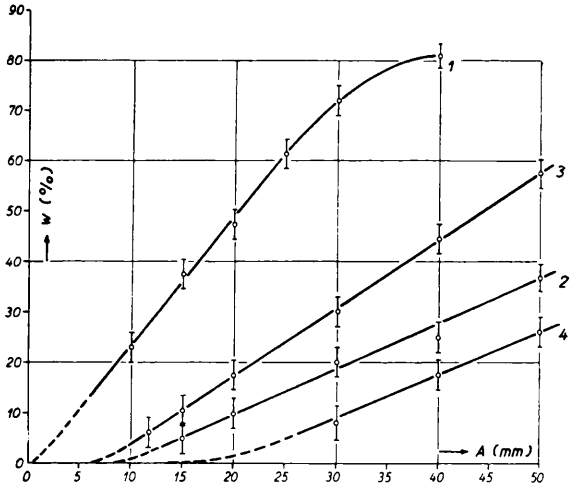


Abb. 2. Wahrscheinlichkeit für das Überspringen der Entladung auf den Nachbardraht bei verschiedenem Füllgas. Kurve 1: 15 mm Hg Äthylalkohol + 55 mm Hg Argon; Kurve 2: 30 mm Hg Äthylalkohol + 40 mm Hg Argon; Kurve 3: 15 mm Hg Methylal + 55 mm Hg Argon; Kurve 4: 30 mm Hg Methylal + 40 mm Hg Argon.

In üblichen zylindrischen Zählern[5,6], bei denen der Zähler durch Glastropfen auf dem Zähldraht bzw. durch Isolierstoffringe auf der Wandung in zwei Hälften unterteilt war, ließ sich die Entladung auf die jeweiligen Zählerbereiche einigermaßen lokalisieren. Im Gegensatz dazu ist bei unserer Anordnung die Lokalisierung der Entladung unschärfer. Während nämlich dort nur die in nächster Nähe der Trennstelle erzeugten Photonen einen relativ kurzen Weg in das Nachbarvolumen zurückzulegen haben, tragen bei unserem Zähler alle Stellen der parallel gespannten Drähte gleichstark zu einem Überspringen der Entladung bei, so daß die Zahl der auf kürzestem Weg in das Nachbargebiet ausgestrahlten Photonen viel größer ist und demgemäß auch die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang der Entladung.

[5] H. G. Stever, Physic. Rev. **61**, 38 [1942].
[6] M. H. Wilkening u. W. R. Kanne, Physic. Rev. **62**, 534 [1942].

Welcher Mechanismus dem Übergreifen der Entladung zugrunde liegt, kann an Hand der vorliegenden Meßergebnisse nicht eindeutig entschieden werden. Es scheint aber kaum möglich, dafür den gleichen Effekt verantwortlich zu machen, der die Ausbreitung der Lawine längs des Zähldrahtes verursacht. Dieser beruht ja vermutlich auf einer starken Absorption der energiereichen UV-Photonen aus angeregten Argon-Atomen und -Ionen durch die Moleküle des Dampfzusatzes mit anschließender Dissoziation derselben. Von Alder und Mitarbeitern[7] wurde der Absorptionskoeffizient hierfür zu $\alpha = 640\ \mathrm{cm}^{-1}$ (bei 760 mm Hg und 20° C) bestimmt. Die Schärfe der Lokalisierung der Entladung müßte dann aber bei Erhöhung des Dampfzusatzes im Füllgas weit stärker zunehmen, als unsere Messungen ergaben.

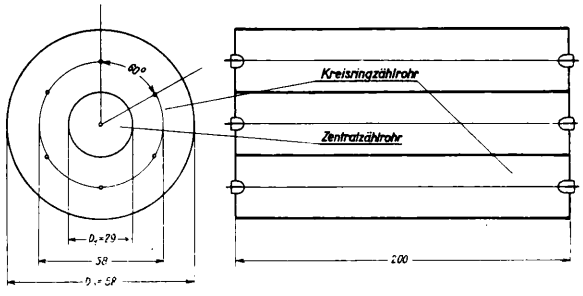


Abb. 3. Schematischer Aufbau des Kreisringzählers.

2. Zähleigenschaften eines Mehrdraht-Kreisring-Zählers

Als Kreisringzähler bezeichnen wir eine Anordnung nach Abb. 3, die aus zwei konzentrischen Zylindern als Kathoden und einer Anzahl von Zähldrähten besteht.

Er gestattet Koinzidenz- oder Antikoinzidenzmessungen in Verbindung mit einem im Innern angebrachten Zentralzählrohr über den ganzen Vollraum, mit Ausnahme des durch die Stirnflächen gebildeten kleinen Raumwinkels. Eine solche Anordnung in Antikoinzidenzschaltung ist beispielsweise zweckmäßig bei der Messung geringer Aktivitäten mit dem Zentralzählrohr unter Abschirmung der Umgebungsstrahlung durch den äußeren Kreisringzähler. Die Abschirmung kann auch angebracht sein z. B. bei der Zählung geringer Neutronenintensitäten mit einem im Proportionalbereich arbeitenden BF_3-Zählrohr so großen Volumens, daß durch die Umgebungsstrahlung vergleichbare Impulsgrößen erzeugt werden können.

[7] F. Alder, E. Baldinger, P. Huber u. F. Metzger, Helv. physica Acta **20**, 73 [1947].

Schließlich läßt sich mit einem Kreisringzähler als BF_3-Zähler die Ansprechwahrscheinlichkeit für Neutronen erhöhen, wenn außer dem üblichen äußeren Paraffin-Bremsmantel ein zweiter an Stelle des Zentralzählrohres im Innern des Kreisringes angebracht wird.

Wir haben den statischen Potentialverlauf des Kreisringzählers wiederum im elektrolytischen Trog bestimmt (Abb. 4). Die gemessenen Potentiale sind in der Zeichnung auf ein Drahtpotential = 1000 V umgerechnet. In der Nähe der Zähldrähte verlaufen die Äquipotentialflächen als konzentrische Zylinderflächen

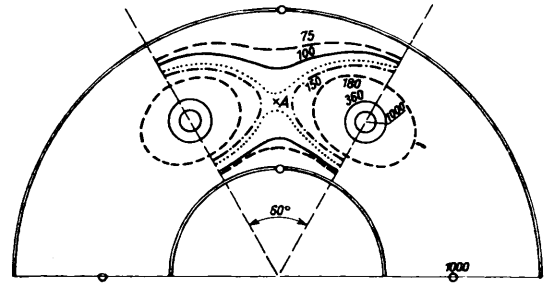


Abb. 4. Statischer Potentialverlauf im Kreisringzähler.

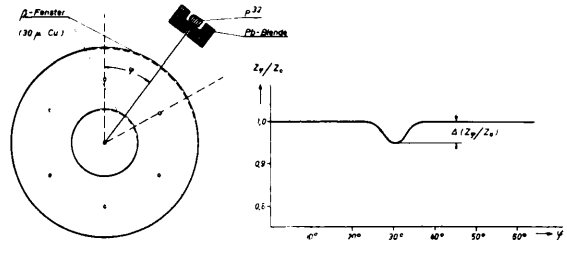


Abb. 5. Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit vom Einfalls-Azimut φ der Strahlung.

um die Drähte. Das Feld entspricht in erster Näherung einem Zylinderfeld mit den Radien $r_i = r_D$ und $r_a = \frac{r_2 - r_1}{2}$ (Abb. 3).

In der Nähe der Zählrohrwände verlaufen die Potentialflächen als konzentrische Zylinder um die Mittelachse des Gesamtzählrohres.

Der Feldverlauf im Bereich um den Zähldraht bis etwa zur gezeichneten Äquipotentialfläche 150 V entspricht dem eines Zylinderzählrohres. Längs einer bestimmten achsenparallelen Linie zwischen zwei Drähten wird die Feldstärke Null (Punkt A in Abb. 4). Dieser Fall tritt im Zylinderzählrohr nicht auf.

Bei radialer Einstrahlung eines ausgeblendeten Bündels von γ-Strahlen ist eine Richtungsabhängigkeit nicht festzustellen, dagegen ist beim Beschuß mit

schnellen Elektronen eine leichte Abhängigkeit vom Einfallsazimut φ vorhanden. Die schematische Versuchsanordnung und das Ergebnis zeigt Abb. 5. Danach ist in der Mitte zwischen zwei Drähten die Ansprechwahrscheinlichkeit um einige Prozent verringert infolge der geringen Feldstärke um Punkt A (Abb. 4), was sich auch bei axialer Strahlrichtung zeigen muß. Ihr Anteil, bezogen auf das gesamte Zählvolumen, ist jedoch vernachlässigbar.

Da sich alle Zähldrähte im gleichen Gasvolumen befinden, müßten sie bei gleichem Potential aus Symmetriegründen die gleiche Einsatzspannung besitzen. Die Zählspannungen der Einzeldrähte differierten gegeneinander um maximal 20 V bei einer mittleren Einsatzspannung von 1200 V für den Auslösebereich. Das Zählplateau beträgt für einen gemeinsamen Ab-

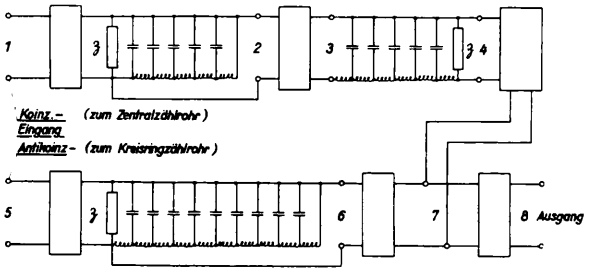


Abb. 6. Koinzidenz-Antikoinzidenz-Verstärkung.

leitwiderstand von 2 MΩ für alle Drähte etwa 150 V; wird nur jeder zweite Draht an die Hochspannung angeschlossen, ist der Konstanzbereich des Einzeldrahtes 180 V.

Beim Betrieb aller Drähte an einem gemeinsamen Ableitwiderstand im Auslösebereich treten Impulse bis zu maximal 3-facher Größe gegenüber den Impulsen am Einzeldraht auf. Die Erscheinung hat Weiß[2] eingehender untersucht. Sie ist darauf zurückzuführen, daß die Entladung auf die Nachbardrähte überspringt. Bei den großen Impulsen beobachtet man eine wesentlich längere Impulsdauer und eine abgeflachte Impulsspitze. Die Höhe der verschiedenen Impulse ist nicht ein ganzes Vielfaches des Grundimpulses. Die Zahl der vergrößerten Impulse steigt mit der Zählspannung und mit fallendem Druck bei gleicher prozentischer Zusammensetzung des Füllgases. Dieses Übergreifen der Entladung begrenzt, analog wie beim ebenen Plattenzähler, hier die Zuordnung des Einfallsazimuts der Strahlung zu dem jeweils ansprechenden Zähldraht.

In der Verwendung als Antikoinzidenz-Aggregat gegen ein Zentralzählrohr haben wir für die elektrische Kopplung der Koinzidenz- und der Antikoinzidenz-Impulse eine Anordnung verwendet, deren zeitliches Auflösungsvermögen, unterhalb desjenigen der Zählrohre, $< 5\,\mu$sec ist. Nach bekanntem Prinzip[8] werden Koinzidenz- und Antikoinzidenz-Impuls in getrennten Kanälen durch Verzögerungsglieder mit Reflexion (Abb. 6) in scharfe Rechteckimpulse jeweils einheitlicher Dauer umgeformt. Der Koinzidenz-

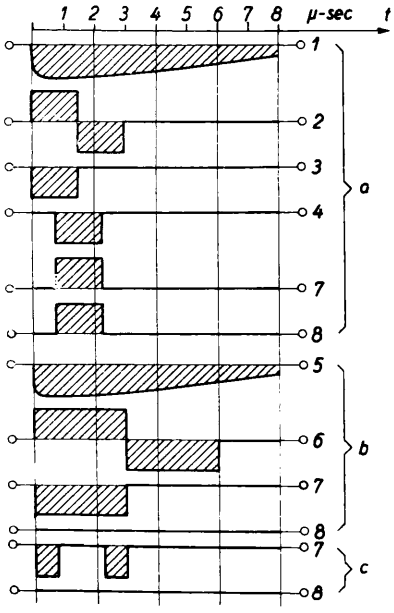


Abb. 7. Impuls-Zeitplan des Koinzidenz- und Antikoinzidenzkanals. Fall a) Impuls allein im Zentralzählrohr (Koinzidenzimpuls); Fall b) Impuls allein im Kreisringzählrohr (Antikoinzidenzimpuls); Fall c) gleichzeitiger Impuls in beiden Zählrohren.

Fall a) Impuls allein im Zentralzählrohr (Koinzidenz-Impuls);
Fall b) Impuls allein im Kreisringzählrohr (Antikoinzidenzimpuls);
Fall c) gleichzeitiger Impuls in beiden Zählrohren.

impuls wird durch ein weiteres Verzögerungsglied zeitlich so verschoben, daß bei einer Mischung beider Impulse eine einwandfreie Tilgung des Koinzidenzimpulses erreicht wird. Abb. 7 zeigt den Zeitplan für die drei möglichen Fälle:

Die Wirksamkeit der Abschirmung für β-Strahl-Antikoinzidenzen ist folgende: Über den ganzen Winkelbereich zwischen zwei Drähten und beim Betrieb des Zentralrohres im Auslösebereich werden Abschirmfaktoren von 98% gefunden; bei ausgeblende-

[8] S. C. Curran and J. D. Craggs, Counting Tubes, London 1949, p. 135.

ter Strahlung nach Abb. 5 von 96% bzw. 99,8% bei einer Gesamtintensität von 900 bzw. 120 Teilchen/min.

Im Proportionalbereich und im bedingten Proportionalbereich des Zentralzählrohres mit BF_3-Füllung beträgt der Nulleffekt 0,05 Teilchen/min mit Antikoinzidenzabschirmung. Er stieg bis auf 1 Teilchen/min im bedingten Proportionalbereich ohne Abschirmung. Es lassen sich mit dieser Anordnung noch sehr geringe Neutronenintensitäten registrieren.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Regener, danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeiten und für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang. Ferner möchten wir für die Anregung und ständige Unterstützung Herrn Prof. Dr. E. Schopper danken.

Über die Fluoreszenz von Gasen bei Anregung durch α-Teilchen

Von A. E. GRÜN und E. SCHOPPER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 698—700 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Das von einzelnen α-Teilchen in Gasen angeregte Fluoreszenzleuchten wird mit Hilfe von Sekundärelektronen-Vervielfachern untersucht. Unter den „technisch reinen" Gasen lieferte N_2 und Ar rund 100-mal größere Quantenausbeuten als H_2, O_2 und CO_2. Zusätze von organischen Dämpfen wirken löschend. Es wird in N_2 eine Quantenausbeute von 1000 Quanten im Spektralbereich von 3000 bis 4000 Å je α-Teilchen von 4 cm Reichweite bei Normaldruck abgeschätzt.

Es ist seit langem bekannt, daß starke Präparate von α-Strahlern das umgebende Gas, insbesondere den Stickstoff, zu sichtbarem Leuchten anregen[1]. Im Vergleich zu den Lumineszenz-Effekten der α-Strahlen in festen Körpern, die auch einzelne Teilchen durch ihre Szintillation noch visuell erkennen lassen und von E. Regener vor rund 40 Jahren[2] zu einer Präzisionszählung von α-Teilchen verwendet wurden, sind die Leuchteffekte in Gasen sehr schwach und bislang nur integral untersucht worden.

Wir haben versucht, die durch ein einzelnes α-Teilchen in Gas von Normaldruck erzeugte Szintillation mit Hilfe von Sekundärelektronen-Vervielfachern nachzuweisen. Das mit Elektronenvervielfachern erreichbare hohe zeitliche Auflösungsvermögen[3] läßt erwarten, daß Einblicke in den zeitlichen Mechanismus des durch das Teilchen verursachten Anregungs- und Rekombinationsleuchtens möglich sind. Ein praktisches Ziel ist der Nachweis von Teilchen durch Gasszintillation, u. a. beispielsweise zur Steuerung einer Wilsonkammer auf Prozesse, bei denen der übliche Nachweis durch die Ionen selbst nicht erfolgen soll.

Im folgenden berichten wir über einige Ergebnisse mit einer einfachen Versuchsanordnung, deren schematischer Aufbau aus Abb. 1 hervorgeht.

Das ausgeblendete α-Strahlbündel tritt in einen Hohlraum ein, dessen Wände von zwei Hohlspiegeln mit Aluminiumbelag gebildet werden. Eine Lichtleitung aus Plexiglas verbindet die Meßkammer mit dem gekühlten Vervielfacher (1 P 28). Der optische Wirkungsgrad dieses Systems ist in der Umgebung der Rotationsachse 10%, außerhalb sinkt er schnell ab. Derselbe Hohlraum mit einem diffus reflektierenden Wandbelag aus Magnesiumoxyd hat einen Wirkungsgrad von nur 3%, aber gleichmäßig im ganzen Raum (Prinzip der Ulbrichtschen Kugel). Gemessen wurde mit der ersten Anordnung; durch genügend enge Ausblendung des α-Strahlenbündels wurde dafür gesorgt, daß der optische Wirkungsgrad innerhalb des leuchtenden Volumens nicht zu sehr schwankte.

Mit „technisch reinen" Gasen haben wir folgende Beobachtung gemacht: Die größte Lichtausbeute (Zahl der Quanten je α-Teilchen) wurde in Argon und Stickstoff gemessen; das Argon enthielt 2% Stickstoff als Verunreinigung. In Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd war die Ausbeute mindestens 100-mal kleiner. Genauer untersucht wurde die Lichtausbeute in Ar und N_2. Sie zeigte sich unabhängig von einem angelegten elektrischen Feld. Es handelt sich also um das Anregungs- und nicht um das Rekombinationsleuchten. Der Zusatz organischer Dämpfe, wie Alkohol, Benzol, Xylol sowie von O_2, wirkt löschend. Mit Hilfe von Filtern wurde festgestellt, daß das emit-

[1] Zusammenfass. Bericht bei R. Pohl, Jb. Radioaktivität **4**, 100 [1907].

[2] E. Regener, Berl. Ber. **1909**, 948.

[3] K. P. Meyer, E. Baldinger u. P. Huber, Helv. physica Acta **23**, 121 [1950]; N. Schaetti, Helv. physica Acta **23**, 108 [1950].

ter Strahlung nach Abb. 5 von 96% bzw. 99,8% bei einer Gesamtintensität von 900 bzw. 120 Teilchen/min.

Im Proportionalbereich und im bedingten Proportionalbereich des Zentralzählrohres mit BF_3-Füllung beträgt der Nulleffekt 0,05 Teilchen/min mit Antikoinzidenzabschirmung. Er stieg bis auf 1 Teilchen/min im bedingten Proportionalbereich ohne Abschirmung. Es lassen sich mit dieser Anordnung noch sehr geringe Neutronenintensitäten registrieren.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Regener, danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeiten und für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang. Ferner möchten wir für die Anregung und ständige Unterstützung Herrn Prof. Dr. E. Schopper danken.

Über die Fluoreszenz von Gasen bei Anregung durch α-Teilchen

Von A. E. GRÜN und E. SCHOPPER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 698—700 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Das von einzelnen α-Teilchen in Gasen angeregte Fluoreszenzleuchten wird mit Hilfe von Sekundärelektronen-Vervielfachern untersucht. Unter den „technisch reinen" Gasen lieferte N_2 und Ar rund 100-mal größere Quantenausbeuten als H_2, O_2 und CO_2. Zusätze von organischen Dämpfen wirken löschend. Es wird in N_2 eine Quantenausbeute von 1000 Quanten im Spektralbereich von 3000 bis 4000 Å je α-Teilchen von 4 cm Reichweite bei Normaldruck abgeschätzt.

Es ist seit langem bekannt, daß starke Präparate von α-Strahlern das umgebende Gas, insbesondere den Stickstoff, zu sichtbarem Leuchten anregen[1]. Im Vergleich zu den Lumineszenz-Effekten der α-Strahlen in festen Körpern, die auch einzelne Teilchen durch ihre Szintillation noch visuell erkennen lassen und von E. Regener vor rund 40 Jahren[2] zu einer Präzisionszählung von α-Teilchen verwendet wurden, sind die Leuchteffekte in Gasen sehr schwach und bislang nur integral untersucht worden.

Wir haben versucht, die durch ein einzelnes α-Teilchen in Gas von Normaldruck erzeugte Szintillation mit Hilfe von Sekundärelektronen-Vervielfachern nachzuweisen. Das mit Elektronenvervielfachern erreichbare hohe zeitliche Auflösungsvermögen[3] läßt erwarten, daß Einblicke in den zeitlichen Mechanismus des durch das Teilchen verursachten Anregungs- und Rekombinationsleuchtens möglich sind. Ein praktisches Ziel ist der Nachweis von Teilchen durch Gasszintillation, u. a. beispielsweise zur Steuerung einer Wilsonkammer auf Prozesse, bei denen der übliche Nachweis durch die Ionen selbst nicht erfolgen soll.

Im folgenden berichten wir über einige Ergebnisse mit einer einfachen Versuchsanordnung, deren schematischer Aufbau aus Abb. 1 hervorgeht.

Das ausgeblendete α-Strahlbündel tritt in einen Hohlraum ein, dessen Wände von zwei Hohlspiegeln mit Aluminiumbelag gebildet werden. Eine Lichtleitung aus Plexiglas verbindet die Meßkammer mit dem gekühlten Vervielfacher (1 P 28). Der optische Wirkungsgrad dieses Systems ist in der Umgebung der Rotationsachse 10%, außerhalb sinkt er schnell ab. Derselbe Hohlraum mit einem diffus reflektierenden Wandbelag aus Magnesiumoxyd hat einen Wirkungsgrad von nur 3%, aber gleichmäßig im ganzen Raum (Prinzip der Ulbrichtschen Kugel). Gemessen wurde mit der ersten Anordnung; durch genügend enge Ausblendung des α-Strahlenbündels wurde dafür gesorgt, daß der optische Wirkungsgrad innerhalb des leuchtenden Volumens nicht zu sehr schwankte.

Mit „technisch reinen" Gasen haben wir folgende Beobachtung gemacht: Die größte Lichtausbeute (Zahl der Quanten je α-Teilchen) wurde in Argon und Stickstoff gemessen; das Argon enthielt 2% Stickstoff als Verunreinigung. In Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd war die Ausbeute mindestens 100-mal kleiner. Genauer untersucht wurde die Lichtausbeute in Ar und N_2. Sie zeigte sich unabhängig von einem angelegten elektrischen Feld. Es handelt sich also um das Anregungs- und nicht um das Rekombinationsleuchten. Der Zusatz organischer Dämpfe, wie Alkohol, Benzol, Xylol sowie von O_2, wirkt löschend. Mit Hilfe von Filtern wurde festgestellt, daß das emit-

[1] Zusammenfass. Bericht bei R. Pohl, Jb. Radioaktivität 4, 100 [1907].

[2] E. Regener, Berl. Ber. **1909**, 948.

[3] K. P. Meyer, E. Baldinger u. P. Huber, Helv. physica Acta **23**, 121 [1950]; N. Schaetti, Helv. physica Acta **23**, 108 [1950].

tierte Spektrum zwischen 3000 und 4000 Å liegt, in Übereinstimmung mit früheren Messungen an N_2 von Walter[4].

Der Absolutwert der Lichtausbeute läßt sich abschätzen, wenn man weiß, wieviel Primärelektronen die Szintillation eines α-Teilchens im Mittel aus der Kathode auslöst. Diese Zahl ergibt sich auf zwei Arten:

Einerseits durch Vergleich der Zahl der Lichtimpulse mit der Zahl der α-Teilchen. Wenn man an-

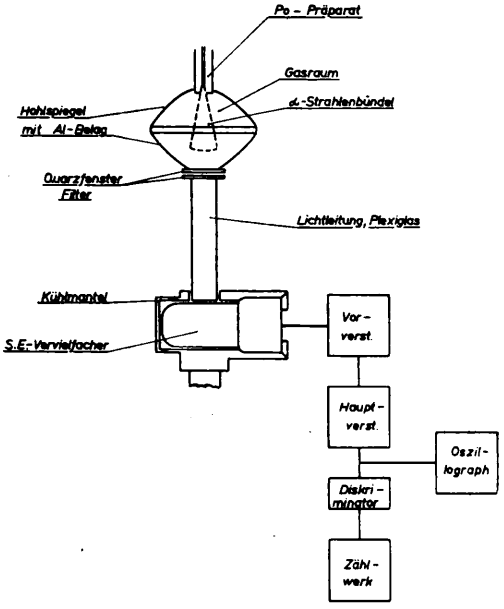


Abb. 1. Versuchsanordnung.

nimmt, daß die Zahl der von einer Szintillation an der Photokathode ausgelösten Primärelektronen nach einer Poisson-Verteilung variiert, und daß durch Vervielfachung *jedes* Primärelektron einen Impuls an der Anode liefert, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W(0)$ dafür, daß eine Szintillation nicht registriert wird, zu

$$W(0) = e^{-\bar{n}},$$

wo $\bar{n}$ die mittlere Zahl der an der Photokathode ausgelösten Primärelektronen je Impuls ist. Bei Szintillationszählern mit Festkörpern und Flüssigkeiten läßt sich erreichen, daß $\bar{n} \gg 1$, d. h. die Zählung quantitativ ist $[W(0) \to 0]$. Im Gegensatz dazu ist bei den Gasszintillationen in unserem Fall $\bar{n}$ von der Größenordnung 1. Man kann deshalb $W(0)$ und damit $\bar{n}$ einfach dadurch bestimmen, daß man die Zahl der α-Teilchen anderweitig quantitativ bestimmt, z. B. mit dem Spitzenzähler. Auf diese Weise ergab sich für Argon in der vorliegenden Reinheit für $\bar{n}$ der Wert 1,1 bis 1,3. Andererseits kann man zur Abschätzung der Lichtausbeute ausgehen von der integralen Amplitudenverteilungskurve $Z(A)$, wie man sie mit dem Diskriminator aufnimmt. Sie sei durch Division mit der Gesamtzahl der Impulse auf $Z(0) = 1$ normiert. Es sei nun $Z_1(A)$ die Amplitudenverteilungskurve der α-Impulse, aufgenommen bei einer Verstärkung V_1 des an den Vervielfacher angeschlossenen Verstärkers. Die mittlere Amplitude sei $\bar{A}_1$. Ferner sei $Z_2(A)$ die mit einer Verstärkung V_2 aufgenommene Kurve für den Fall, daß primär an der Photokathode immer nur *ein* Elektron je Impuls ausgelöst wurde. Dies wurde experimentell realisiert durch Beleuchtung des S.E.-Vervielfachers mit einem Glühlämpchen. Dann gilt für die mittleren Amplituden

$$\frac{\bar{A}_1}{\bar{A}_2} = \frac{V_2}{V_1}\,\frac{F_1}{F_2},$$

wo F_1 und F_2 die Flächen unter den Kurven $Z(A)$ sind. Wenn $Z_1(A)$ und $Z_2(A)$ mit demselben S.E.-Vervielfacher unter denselben Betriebsbedingungen aufgenommen wurden, und wenn im Vervielfacher keine Impulse verlorengehen, dann verhalten sich $\bar{A}_1$ und $\bar{A}_2$ wie die zugehörigen mittleren Primärelektronenzahlen[5] $\bar{n}$ und 1. Es ist also dann

$$\bar{n} = \frac{V_2}{V_1}\,\frac{F_1}{F_2}.$$

Auf diese Weise ergab sich für $\bar{n}$ etwa derselbe Wert wie nach der ersten Methode. Darüber hinaus zeigt dieses Ergebnis für den zeitlichen Verlauf der Emission, daß die von einem α-Teilchen erzeugten Lichtquanten das Gas innerhalb der Auflösungszeit der derzeitigen Apparatur von 10 μsec verlassen.

Die Vernachlässigung, die darin besteht, daß man von den Verlusten im Vervielfacher absieht (d. h. daß nicht jedes an der Photokathode ausgelöste Primärelektron an der Anode zur Wirkung kommt), hat zur Folge, daß man einen zu kleinen Wert für $\bar{n}$ bekommt. Dieser Fehler ist bei der ersten Methode größer als bei der zweiten. Aus der Differenz der nach beiden Methoden bestimmten Werte für $\bar{n}$ kann man die Wahrscheinlichkeit Q dafür abschätzen, daß ein Primärelektron sich nicht vervielfacht. Aus unseren Messungen können wir $Q \cong 0{,}10$ abschätzen. Die-

[4] B. Walter, Ann. Physik **20**, 327 [1906].

[5] F. Sauter, Z. Naturforschg. **4a**, 682 [1949].

sem Zahlenwert legen wir allerdings im Hinblick auf die Meßgenauigkeit unserer derzeitigen Apparatur kein zu großes Gewicht bei. Zudem ist zu erwarten, daß er für jeden einzelnen Vervielfacher anders ist.

Nimmt man für die Photokathode einen Wirkungsgrad von 1 Primärelektron auf 100 Lichtquanten an, so folgt, daß jedes α-Teilchen in Ar der vorliegenden Reinheit etwa 1000 beobachtbare Lichtquanten mit einer Wellenlänge zwischen 3000 und 4000 Å erzeugt. Die auf diese Weise ausgestrahlte Energie ist etwa der 1000-ste Teil derjenigen Energie, die von dem α-Teilchen in Form von Anregungsenergie an das Gas abgegeben wird. Für diese geringe Ausbeute sehen wir eine Erklärung darin:

Bei Normaldruck ist die Wechselwirkung angeregter Teilchen (Atome oder Moleküle) mit gleichartigen Teilchen im Grundzustand stark und begünstigt strahlungslose Vernichtung der Anregungsenergie, sogenannte „Konzentrationslöschung".

Die Beobachtung von „Resonanzquanten", die bei der Rückkehr der Teilchen in ihren Elektronengrundzustand emittiert werden, ist in reinen Gasen von höherem Druck nicht möglich, und zwar, abgesehen von dem meßtechnischen Grund, daß sie bei den meisten Gasen weit im UV liegen, prinzipiell nicht. Es sind dieselben Ursachen, die auch die Selbstumkehr der Resonanzlinien und die Diffusion der Resonanzstrahlung bewirken.

Wegen der starken Wechselwirkung angeregter Teilchen mit gleichartigen Nachbarn im Grundzustand ist es nicht mehr sinnvoll, den Anregungszustand auf ein einzelnes Teilchen zu lokalisieren; es ist vielmehr so, daß sich die Wahrscheinlichkeit für die Emission des Lichtquants auf eine größere Zahl von Molekülen verteilt, wenn nicht isolierte metastabile Zustände beteiligt sind. Im ersteren Falle besteht Aussicht auf eine Steigerung der Lichtausbeute durch Sensibilisatoren, in ähnlicher Weise wie dies bei einigen organischen Flüssigkeiten[6] beobachtet wurde. Diese Erscheinungen sollen u. a. weiter untersucht werden.

[6] H. Kallmann, M. Furst, Physic. Rev. **79**, 857 [1950].

Messung von Gasdichten mit Korpuskularstrahlsonden

Von E. Schopper und B. Schumacher

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 700—705 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Für die Messung nichtstationärer Zustände der Dichte stark verdünnter Gase, bei denen Schlieren- und Interferenzverfahren versagen, läßt sich die Absorption eines Korpuskularstrahlbündels verwenden. Es werden die allgemeinen Gesichtspunkte für die Anwendung korpuskularer Strahlsonden diskutiert: Bei Ionensonden ist die Schwächung vorwiegend durch den Energieverlust der Einzelpartikel gegeben. Die für Protonen für die erwähnten Meßprobleme benötigten Strahlspannungen liegen bei 100—200 kV. Das geometrische Auflösungsvermögen von Protonensonden ist wegen der relativen Kleinheit der Streueffekte praktisch gleich dem Bündelquerschnitt. Bei Elektronensonden ist die Schwächung überwiegend durch Absorption und Streuung verursacht und äußert sich in einer Änderung der Teilchenzahl. Der Schwächungskoeffizient läßt sich dem Meßproblem durch die Wahl der Strahlspannung bequem anpassen. Bei inhomogener Dichteverteilung im Meßfeld ist die aus der Strahlschwächung ermittelte integrale Dichte nur dann eindeutig, wenn der durch die Streueffekte verbreiterte Strahlquerschnitt, der „Trübungsquerschnitt", an der Messung beteiligt wird. Dadurch ist auch das geometrische Auflösungsvermögen der Elektronensonden gegeben. Es wird über die praktische Ausführung einer Apparatur berichtet, die mit Hilfe einer durch Düsen gebildeten Zwischenkammer ohne Folienfenster enge monoenergetische Korpuskularbündel, z. B. Elektronen $\geqq 3$ keV, liefert und einen Außendruck bis 1,5 atm zuläßt. Es werden zwei Meßbeispiele mit Elektronensonden wiedergegeben: der Dichteverlauf beim Austritt eines schnellen Luftstrahles in ein Unterdruckgebiet und der Dichteverlauf in einer Gebläseflamme unter Atmosphärendruck.

Die Messung nicht stationärer Zustände von Temperatur und Druck stark verdünnter Gase, ein Problem, das z. B. bei der Erforschung der Luftschichten der hohen Atmosphäre auftritt, stößt auf folgende Schwierigkeiten: Bei Temperaturmessungen mit Thermometerorganen, die einen Wärmeaustausch mit dem Gas voraussetzen, tritt das Problem der Ventilation auf. In schnell bewegten Gasen sind aerodyna-

sem Zahlenwert legen wir allerdings im Hinblick auf die Meßgenauigkeit unserer derzeitigen Apparatur kein zu großes Gewicht bei. Zudem ist zu erwarten, daß er für jeden einzelnen Vervielfacher anders ist.

Nimmt man für die Photokathode einen Wirkungsgrad von 1 Primärelektron auf 100 Lichtquanten an, so folgt, daß jedes α-Teilchen in Ar der vorliegenden Reinheit etwa 1000 beobachtbare Lichtquanten mit einer Wellenlänge zwischen 3000 und 4000 Å erzeugt. Die auf diese Weise ausgestrahlte Energie ist etwa der 1000-ste Teil derjenigen Energie, die von dem α-Teilchen in Form von Anregungsenergie an das Gas abgegeben wird. Für diese geringe Ausbeute sehen wir eine Erklärung darin:

Bei Normaldruck ist die Wechselwirkung angeregter Teilchen (Atome oder Moleküle) mit gleichartigen Teilchen im Grundzustand stark und begünstigt strahlungslose Vernichtung der Anregungsenergie, sogenannte „Konzentrationslöschung".

Die Beobachtung von „Resonanzquanten", die bei der Rückkehr der Teilchen in ihren Elektronengrundzustand emittiert werden, ist in reinen Gasen von höherem Druck nicht möglich, und zwar, abgesehen von dem meßtechnischen Grund, daß sie bei den meisten Gasen weit im UV liegen, prinzipiell nicht. Es sind dieselben Ursachen, die auch die Selbstumkehr der Resonanzlinien und die Diffusion der Resonanzstrahlung bewirken.

Wegen der starken Wechselwirkung angeregter Teilchen mit gleichartigen Nachbarn im Grundzustand ist es nicht mehr sinnvoll, den Anregungszustand auf ein einzelnes Teilchen zu lokalisieren; es ist vielmehr so, daß sich die Wahrscheinlichkeit für die Emission des Lichtquants auf eine größere Zahl von Molekülen verteilt, wenn nicht isolierte metastabile Zustände beteiligt sind. Im ersteren Falle besteht Aussicht auf eine Steigerung der Lichtausbeute durch Sensibilisatoren, in ähnlicher Weise wie dies bei einigen organischen Flüssigkeiten[6] beobachtet wurde. Diese Erscheinungen sollen u. a. weiter untersucht werden.

[6] H. Kallmann, M. Furst, Physic. Rev. **79**, 857 [1950].

Messung von Gasdichten mit Korpuskularstrahlsonden

Von E. Schopper und B. Schumacher

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 700—705 [1951]; eingegangen am 9. August 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Für die Messung nichtstationärer Zustände der Dichte stark verdünnter Gase, bei denen Schlieren- und Interferenzverfahren versagen, läßt sich die Absorption eines Korpuskularstrahlbündels verwenden. Es werden die allgemeinen Gesichtspunkte für die Anwendung korpuskularer Strahlsonden diskutiert: Bei Ionensonden ist die Schwächung vorwiegend durch den Energieverlust der Einzelpartikel gegeben. Die für Protonen für die erwähnten Meßprobleme benötigten Strahlspannungen liegen bei 100—200 kV. Das geometrische Auflösungsvermögen von Protonensonden ist wegen der relativen Kleinheit der Streueffekte praktisch gleich dem Bündelquerschnitt. Bei Elektronensonden ist die Schwächung überwiegend durch Absorption und Streuung verursacht und äußert sich in einer Änderung der Teilchenzahl. Der Schwächungskoeffizient läßt sich dem Meßproblem durch die Wahl der Strahlspannung bequem anpassen. Bei inhomogener Dichteverteilung im Meßfeld ist die aus der Strahlschwächung ermittelte integrale Dichte nur dann eindeutig, wenn der durch die Streueffekte verbreiterte Strahlquerschnitt, der „Trübungsquerschnitt", an der Messung beteiligt wird. Dadurch ist auch das geometrische Auflösungsvermögen der Elektronensonden gegeben. Es wird über die praktische Ausführung einer Apparatur berichtet, die mit Hilfe einer durch Düsen gebildeten Zwischenkammer ohne Folienfenster enge monoenergetische Korpuskularbündel, z. B. Elektronen $\geqq 3$ keV, liefert und einen Außendruck bis 1,5 atm zuläßt. Es werden zwei Meßbeispiele mit Elektronensonden wiedergegeben: der Dichteverlauf beim Austritt eines schnellen Luftstrahles in ein Unterdruckgebiet und der Dichteverlauf in einer Gebläseflamme unter Atmosphärendruck.

Die Messung nicht stationärer Zustände von Temperatur und Druck stark verdünnter Gase, ein Problem, das z. B. bei der Erforschung der Luftschichten der hohen Atmosphäre auftritt, stößt auf folgende Schwierigkeiten: Bei Temperaturmessungen mit Thermometerorganen, die einen Wärmeaustausch mit dem Gas voraussetzen, tritt das Problem der Ventilation auf. In schnell bewegten Gasen sind aerodyna-

mische Effekte wirksam, die bei Temperatur- und Druckmessungen berücksichtigt werden müssen.

Im Rahmen eines Programms zur Untersuchung der Luftschichten der hohen Atmosphäre unter der Leitung von E. Regener[1], das auch die Entwicklung und Untersuchung von Instrumenten zur Druck- und Temperaturmessung[2,3] unter diesen Verhältnissen erforderte, zeigte sich deutlich, daß die Brauchbarkeit solcher Messungen wesentlich von der Zuverlässigkeit abhängt, mit der die aerodynamischen Korrekturen erfaßt werden können. In Gasen von geringem Druck sind aber die Verhältnisse bislang wenig untersucht. Insofern sind z. B. auch bei amerikanischen Messungen[4] mit Raketen vom Jahre 1947 noch relativ große Fehlergrenzen angegeben.

Die üblichen aerodynamischen Meßverfahren zur Untersuchung von Strömungsfeldern von Gasen mit Interferometer- und Schlierenmethoden[5] versagen im Bereich geringer Drucke. Es erschien aussichtsreich, die Dichteverteilung in einem solchen Strömungsfeld mit Hilfe einer Korpuskularstrahlsonde zu bestimmen, wobei die Absorption des Korpuskularbündels in der Meßstrecke ein Maß für die Dichte ergibt. Darüber hinaus lassen sich die bisherigen Thermometerorgane überhaupt durch die Korpuskularsonde ersetzen. In Verbindung mit einer Druckmessung liefert die Dichtemessung die gesuchten Zustandsgrößen, und zwar bei geeigneter Ausführung der Meßstrecke ohne Einfluß der aerodynamischen Effekte und der Ventilationsgröße. Auch bei Messungen in Gasen hoher Temperatur im Plasmazustand kann die Korpuskularsonde wertvoll sein.

Es wurde bisher eine α-Strahlsonde[6,8] für Temperaturmessungen in der Atmosphäre und eine stationäre Apparatur[7,8] zur Vermessung von Strömungsfeldern mit Elektronen- bzw. Protonenbündeln aufgebaut. Wir berichten im folgenden über die prinzipiellen Möglichkeiten der Anwendung von Strahlsonden und über Meßbeispiele mit der letztgenannten Apparatur.

1. Allgemeine Gesichtspunkte für Strahlsonden

Wir betrachten ein Strahlbündel von geringem Querschnitt, das wir als Strahl*sonde* bezeichnen und das aus Korpuskeln (Ionen, Elektronen) bestehe.

In einem korpuskularen Strahl mit der Energie ε der einzelnen Strahlpartikel und der Zahl n der Partikeln je Flächeneinheit und Sekunde ist der Energiefluß je Flächeneinheit

$$E = \varepsilon n \tag{1}$$

und die Intensität des Gesamtstrahls mit der Querschnittsfläche f

$$J = nf. \tag{2}$$

Die Schwächung des Energieflusses je Masseneinheit längs des Weges s rührt von zwei Anteilen her:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}(\varrho s)} = \frac{n\,\partial\varepsilon}{\partial(\varrho s)} + \frac{\varepsilon\,\partial n}{\partial(\varrho s)}, \tag{3}$$

wenn ϱ die Gasdichte ist.

Je nach dem Schwächungsmechanismus überwiegt der eine oder der andere der beiden Terme.

a) Ionensonden

Für schwere Teilchen, α-Teilchen und Ionenstrahlen ist

$$n\,\frac{\partial\varepsilon}{\partial(\varrho s)} \gg \frac{\varepsilon\,\partial n}{\partial(\varrho s)}. \tag{4}$$

Das Meßverfahren läuft auf eine Bestimmung der Teilchen*energie* hinter der Meßstrecke hinaus. Der Energieverlust entspricht einer Reichweiteänderung, die meßtechnisch in bekannter Weise durch die Ionisation (oder Lumineszenzeffekte) längs der nach Durchlaufen der Meßstrecke vorhandenen Restreichweite des Teilchens erfaßt wird. Es ist wesentlich, daß in der Meßstrecke gebildete Ionen die Messung nicht beeinflussen können, da diese je nach der Strömungsgeschwindigkeit des Gases mehr oder weniger weggeführt werden. Hierin liegt der Unterschied zu dem als Alphatron[9] bekannten Manometer, bei dem die differentielle Ionisierung am Anfang der Bahn als Funktion des Druckes gemessen wird. In strömendem Gas wird die Anzeige des Alphatrons falsch.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht[10], erfordert eine Protonensonde für Messungen bei einem Druck von etwa

[1] E. Regener, H.-K. Paetzold, W. Rau u. E. Schopper, Manuskript 1944.
[2] E. Regener, Veröff. Deutsche Luftfahrtakademie 1942.
[3] E. Schopper, Temperaturmessung in schneller Strömung, Manuskript 1944.
[4] N. Best, R. Havens u. H. LaGow, Physic. Rev. (2) **71**, 915 [1947].
[5] W. Waehl, Zusammenfass. Darstellung in Arch. techn. Mess. 180 [1951], Z. 721.
[6] D. Knapp, Diplom-Arbeit, Stuttgart 1950.
[7] B. Schumacher, Diplom-Arbeit, Stuttgart 1950.
[8] E. Schopper, B. Schumacher u. D. Knapp, Vortrag Physikertagung Bad Nauheim, Oktober 1950 und Physik. Ber. **30**, 420 [1951].
[9] J. R. Downing u. G. L. Mellen, Rev. sci. Instruments **17**, 218 [1946]; Ind. Engng. Chem. **40**, 787 [1948]; R. Shepard, Rev. sci. Instruments **10**, 181 [1939].
[10] Livingston-Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 268 [1937].

Energie keV	Reichweite in cm in Luft von 273° K für Protonen		α-Teilchen	
	bei 760 Torr	bei 10 Torr	bei 760 Torr	bei 10 Torr
100	0,12	9	0,1	7,6
200	0,30	23	0,17	13
500	0,85	64	0,34	26

Tab. 1. Reichweiten von α-Teilchen und Protonen verschiedener Energien.

10 Torr, einer Temperatur von 273° K und einer Meßstrecke von der Länge $s = 5$ cm eine Protonenenergie von 100 bis 200 kV; diese können ohne großen Aufwand mit einem Kanalstrahlrohr erzeugt werden.

Die Relativempfindlichkeit der Sonde für Dichteänderungen wird naturgemäß um so größer, je größer $\frac{d\varepsilon}{d(\varrho s)}$ ist. Über diese durch die Braggsche Kurve und durch Rechnungen von Bethe[10] und Bloch quantitativ bekannte Größe läßt sich qualitativ folgendes sagen: Im Bereich großer Werte, die eine große Empfindlichkeit ergeben, ist auch ihre Änderung mit dem Weg s groß. Bei homogener Dichte in der Meßstrecke ist trotzdem der integral gemessene Energieverlust ein eindeutiges Maß der Dichte.

Ein solcher Fall liegt vor bei unserer als Thermometer entwickelten α-Sonde[6,8]: Sie erlaubte bei Normaldruck Dichteänderungen von $1{,}5\,^0/_{00}$ bzw. Temperaturänderungen von 0,5° C sicher zu messen; die Empfindlichkeit und die Zeitkonstante der Anzeige von der Größenordnung 10^{-2} sec waren hierbei durch die statistischen Schwankungen der α-Strahlung begrenzt. Bei inhomogener Dichte längs der Meßstrecke z. B. einer „Dichteschliere" würde bei veränderlichem $d\varepsilon/ds$ die Messung geometrie-abhängig. In diesem Falle muß in solchen Bereichen der Teilchenenergie ε gemessen werden, in denen $d\varepsilon/ds$ sich wenig ändert; dann ist allerdings auch $d\varepsilon/ds$ klein und die Dichteempfindlichkeit des Meßverfahrens geringer. Das geometrische Auflösungsvermögen von Ionensonden ist infolge der Kleinheit der Streueffekte praktisch gleich dem Bündelquerschnitt, der sehr klein gemacht werden kann.

b) Elektronensonden

Der Schwächungsmechanismus in einem Elektronenbündel in dem für unser Problem in Frage kommenden Bereich der Teilchenenergie ist dadurch charakterisiert, daß der Energieverlust der Einzelpartikel nur unwesentlich an der Schwächung beteiligt ist gegenüber der Änderung der Teilchen*zahl*; es ist

$$\frac{n\,\partial\varepsilon}{\partial(\varrho s)} \ll \frac{\varepsilon\,\partial n}{\partial(\varrho s)}\,. \tag{5}$$

Das Meßverfahren läuft auf eine Bestimmung der Teilchenzahl, z. B. durch Messung des Ladungstransports, hinaus. An der Änderung der Teilchenzahl ist

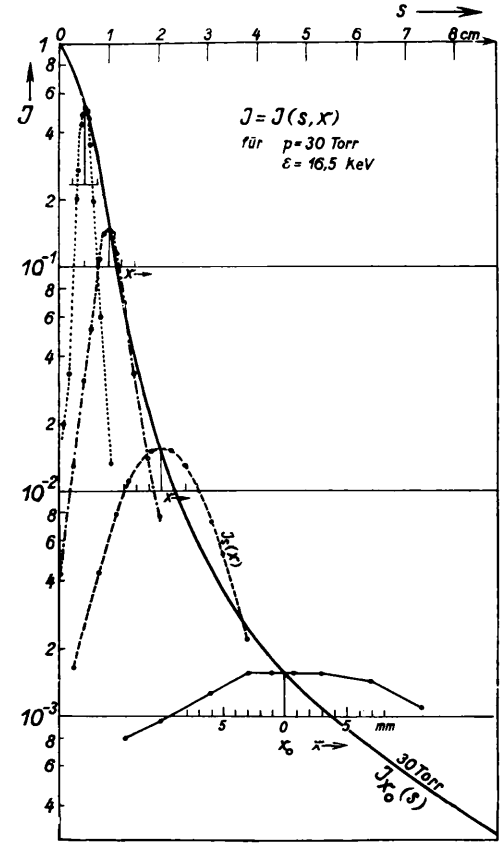


Abb. 1. Intensität eines Elektronenstrahls in Luft längs und quer zur Strahlachse.

auf jeden Fall echte Absorption, d. h. die katastrophische Abbremsung eines Teilchens, beteiligt; außerdem wirken, abhängig von der Geometrie der Meßanordnung, die Streueffekte mit. Diese bewirken bekanntlich, daß ein enges Parallelbündel von Elektronen sich beim Durchgang durch Materie längs seines Weges s diffus verbreitert. Die Verhältnisse erläutert Abb. 1: Wir messen mit einem Auffänger vom Durchmesser $d_A = 1{,}5$ mm die Intensität $J(s)$ des Strahles in Abhängigkeit vom Weg s, und die Intensitätsverteilung $J_s(x)$ bei festem s in Richtung x quer zur Strahlrichtung. Nach einem Weg von 2 cm ($p = 30$ Torr)

Energie bzw. Wellenlänge	$\alpha_0 = \alpha_\varrho/\varrho$ in cm^2/g	α_ϱ in cm^{-1} für Luft von 273° K		Anmerkungen
		bei 100 Torr	bei 10 Torr	
Elektronen				
1,6 keV	$1{,}4 \cdot 10^6$	240	24	
5,8	$1{,}5 \cdot 10^5$	25	2,5	
10,5	$3{,}6 \cdot 10^4$	6,2	0,62	
16,7	$8{,}6 \cdot 10^3$	1,43	0,14	
24,7	$2{,}9 \cdot 10^3$	0,5	0,05	
Licht		für das angegebene Gas		
7,4 μ	ca. 600 für SO_2	—	0,023	keine lineare Abhängigkeit von der Dichte
5,7	ca. 300 für NO_2	—	0,01	
9,5	ca. 40 für O_3	—	0,001	
2537 Å	ca. $1{,}5 \cdot 10^5$ für O_3	—	4,2	
1	ca. $3{,}1 \cdot 10^5$ für O_2	—	$2 \cdot 10^{-5}$	

Tab. 2. Vergleich der Absorptionskoeffizienten verschiedener Strahlenarten [12, 13].

ist der Strahl, der ursprünglich einen Durchmesser von 0,2 mm hatte, schon merklich verbreitert: in $x = 10$ mm Abstand von der Achse beträgt seine Intensität $J_s(x)$ noch 10% der Intensität $J_s(x_0)$ in der Achse. Wir haben Teilchenverlust durch Streuung. Der empirische Schwächungskoeffizient ist also stark geometrie-abhängig.

Hinter einer gewissen Materieschicht $\varrho\, s_\vartheta$ ($s_\vartheta \approx 4$ cm unter den Bedingungen von Abb. 3) wird die $J(s)$-Kurve wesentlich flacher (Diffusitätsgebiet). Infolge des Zusammenwirkens von Absorption und Streuung wird nämlich die Intensitätsverteilung $J(x)$ über einen gewissen Bereich x_c von x konstant (z. B. ist $x_c \approx 5$ mm für s = 4 cm in Abb. 3). In einer Kernzone dieses Bereiches herrscht Gleichgewicht zwischen den einwärts- und auswärtsgestreuten Elektronen. Damit wird der Streuanteil an der Schwächung des Energieflusses in dieser Kernzone geometrie-*un*abhängig. Die Schwächung der Intensität, gemessen in dieser Kernzone, kann im Bereich $s > s_\vartheta$ formal in guter Näherung durch ein Exponentialgesetz dargestellt werden. Für ein Elektronenbündel, dessen Intensität bei $s = s^\vartheta$ den Betrag $J_{s\vartheta}$ hat, ist die Intensität $J(\varrho, s)$ hinter einer homogenen Materieschicht der Dichte ϱ und der Dicke $s > s_\vartheta$

$$J(\varrho, s) = J_{s_\vartheta} \cdot \exp\{-\alpha_\varrho (s - s_\vartheta)\} . \qquad (6)$$

Der Schwächungskoeffizient α_ϱ, der sogenannnte praktische Absorptionskoeffizient, ist eine Funktion der Teilchenenergie ε, hängt in geringem Maße vom Atomgewicht des absorbierenden Gases ab [11] und ist der Dichte ϱ direkt proportional, so daß er in der Form $\alpha_\varrho(\varepsilon) = \alpha_0(\varepsilon)\,\varrho$ geschrieben werden kann.

Wir betrachten jetzt eine fest vorgegebene Meßstrecke $s = d$. Ändert sich die Dichte im Bereich $s_\vartheta \leq s \leq d$ um den mittleren Betrag $\overline{\Delta\varrho}$, bezogen auf die Strecke $d - s_\vartheta$, so gilt für die Änderung der bei d gemessenen Intensität

$$\ln(1 + \Delta J/J) = -\alpha_\varrho (1 + \overline{\Delta\varrho}/\varrho)(d - s_\vartheta) \qquad (7a)$$

bzw. für kleine Änderungen von ϱ:

$$\Delta J/J = -\alpha_\varrho\, \overline{\Delta\varrho}/\varrho\, (d - s_\vartheta) . \qquad (7b)$$

Da $\alpha_\varrho(\varepsilon)$ durch die Strahlspannung in weiten Grenzen wählbar ist, kann für jede Dichte ϱ eine große Relativempfindlichkeit erzielt werden (Tab. 2).

Für die Dichteänderungen im Strahlbereich $s < s_\vartheta$ sind die Streueffekte geometrie-abhängig. Dies gilt für sehr große Dichtegradienten (z. B. durch Folien verursacht) und bei stark verschiedenem Atomgewicht der Dichteschliere auch im Strahlbereich $s > s_\vartheta$.

Die Streueffekte begrenzen auch das geometrische Auflösungsvermögen der Elektronensonden quer zur Strahlrichtung. Die gemessene Dichteänderung ist ein Mittelwert über den Trübungsbereich; wir bezeichnen so das Gebiet, aus dem gestreute Elektronen den Auffänger erreichen. Infolge der auf die Streuelektronen wirksamen Absorption ist dieses Einzugsgebiet senkrecht zur Strahlrichtung von der Größenordnung der sogenannten Rückdiffusionsdicke δ [11]. Diese wird mit steigender Absorption α_ϱ kleiner. Messungen und theoretische Abschätzungen der Rückdiffusionsdicke liegen nur für schnelle Elektronen in Absorbern hohen

[11] Wien-Harms, Hdb. Exp. Physik, Bd. 14 und 15.
[12] Kohlrausch, Prakt. Physik, 19. Aufl., Tab. 48.
[13] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. I, 1. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

Atomgewichtes vor[11]. Extrapoliert man die Werte für Verhältnisse, unter denen unsere Messungen in Abb. 3 gemacht wurden, so ergibt sich ein Wert $\delta \simeq 2$ mm, in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen (Kurve für $p = p_0$ in Abb. 3). Eingehende Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex und die Behandlung auf Grund neuerer Rechnungen[14, 15] sind im Gange.

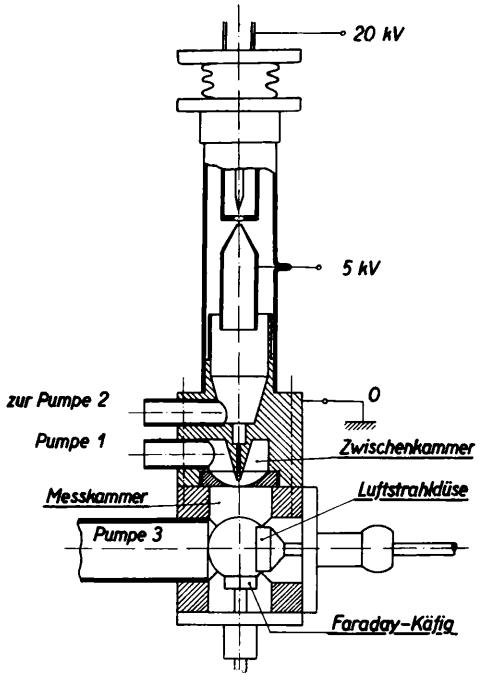


Abb. 2. Schematischer Aufbau der Elektronensonde.

2. Experimentelle Ergebnisse mit Elektronensonden

Der Sondenstrahl wurde mit einer schematisch in Abb. 2 dargestellten Anordnung erzeugt. Der Strahl tritt, aus dem Hochvakuum kommend, über eine Zwischenkammer durch zwei Düsen in die Meßkammer ein. Das aus der Meßkammer in entgegengesetzter Richtung strömende Gas wird einmal in der Zwischenkammer zwischen den Düsen, der Rest aus dem Hochvakuumrohr selbst abgesaugt. Die zylindrischen Düsen hatten 0,3 mm Durchmesser auf 2 mm Länge bzw. 0,05 mm Durchmesser auf 0,1 mm.

Größere Düsendurchmesser erlaubten die seinerzeit verwendeten Quecksilberpumpen nicht. Mit der in Abb. 2 schematisch gezeigten Spitz-Anode gelang es, durch diese engen Düsen einen Sondenstrahl mit ausreichender Intensität zu bekommen. Er hatte im Hochvakuum eine Intensität von 120 μA bei 20 kV Strahlspannung und eine Stromdichte von 60 μA/mm² im Zentrum; hinter der Austrittsdüse in die Meßkammer war die Intensität 0,1 μA. Der Druck in der Meßkammer konnte von 0—70 Torr variiert werden, ohne Rückwirkung auf das Hochvakuumrohr. Noch bei 3 kV Beschleunigungsspannung am Rohr war die Strahlintensität für Messungen ausreichend, so daß auch weiche monochromatische Sonden zur Verfügung standen, wie sie durch ein Lenard-Fenster nicht zu erhalten, aber für Messungen bei Drucken von 1 Torr erforderlich sind. Inzwischen hat der eine von uns (B. Sch.) eine verbesserte Apparatur aufgestellt, die mit einer speziellen zweistufigen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe für die Zwischenkammer erlaubt, mit Düsen von je 0,2 mm Durchmesser bei einem Meßkammerdruck von $p_0 = 180$ Torr zu messen bzw. bei $p_0 < 50$ Torr eine rechteckige Öffnung von $10 \times 0{,}1$ mm² zwischen Meßkammer und Zwischenkammer zu verwenden, in welcher der Sondenstrahl noch magnetisch abgelenkt werden kann, um das Meßfeld abzutasten. Mit einer zylindrischen Düse von 0,1 mm Durchmesser arbeitet das Rohr ohne Folie noch gegen einen Außendruck von 1,5 atm. Außerdem kann die Kathode bequem gegen eine Ionenquelle ausgewechselt werden.

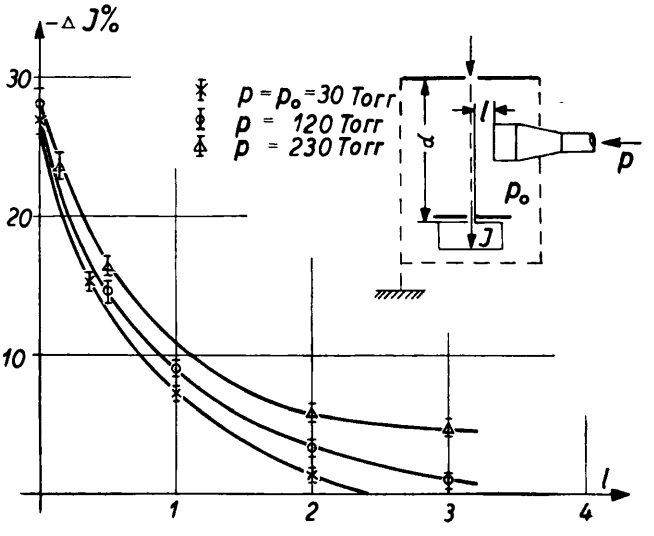


Abb. 3. Beispiel der Abtastung eines Luftstrahls mit der Elektronensonde.

Der Auffänger war ein kleiner abgeschirmter Faraday-Käfig. Um zu verhindern, daß dieser, zusammen mit seiner Abschirmung oder der Wand des Meßraumes, eine Ionisationskammer bildet, mußte sein Potential durch eine Kompensationsschaltung auf $\pm$ 0,01 V genau auf gleichem Potential wie die Umgebung gehalten werden. Mitgemessene Ionenströme blieben dann unterhalb der Meßgenauigkeit. Ein konstanter Bruchteil von Sekundär-Elektronen kann dabei verlorengehen. Die Kompensation erfolgte z. Tl. mit Hilfe eines Fadenelektrometers von Hand, für rasch verlaufende Vorgänge wurde ein Kompensationsverstärker entwickelt.

Als erstes Beispiel für ein inhomogenes Dichtefeld sei die Vermessung eines Luftstrahls wiedergegeben, der einmal mit einem Druck $p = 120$ Torr, einmal

[14] G. Molière, Z. Naturforschg. **2a**, 133 [1947].
[15] E. J. Williams, Physic. Rev. **58**, 292 [1940].

mit $p = 230$ Torr in die Meßkammer einströmte, in der ein Druck $p_0 = 30$ Torr herrschte (Abb. 3); er trat aus einem Spalt von $10 \times 0{,}1$ mm² aus. Für verschiedene Entfernungen l der Luftstrahldüse von der Sonde wurde die Intensität J gemessen, der Luftstrahl also längs seiner Achse abgetastet. Auch ohne Luftstrahl tritt für kleine Entfernungen eine Abschattung der Elektronen ein, da die Düse in den Trübungsquerschnitt des Strahls eindringt. Sie wurde gesondert bestimmt. Abb. 3 zeigt ΔJ % als Funktion von l für die drei Fälle, bezogen auf die Sondenintensität J_0 am Auffänger ohne Düse und Luftstrahl. Für die verwendete Strahlenergie war $\alpha d = 1$, somit nach (7b) $\overline{\Delta \varrho}$ % $\approx -\Delta J$ %. Die strömende Gasmenge betrug bei $p = 120$ Torr $Q_1 = 13$ Torr $\cdot\, l$/sec, bei $p = 230$ Torr $Q_2 = 30$ Torr $\cdot\, l$/sec. Damit kommt die Strömungsgeschwindigkeit der Luft dicht vor der Düse schon im ersten Fall in die Größenordnung der Schallgeschwindigkeit; trotzdem ist der materielle „Strahl" nach etwa 4 mm Weg wegdiffundiert. Über die Impulsfortpflanzung ist hiermit jedoch nichts ausgesagt. Daß für $l = 0$ nur ein kleiner Effekt zu finden ist, hängt mit dem Auflösungsvermögen der Sonde unter diesen Bedingungen zusammen.

Als weiteres Beispiel sind in Abb. 4 Messungen an einer Gebläseflamme wiedergegeben: Der Sondenstrahl, bestehend aus Elektronen von 50 kV Strahlspannung und einer Intensität $J_0 \approx 10^{-10}$ A trat ohne Folienfenster in die freie Atmosphäre aus und traf nach einer Meßstrecke $d = 1{,}6$ cm den Auffänger. Die Flamme brannte in der Mitte zwischen des Austrittsdüse und dem Auffänger unter 45° schräg von unten nach oben. Sie wurde in verschiedenen Abständen l — von der Brennermündung gemessen — von der Sonde durchsetzt. Aus der gemessenen Intensität J_l ergibt sich die integrale Dichteänderung $\overline{\Delta \varrho}$ längs der Meßstrecke d, bezogen auf die Dichte ϱ_0 der Luft bei 20° C und die Sonden-Intensität J_0 am Auffänger ohne Flamme.

$$\frac{\overline{\Delta \varrho}}{\varrho_0} = \frac{1}{\alpha_{\varrho_0} d} \ln \frac{J_l}{J_0} . \tag{7}$$

Diese Dichteänderung ist auf die heiße Zone in der Meßstrecke zu beziehen. Die Breite s' dieser — hier homogen angenommenen — heißen Zone ist aus den Abmessungen der Flamme ermittelt [$s'(l)$ in Abb. 4, unterer Teil]. Sie könnte mit einer Sonde höheren geometrischen Auflösungsvermögens direkt gemessen werden.

Man erhält für die Dichte ϱ_l' dieser Zone

$$\frac{\Delta \varrho_l'}{\varrho_0} = \frac{d}{s'} \frac{\overline{\Delta \varrho_l}}{\varrho_0} . \tag{8}$$

Das nicht brennende Leuchtgas-Luft-Gemisch ergab keinen Dichteeffekt: Die relativ geringen Dichte-

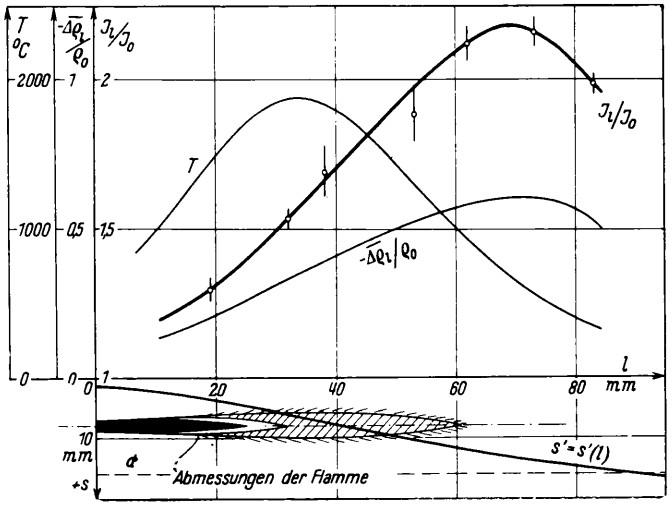


Abb. 4. Dichtemessung in einer Gebläseflamme mittels Elektronensonde.

änderungen liegen hier — im Gegensatz zu den Messungen von Abb. 3 — infolge der geringeren Strahlintensität J_0 unter der Ablesegenauigkeit.

Die gemessenen Dichteänderungen in der brennenden Flamme sind durch die jeweilige Flammentemperatur bedingt. Unter der Annahme konstanten Druckes ergibt sich qualitativ mit Gl. 8 der in Abb. 4 gezeichnete Temperaturverlauf T, der in diesem Falle natürlich auch direkt gemessen werden könnte, und bekannt ist.

Wir haben uns auf eine mehr qualitative Darstellung beschränkt. Über Einzelheiten und weitere Messungen, auch in Zusammenhang mit den eingangs erwähnten Problemen und mit Ionensonden, wird anderweitig berichtet werden.

Über die Erzeugung sehr hoher Temperaturen im Hochleistungsfunken

Von G. GLASER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 706—713 [1951]; eingegangen am 10. Juli 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Der Hochleistungsfunke wird erzeugt durch eine Kondensatorentladung in einer Hochdruckatmosphäre bei hoher Spannung und kurzer Entladungsdauer. Der zeitliche Ablauf der elektrischen Entladung ergibt eine steigende Stromspannungscharakteristik. Dabei ergeben sich Momentanleistungen von 10^8 Watt/cm³, durch die der Funkenkanal sehr hoch erhitzt wird. Die Spektralverteilung der Lichtemission des Funkens ergibt, besonders am Anfang der Entladung, ein Kontinuum, das um so mehr einer quasischwarzen Strahlung entspricht, je höher die Momentanleistung ist. Die Temperaturabschätzung nach verschiedenen Methoden ergibt Temperaturen von etwa 40 000° K.

Bei sehr hohen Temperaturen über 10 000° K bestehen die Gase aus einem Plasma von neutralen Atomen, Ionen und Elektronen. Diesen einzelnen Bestandteilen kann man eine Temperatur zuordnen, sobald sich für sie thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat[1]. Zwischen Elektronen ist dies schon nach 10^{-13} sec erreicht, während die Energieübertragung von den Elektronen auf die Ionen und neutralen Atome 10^{-5} sec erfordert[2]. Nichtstationäre Vorgänge, die länger als 10^{-5} sec dauern, kann man daher als quasi-stationär bezeichnen. Bei kürzeren Vorgängen muß man zwischen der Elektronentemperatur, die die Anregung und Ionisation bestimmt und für die Leitfähigkeit maßgebend ist, und der Gastemperatur unterscheiden, welche die Geschwindigkeitsverteilung des Neutralgases und die klassische Wärmeleitung charakterisiert.

Zur Erzeugung von Temperaturen über 10 000° K gibt es, abgesehen von Kernreaktionen, folgende Möglichkeiten:

a) Explosionen hochverdichteter Gasgemische

Durch Explosion z. B. von Acethylen und Sauerstoff bei 16 000 at ergeben sich Temperaturen über 17 000° K[3]. Wie Wartenberg[4] nachwies, können beim Aufeinanderprallen zweier Explosionswellen Temperaturen über 10 000° K entstehen. Regener schlug daher vor, ausströmende Gasstrahlen mit Überschallgeschwindigkeit aufeinanderprallen zu lassen; hierbei entstehen am Kopf der Knallwelle ebenfalls sehr hohe, lokale Temperaturen.

b) Hochleistungsbogen

Normale Lichtbögen mit Bogenspannungen von rund 50 V und Stromstärken bis zu 50 A ergeben Temperaturen von etwa 4000° K. Mit dem Hochstromkohlebogen kommt man bei etwa 250 A bis 11 000° K[5]. Eine weitere Steigerung der Temperatur kann durch höhere Leistungskonzentration im Bogen erzeugt werden, wie dies Gerdien[6] durch Einengung des Bogenkanal-Querschnittes erreicht hat. Neuerdings erhielt Maecker[7] mit stationär brennenden Lichtbögen in einem durch Wasserwirbel erzeugten engen Kanal Leistungen von 1300 kW pro cm³ Bogenvolumen. Aus der Gvosdover-Formel wurden hierfür Temperaturen von 35 000° K berechnet.

c) Hochleistungsfunken

Noch höhere Leistungskonzentrationen können kurzzeitig im elektrischen Funken erzeugt werden. Nach der Zündung bildet sich innerhalb 10^{-8} sec der Funkenkanal, der wegen der langsamen Diffusion der Ladungsträger und der Strahlung sich nur langsam ausbreitet und daher durch die in ihm umgesetzte

[1] R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebn. exakt. Naturwiss. **18**, 361 [1938].

[2] W. Weizel u. R. Rompe, Theorie Elektrischer Lichtbögen und Funken, Leipzig 1949, S. 62.

[3] Zusammenfassung im Handbuch der Physik, Bd. XI, S. 369.

[4] H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 354 [1924].

[5] W. Finkelnburg, Hochstromkohlebogen, Springer, Berlin 1948, S. 123.

[6] H. Gerdien, Wiss. Veröff. Siemens-Konzerns **2**, 489 [1922]; **14**, 25 [1925].

[7] H. Maecker, Z. Physik **129**, 108 [1951].

elektrische Leistung auf eine hohe Elektronentemperatur erhitzt wird. Mit der Ausdehnung des Funkenkanals nimmt die Elektronentemperatur ab bis zum Ausgleich mit der Gastemperatur nach etwa 10^{-5} sec.

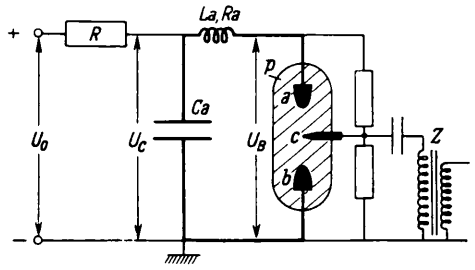


Abb. 1. Versuchsanordnung, R = Aufladewiderstand, Ca = Arbeitskondensator, La, Ra = Induktivität und Widerstand des Entladungskreises, a, b = Wolfram-Elektroden der Hochdruck-Entladungslampe, c = Zündelektrode, Z = Zündgerät.

innerhalb von 10^{-8} sec auf die Bogenspannung U_B ab und ergibt dann einen Hochleistungsbogen hoher Frequenz. Dessen zeitlicher Ablauf wurde mit einem Hochspannungs-Kathodenstrahl-Oszillographen in Abhängigkeit von den elektrischen Entladungsparametern sowie von Gasdruck und Gasart untersucht[9]. Bei langer Entladungsdauer (Abb. 2a) ergibt sich nach anfänglichen Zündspitzen eine nahezu konstante Bogenspannung (für Argon etwa 30 V). Der sinusförmig gedämpfte Bogenstrom i_B ist in Phase mit U_B und hört plötzlich auf, sobald die Spannung U_c am Ladekondensator kleiner wird als die Zündspannung (vgl. auch Wallraff[10]). Die Charakteristik eines solchen langdauernden Funkens ist fallend (Abb. 3a). Bei kurzer Entladungsdauer ist die Charakteristik steigend (Abb. 3b). Die maximale Bogenspannung ist in der ersten Halbwelle am größten und nimmt linear von Periode zu Periode ab. Die Zündspitzen sind am

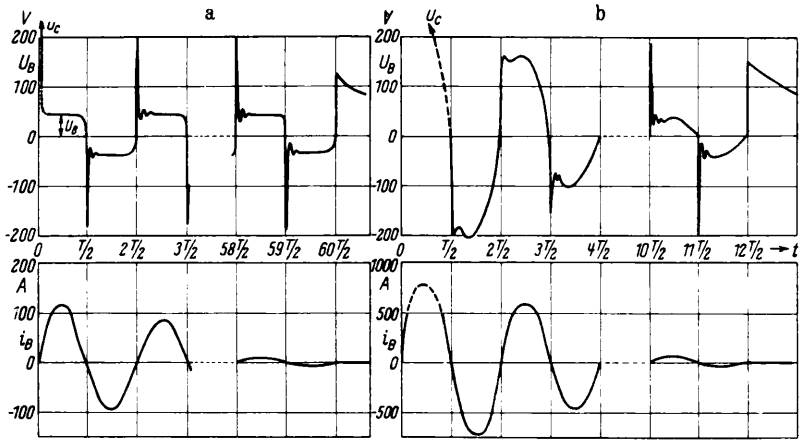


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf von Spannung und Strom an der Funkenstrecke, a) bei langer Entladung ($C = 0{,}01\ \mu$F, $T = 2{,}6\ \mu$sec, $U_c = 5$ kV, $p = 2$ at Ar); b) bei kurzer Entladung ($C = 0{,}01\ \mu$F, $T = 0{,}4\ \mu$sec, $U_c = 5$ kV, $p = 2$ at Ar).

Die dabei auftretenden Erscheinungen sollen im folgenden beschrieben werden und die Bedingungen zur Erreichung möglichst hoher Temperatur aufgezeigt werden.

§ 1. Elektrische Vorgänge

Der Hochleistungsfunke wird durch eine stromstarke Kondensatorentladung über eine Funkenstrecke in einer geeigneten Gasatmosphäre erzeugt (Abb. 1). Nach der Zündung des Funkens sinkt die Spannung am Funken von der Ladespannung U_0 des Kondensators nach Arbeiten der Rogowskischen Schule[8]

[8] W. Rogowski u. Mitarbeiter, Arbeiten aus dem Elektrotechn. Inst. Aachen 4, 75 [1929/30]; 5, 111 [1932].

Anfang der Entladung kleiner und verschwinden bei hohem Druck, da hierbei die Trägerkonzentration zu Beginn der Entladung noch genügend groß ist (Abb. 2b).

Die steigende Charakteristik erklärt sich aus der Stromdichte, die bei Vernachlässigung der Ionenleitfähigkeit sich zu

$$j = n_e b_e e \mathfrak{E}$$

ergibt, wobei n_e die Elektronendichte, b_e die Elektronenbeweglichkeit, e die Elementarladung und $\mathfrak{E}$ die Feldstärke in der Bogensäule ist. Nehmen wir

[9] Diplomarbeit von F. Brüninghaus, Physik. Inst., T. H. Stuttgart, 1951.

[10] A. Wallraff, Z. techn. Physik 17, 44 [1936].

näherungsweise an, daß die Stromdichte j über den Kanalquerschnitt πR^2 konstant ist, so ist der Bogenstrom

$$i = \pi R^2 n_e b_e e \mathfrak{E} .$$

Bei den hohen, im kurzzeitigen Funken vorhandenen Temperaturen wird gemäß der Saha-Gleichung der Ionisierungsgrad = 1. Dann ist die Elektronenbeweglichkeit b_e nach der Gvosdover-Formel[11]

$$b_e = \frac{2}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{(kT)^{3/2}}{n_e e^3 \sqrt{m_e} \ln \frac{3kT}{2e^2 n_e^{1/3}}}} \quad [\text{cgs}]$$

(m_e = Elektronenmasse, k = Boltzmann-Konstante)

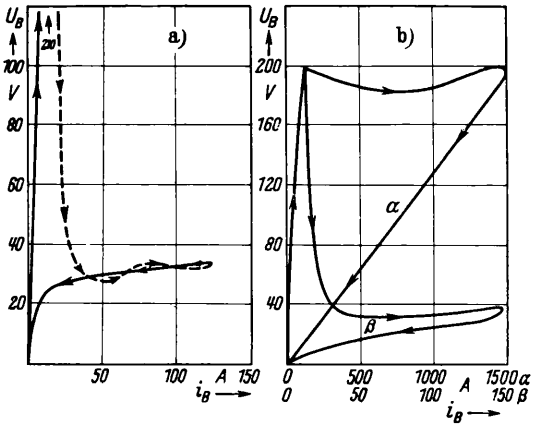


Abb. 3. Stromspannungs-Charakteristik. a) bei langer Entladung: fallende Charakteristik ($C = 0{,}01\ \mu$F, $T = 2{,}6\ \mu$sec, $U_c = 5$ kV, $p = 2$ at Ar); b) bei kurzer Entladung: α) am Anfang der Entladung: steigende Charakteristik, β) am Ende der Entladung: fallende Charakteristik ($C = 0{,}01\ \mu$F, $T = 0{,}4\ \mu$sec, $U_c = 5$ kV, $p = 2$ at Ar). (Beachte den verschiedenen Strom-Maßstab.)

im wesentlichen nur noch von der Temperatur T im Funkenkanal abhängig. Kann sich nun der Kanalquerschnitt nicht rasch genug ausdehnen, so wird im Funkenkanal außer der Temperatur auch die Feldstärke ansteigen, um die vom Entladungskreis geforderte Stromstärke zu erreichen. Beim Ausdehnen des Funkenkanals nimmt sowohl die Feldstärke als auch die Temperatur ab. Sobald auch noch der Ionisierungsgrad beträchtlich abnimmt, geht die Charakteristik in die fallende über.

Für den Bogenstrom gilt in 1. Näherung

$$i \approx U_0 \sqrt{\frac{C}{L}}\, e^{-\frac{R}{2L} t} \sin \omega t ,$$

wobei L die Induktivität des Entladungskreises und R sein gesamter Widerstand ist. Da beim Hochdruckfunken die Impedanz ωL den Gesamtwiderstand R meist überwiegt, ergibt sich für die maximale Stromstärke $i_{max} = U_0 \sqrt{C/L}$. Durch möglichst kleine Induktivität (innere Induktivität des Kondensators und äußere Induktivität der Zuleitungen) lassen sich Stromstärken von einigen Tausend Ampere erzeugen. Bei $C = 0{,}1\ \mu$F; $Li = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ Henry; $U_0 = 10$ kV ergibt sich $i_{max} = 5230$ A und mit $U_{B\,max} = 150$ V eine momentane Maximalleistung von $7{,}9 \cdot 10^5$ Watt. Im Maximum der ersten Halbwelle beträgt der Funkendurchmesser für dieses Beispiel 1,2 mm (s. § 3 und Tab. 1) bei 7 mm Elektrodenabstand. Die hierbei im Kubikzentimeter des Funkenkanals umgesetzte momentane Leistung beträgt $1{,}0 \cdot 10^8$ Watt/cm³.

§ 2. Strahlungsmenge und Strahlungsstärke

Die elektrische Energie $\int U_B i_B \, dt$ im Funken wird zum größten Teil in Strahlung umgesetzt. Nur bei Wasserstoff ist die Wärmeableitung durch die raschere Diffusion der Ladungsträger erheblich. Die Strahlungsmenge ließ sich meßtechnisch zwischen 250 und 900 mμ erfassen und durch Vergleich mit der elektrischen Energie des Ladekondensators konnte die optische Ausbeute für diesen Wellenlängenbereich bestimmt werden[12]. Sie ist um so größer, je größer der Funkenwiderstand gegenüber dem Gesamtwiderstand ist, je mehr also die Energie im Funkenkanal selbst umgesetzt wird. Die Edelgase ergeben dabei die größte Ausbeute, und diese nimmt bei ihnen mit steigendem Atomgewicht zu. Für das Beispiel des letzten Abschnittes (10 kV; 0,1 μF; $T = 1{,}2\ \mu$sec) erhält man für Argon 7,3%, für Krypton 8,1%, für Xenon 10,2%. Eine beträchtliche Energie liegt bei dieser kurzen Entladung hoher Temperatur im nicht erfaßten Spektralbereich zwischen 250 mμ und der Eigenabsorption der Edelgase bei 150 mμ (vgl. Abb. 9c).

Die zeitliche Auflösung der Strahlungsmenge kann sowohl oszillographisch mit Hilfe des Sekundärelektronen-Vervielfachers[13] erfolgen als auch durch einen Drehspiegel in Verbindung mit der gleichzeitigen spektralen Zerlegung im Spektrographen (Q 24)[12].

Abb. 4 zeigt den Verlauf der spektralen Strahlungsstärke eines Hochleistungsfunkens (15 kV; 1,25 μF; $T = 4{,}4\ \mu$sec; $Li = 0{,}4\ \mu$ Henry; 16 at Argon) in Argon zu verschiedenen Entladungszeiten.

Im 1. Maximum der periodischen Entladung ergibt

[11] W. Weizel u. H. R. Rompe², S. 13.
[12] G. Glaser, Optik 7, 33, 61 [1950].
[13] E. Fünfer, Z. angew. Physik 1, 295 [1949].

Nr.	Kondensatorspannung U_0 in kV	Kapazität C in μF	Schwingungsdauer T in μsec	Gasdruck p in at	Elektrodenabstand d in cm	Funkendurchmesser für $T/4$ in cm	Maximalstrom i_{max} für $T/4$ in 10^3 A	Bogenspannung U_{Bmax} in V	Maximale Leistung N_{max} in 10^6 Watt	Funkenvolumen V z. Z. $T/4$ in 10^{-2} cm^3	Leistungsdichte $\frac{N_{max}}{V}$ in 10^8 $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^3}$	Maximale Strahlungsstärke J_{max} (250—900 mμ) in 10^4 Watt/Rw	Maximale Strahlungsdichte S_{max} (250—900 mμ) in 10^5 $\frac{\text{Watt}}{\text{Rw}\cdot\text{cm}^2}$	Maximale spektrale Strahlungsdichte $S_{\lambda max}$ für $\lambda = 300$ mμ in 10^3 $\frac{\text{Watt}}{\text{Rw}\cdot\text{cm}^2\,\text{m}\mu}$	Temperatur nach Gvosdover in 10^3° K	Temperatur nach Unsöld in 10^3° K	Schwarze Temperatur, Integral 250—900 mμ in 10^3° K	Schwarze Temperatur für $\lambda = 300$ mμ in 10^3° K	Temperatur durch Vergleich 500 mμ und 250 mμ in 10^3° K
1	10	0,1	1,2	11	0,7	0,12	5,23	150	7,9	0,79	1,0	2,9	3,5	1,45	57	39	**36**	34	38
2	10	0,2	4,9	17	0,56	0,19	2,57	130	3,3	1,58	0,21	1,6	1,5	0,48	11	27	**22**	20	19
3	14	0,2	1,7	17	1,12	0,19	10,32	160	16,5	3,17	0,52	9,1	4,3	2,3	63	36	**42**	45	50
4	15	1,25	4,4	16	0,96	0,36	26,8	160	41,3	9,8	0,42	14,0	4,0	2,1	42	31	**40**	40	46
5	5	2	5,3	2	0,65	0,36	11,8	130	15,3	6,6	0,23	2,8	1,2	0,20	20	29	**21**	16	16

Tab. 1. Elektrische und optische Daten sowie Temperaturabschätzung für einige Funkenentladungen.

sich ein nahezu reines Kontinuum, das einem Elektronenbremsspektrum im Felde der positiven Entladungsionen zuzuschreiben ist (Frei-frei-Strahlung). Im thermodynamischen Gleichgewicht und für Wasserstoffähnlichkeit eines teilweise ionisierten Gases erhält Unsöld[14] für die spektrale Strahlungsstärke der Elektronenbremsstrahlung

$$J_\lambda = \frac{c}{\lambda^2}\,\pi R^2 d\,\varepsilon_\nu$$

mit

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{4\pi}\,\gamma\,\frac{128\,\pi^3}{3\sqrt{3}}\left(\frac{e^2}{h\,c}\right)^3 Z_{\text{eff}}^2\,p\,e^{-\frac{e\,V_{\text{eff}}}{kT}}\ [\text{cgs}]\,.$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge, $\pi R^2 d$ das Funkenvolumen, Z_{eff} die effektive Kernladungszahl, p der Gasdruck und V_{eff} die infolge der Verschmierung der oberen Terme durch die hohe Elektronen- und Ionendichte um etwa 1 V erniedrigte Ionisierungsspannung. Der Gewichtsfaktor γ ist das Verhältnis von Spin-Gewicht für hohe Terme zu Spin-Gewicht für den Grundzustand des Atoms.

Eine *schwarze* Strahlung kann nur dann vom Funken ausgesandt werden, wenn thermodynamisches Gleichgewicht und 100-proz. Absorptionsvermögen herrschen. Weder ersteres noch letzteres ist selbst bei den Hochdruck-Hochleistungsfunken vollständig erfüllt. Trotzdem läßt sich dabei die Strahlung im ersten Maximum eher einer Planckschen Spektralverteilung angleichen als der Unsöldschen Spektralverteilung. Sobald mit abnehmender Stromstärke und zunehmendem Funkenquerschnitt die Elektronendichte abnimmt, treten die individuellen Eigenschaften des Entladungsgases hervor. Die Linienbreite des Gasspektrums wird dann immer schmäler, und die Strahlung weicht um so mehr von einer quasi-schwarzen ab.

Das Emissionsspektrum des Elektrodenmaterials spielt bei dem kurzen Hochleistungsfunken, im Gegensatz zur Funkenspektroskopie mit langer Entladung, eine untergeordnete Rolle.

Der zeitliche Ablauf der spektralen Strahlungsstärke ist für zwei typische Beispiele in Abb. 5a und 5b dargestellt. Während für das ganze Spektrum bei der langen Entladung (a) der zeitliche Ablauf der Strahlungsstärke dem der elektrischen Funkenleistung entspricht, ergibt sich bei der kurzen Entladung (b) eine typische Trägheit der optischen Ausstrahlung infolge der endlichen Zeit zur Ausbildung der Strahlungsdiffusion. Der bei den hohen Temperaturen beträchtliche Anteil der Strahlungsenergie unterhalb 150 mμ wird dabei im umgebenden Gasmantel absorbiert, erzeugt dort neue Anregung und Ionisation

[14] Unsöld, Ann. Physik **33**, 607 [1938].

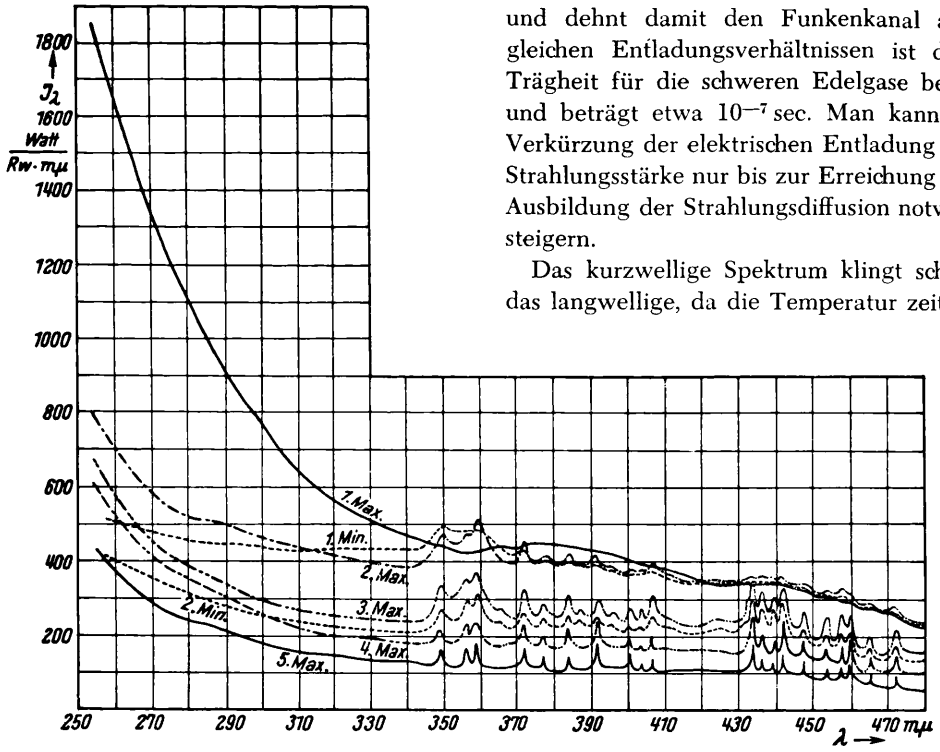


Abb. 4. Spektrale Strahlungsstärke eines Hochleistungsfunkens zu verschiedenen Entladungszeiten (16 at Ar; $U_c = 15$ kV; $C = 1{,}25\ \mu$F; $T = 4{,}4\ \mu$sec).

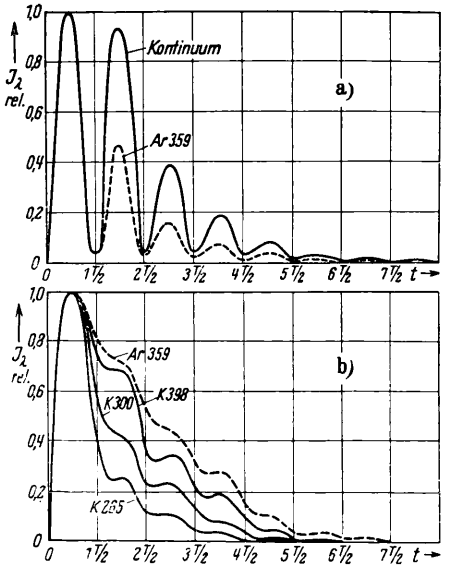


Abb. 5. Zeitlicher Ablauf der spektralen Strahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Kontinuums und der diskreten Argon-Strahlung, bezogen auf die maximale spektrale Strahlungsstärke. Wellenlängenangabe in mμ. K = Kontinuum, Ar = Argon-Spektrum. a) Lange Entladung ($U_c = 3{,}16$ kV, $C = 2\ \mu$F, $p = 11$ at Ar, $pd = 17$ at mm, $T = 47\ \mu$sec); b) kurze stromstarke Entladung ($U_c = 10$ kV, $C = 0{,}2\ \mu$F, $p = 17$ at Ar, $pd = 95$ at mm, $T = 1{,}54\ \mu$sec).

und dehnt damit den Funkenkanal aus. Bei den gleichen Entladungsverhältnissen ist diese optische Trägheit für die schweren Edelgase besonders groß und beträgt etwa 10^{-7} sec. Man kann daher durch Verkürzung der elektrischen Entladung die maximale Strahlungsstärke nur bis zur Erreichung dieser für die Ausbildung der Strahlungsdiffusion notwendigen Zeit steigern.

Das kurzwellige Spektrum klingt schneller ab als das langwellige, da die Temperatur zeitlich abnimmt und daher sich der Spektralcharakter zugunsten der längeren Wellenlängen und des individuellen Gasspektrums verschiebt.

Die Hauptmenge der ausgestrahlten Energie liegt innerhalb der 1. Entladungsperiode, so daß das Spektrum der gesamten Strahlungsmenge im wesentlichen diesen Spektralcharakter zeigt.

In Abb. 6a und b sind 2 Photometerkurven des Spektrums der gesamten Strahlungsmenge wiedergegeben[15]. Abb. 6a ist das hier öfters gewählte Beispiel. Bei ihm zeigt sich noch deutlich das individuelle Gasspektrum. Abb. 6b ist das Spektrum eines Hochleistungsfunkens in Argon unter sehr hohem Druck (105 at) und hoher Spannung (36 kV), bei 0,02 μF und kurzer (0,9 μsec) Entladungszeit. Diese extreme Entladung kommt schon sehr nahe einer quasi-schwarzen Strahlung. Abb. 6c ist das Spektrum eines Hochleistungsfunkens in Wasserstoff (28 at; 40 kV; $C = 0{,}02\ \mu$F; $T = 5\ \mu$sec). Hier zeigt sich noch die stark verbreiterte H_β-Linie, während die höheren Übergänge im Kontinuum untergehen. Abb. 6d ist bei kürzerer Entladungszeit gewonnen. Hier verschwindet

[15] Aus der Diplomarbeit von S. Müller, T.H. Stuttgart, 1951.

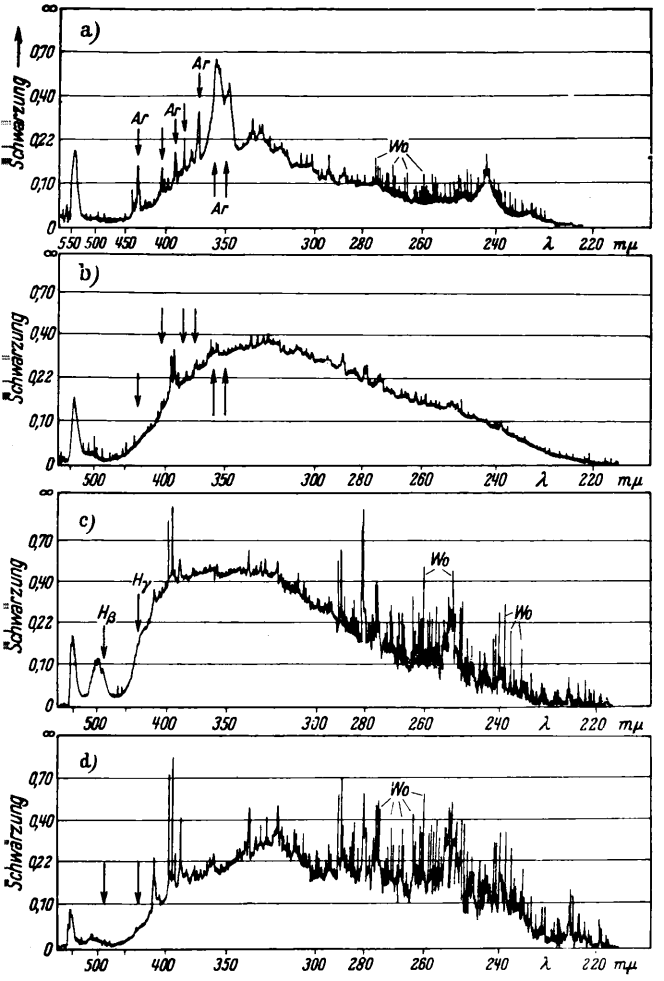


Abb. 6. Registrierkurven der Spektralaufnahmen (Q 24) von Hochleistungsfunken. Ordinate: Photometerausschläge, entsprechend einer Schwärzung zwischen 0 und ∞. Dabei geht die Photoplattenempfindlichkeit (Perutz gelb 550) ein mit einem Empfindlichkeitsminimum bei 480 mμ und einer Sensibilisierung bei 550 mμ. Abszisse: Wellenlänge in mμ. Die Pfeile deuten die Lage der Linien des Entladungsgases an. Die scharfen Linien gehören dem Wo-Elektroden-Spektrum an. Die Größe b gibt die relative elektrische Energie an, die zur Erzeugung der registrierten Plattenschwärzung aufgewendet wurde. a) Argon 10 at, $T = 1{,}7$ μsec, $pd = 60$ at mm, $U_c = 10$ kV, $C = 0{,}1$ μF, $b = 1$; b) Argon 105 at; $T = 0{,}9$ μsec, $pd = 735$ at mm, $U_c = 36$ kV, $C = 0{,}02$ μF, $b = 0{,}58$; c) H_2 28 at; $T = 5$ μsec, $pd = 200$ at mm, $U_c = 40$ kV, $C = 0{,}02$ μF, $b = 2{,}9$; d) H_2 28 at; $T = 0{,}9$ μsec, $pd = 200$ at mm, $U_c = 40$ kV, $C = 0{,}02$ μF, $b = 2{,}9$.

selbst die H_β-Linie. Zur Erzeugung der etwa gleichen Schwärzung müssen für die einzelnen Fälle elektrische Energien $(\frac{1}{2} C_a U_0^2)$ aufgewendet werden, die als Vergleichszahl b vermerkt sind. Man erkennt daraus, daß die Hochdruck-Hochspannungs-Entladung in Argon (Abb. 6b) eine günstigere Ausbeute ergibt als die Entladung in Wasserstoff.

§ 3. Funkenbreite und Strahlungsdichte

Die zeitliche Ausdehnung des Funkenkanals bekommt man durch seine Abbildung über einen Drehspiegel. In Abb. 7 ist dies für das häufig gewählte Beispiel (10 kV; 0,1 μF; $T = 1{,}2$ μsec; 11 at Argon) halbschematisch dargestellt. Die äußere Begrenzung des leuchtenden Funkenplasmas nimmt zunächst linear mit der Zeit zu und strebt dann bei der kurzen

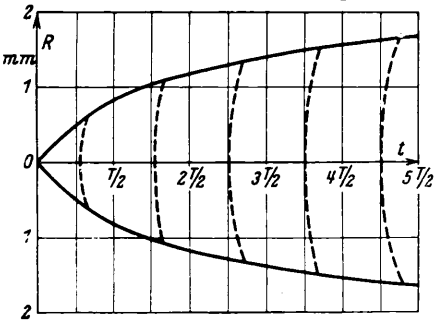


Abb. 7. Zeitliche Ausdehnung des Funkenkanals (halbschematisch). Die gestrichelten Kurven sind die Orte maximaler Strahlungsdichte. ($U_c = 10$ kV, $C = 0{,}1$ μF, $p = 11$ at Ar, $T = 1{,}2$ μsec.)

Entladung einem Maximum zu, obwohl die Elektronendichte mehr und mehr abnimmt. Wegen des hohen Ionisierungsgrades kann man, mindestens anfangs, den strahlenden Funkenkanal mit dem elektrischen Funkenkanal gleichsetzen.

Die Strahlungsdichte erhält man durch Ausphotometrieren der Filmschwärzung über die Funkenbreite und die Zeit. Aus Abb. 8 erkennt man, daß die Strahlungsdichte am größten ist am Anfang der Entladung und in der Mitte des Funkens. Ihre Breitenverteilung nähert sich allenfalls anfangs und in der Mitte der Rechteckform, ein Zeichen, daß höchstens hierbei eine quasi-schwarze Strahlung vorhanden sein kann. Außerdem erkennt man, daß die maximale Strahlungsdichte für die äußeren Teile des Funkens später auftritt als in der Mitte. In Abb. 7 ist dies halbschematisch dargestellt. Dies erscheint als direkter Beweis für die Strahlungsdiffusion. Für die Ausbreitung der Strahlung längs des Funkendurchmessers Φ während der Zeit t ergibt sich $\Phi = D \sqrt{t}$ mit einer Konstanten D von etwa $3 \cdot 10^3$ mm/sec$^{1/2}$.

Möglichst hohe Strahlungsdichte und damit auch möglichst hohe Temperatur bekommt man durch einen Hochleistungsfunken hoher Spannung, hohen Drucks und möglichst kurzer Entladungsdauer, so daß der Leistungsumsatz im cm^3 des Funkenvolumens möglichst hoch ist. Der Funkendauer wird jedoch durch die träge Strahlungsdiffusion (etwa 10^{-7} sec) eine Grenze gesetzt, und eine Druckerhöhung bringt nur eine Steigerung, solange der Funke nicht schwarz (undurchsichtig) strahlt.

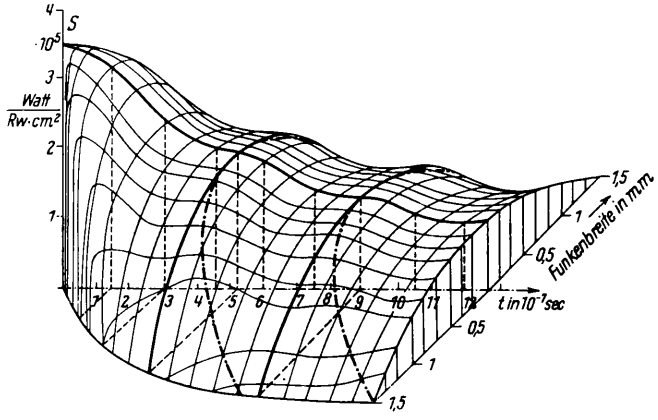


Abb. 8. Strahlungsdichte in Abhängigkeit von Zeit und Funkenbreite ($p = 11$ at Ar, $U_c = 10$ kV, $C = 0{,}1$ μF, $pd = 77$ at mm, $La = 0$, $Li = 3 \cdot 10^{-7}$ Henry, $T = 1{,}2$ μsec).

§ 4. Temperaturabschätzung

Es interessiert hier nur die maximale Temperatur, die am Anfang der Entladung vorhanden ist. Zu ihrer Abschätzung wurden folgende Methoden benützt:

a) Leitfähigkeit

Die Stromstärke i im vollständig ionisierten Entladungskanal mit dem Radius R ergibt sich mit der Gvosdoverschen Formel zu

$$i = 0{,}412 \cdot 10^{-3} \cdot \eta \, \frac{R^2 \, \mathfrak{E} \, T^{3/2}}{\ln\left(894 \cdot \frac{T}{n_e^{1/3}}\right)} .$$

(Stromstärke i in A, Radius R in cm, Feldstärke $\mathfrak{E}$ in V/cm, Temperatur T in °K, Elektronendichte n_e in cm^{-3}).

Mit der unkorrigierten Gvosdover-Formel würden sich viel zu hohe Temperaturen ergeben. Für die Hochstrombogensäule haben daher Höcker und Schulz[16] einen Korrekturfaktor η eingeführt, der den effektiven Wirkungsquerschnitt der Ionen berücksichtigt. Die mit dem Faktor $\eta = 5$ berechneten Werte sind in Tab. 1 eingetragen. Die Übereinstimmung mit den anderweitig gewonnenen Abschätzungen ist trotzdem nicht befriedigend. Dies liegt wohl daran, daß bei den hohen Temperaturen z. Tl. mehrfache Ionisation vorhanden ist, so daß die Gvosdover-Formel nicht ohne weiteres anwendbar ist. Für die höheren Temperaturen (Nr. 1 und Nr. 3) würden größere ($\eta = 7{,}5$ bzw. 7,1) für die tieferen Temperaturen (Nr. 2) kleinere ($\eta = 2$) Korrekturfaktoren bessere Übereinstimmung ergeben.

b) Elektronenbremsspektrum — Unsöld-Formel

Die spektrale Strahlungsstärke ergibt sich darnach bei thermischem Gleichgewicht zu:

$$J_\lambda = \frac{2{,}77 \cdot 10^9}{\lambda^2} \, \gamma \, Z_{\mathrm{eff}}^2 \, \pi \, R^2 \, p \, d \, e^{\,e V_{\mathrm{eff}}/kT} \left| \begin{matrix} \mathrm{Watt} \\ \mathrm{Rw \cdot m}\mu \end{matrix} \right| .$$

Die Wellenlänge λ ist in mμ einzusetzen, der Kanalradius R in cm, p in at, der Elektrodenabstand d in cm. Die effektive Ionisierungsspannung V_{eff} ist infolge der Verschmierung der oberen Terme durch die hohe Elektronen- und Ionendichte kleiner als die Ionisierungsspannung des ungestörten Atoms und wurde für Argon $V_{\mathrm{eff}} = 15$ eV gesetzt. Die spektrale Strahlungsstärke J_λ wurde bei 300 mμ gewählt, da dort das Kontinuum nicht durch das diskrete Gasspektrum gestört ist.

Auch die Unsöld-Formel kann man nicht bedenkenlos anwenden. Fehlerquellen ergeben sich prinzipiell bei ihrer Anwendung auf den instationären, *hoch*ionisierten, z. Tl. *mehrfach* ionisierten Funken. Die Formel gilt außerdem nur für das reine Elektronenbremsspektrum bei Wasserstoffähnlichkeit und ergibt Abweichungen, sobald der Einfluß des individuellen, diskreten Gasspektrums hervortritt, also bei kleinem Druck und langer Entladungszeit.

Für den Gewichtsfaktor bei Argon wurde $\gamma = 4$, für die effektive Kernladungszahl $Z_{\mathrm{eff}} = 1$ angenommen. Da die Temperatur T exponentiell eingeht, spielen geringe Unterschiede der Faktoren γ und Z_{eff} sowie von R keine ausschlaggebende Rolle.

Die aus den Messungen sich ergebenden Werte wurden als Unsöld-Temperaturen in Tab. 1 eingetragen.

c) Linienbreite

Durch die hohe Elektronendichte sind die Spektrallinien des Entladungsgases stark verbreitert. Für die Linienbreite in cm^{-1} ergibt sich, daß

$$\delta = \mathrm{const.} \, T^{1/6} \cdot C^{-1/3} \cdot n_e ,$$

[16] K. H. Höcker u. P. Schulz, Z. Naturforschg. **4a**, 266 [1949].

wobei C die Konstante des quadratischen Stark-Effektes für die betreffende Linie und n_e die Elektronendichte ist.

Bei den Messungen in Argon sind aber weder die Konstanten des Stark-Effektes bekannt, noch ist es möglich, bei der hohen Elektronendichte die sehr verbreiterten und ineinanderfließenden Argonlinien vom Kontinuum zu trennen (vgl. hierzu die Registrierkurven der Abb. 6).

d) Schwarze Strahlung

Da die schwarze Strahlung thermodynamisches Gleichgewicht und 100-proz. Absorptionsvermögen voraussetzt, nähert sich die Strahlung des Funkens allenfalls bei der kurzen, stromstarken Hochdruckentladung am Anfang und in der Kanalmitte einer quasi-schwarzen Strahlung.

Unter Zugrundelegung einer quasi-schwarzen Strahlung kann die Temperatur aus der integralen, gemessenen Strahlungsdichte S zwischen 250 und 900 mμ bestimmt werden. Für einen schwarzen Strahler ist diese Strahlungsdichte $S_{(250-900)}$ in Abb. 9, Kurve b, die Strahlungsdichte $S_{(150-250)}$ in Kurve c und die gesamte Strahlungsdichte in Kurve a in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Daraus wurde die schwarze Temperatur $T_{s\,(250-900)}$ bestimmt. Zugleich erkennt man, daß oberhalb 20000° K eine erhebliche Strahlungsenergie im Bereich 150—250 mμ liegt.

Außerdem kann man aus dem Planckschen Strahlungsgesetz die spektrale Strahlungsdichte S_λ bei 300 mμ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen (Abb. 10) und mit den Messungen vergleichen. Drittens kann man gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz durch Vergleich zweier spektraler Strahlungsdichten bei verschiedenen Wellenlängen auf die Temperatur schließen. Es gilt:

$$\begin{bmatrix} S(\lambda_1, T) \\ S(\lambda_2, T) \end{bmatrix}_F = \begin{bmatrix} A(\lambda_1, T) \\ A(\lambda_2, T) \end{bmatrix}_F \cdot \begin{bmatrix} S(\lambda_1, T) \\ S(\lambda_2, T) \end{bmatrix}_S,$$

wobei sich F auf den Funken und S auf die schwarze Strahlung bezieht.

Das Verhältnis $\begin{bmatrix} S(\lambda_1, T) \\ S(\lambda_2, T) \end{bmatrix}_S$ für den schwarzen Körper wurde nun aus der Planckschen Spektralverteilung für $\lambda_1 = 500$ mμ und $\lambda_2 = 250$ mμ errechnet in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter der Annahme, daß für die Funkenstrahlung das Absorptionsvermögen $A(\lambda_1, T) = A(\lambda_2, T)$ ist, erhält man aus der Spektralverteilung der Funkenstrahlung direkt die Temperatur. Dieser Vergleich ist jedoch nur möglich in Gebieten außerhalb der diskreten Gasstrahlung und somit nur bei den kurzen, stromstarken Funken am Anfang der Entladung mit einem reinen Kontinuum. Und auch hier ergeben sich für die verschiedenen Spektralgebiete abweichende Temperaturen, ein Zeichen, daß der Angleich an eine quasi-schwarze Temperatur nur näherungsweise gelten kann.

Der Unterschied innerhalb der bei Annahme einer schwarzen Strahlung erhaltenen Ergebnisse ist verständlich durch die diskrete Gasstrahlung, die um so

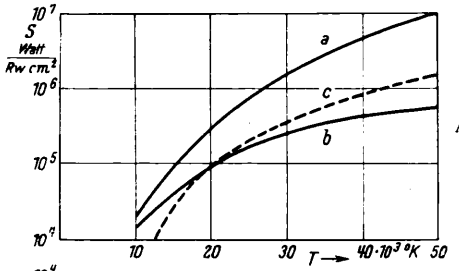


Abb. 9

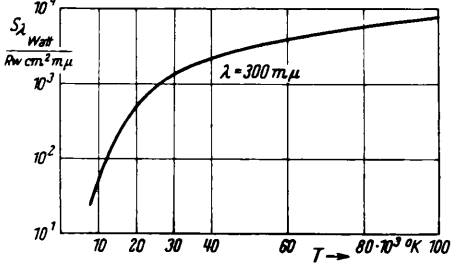


Abb. 10

Abb. 9. Strahlungsdichte eines schwarzen Strahlers in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. a) Gesamtstrahlung; b) Strahlung zwischen 250 und 900 mμ; c) Strahlung zwischen 150 und 250 mμ.

Abb. 10. Spektrale Strahlungsdichte eines schwarzen Strahlers für $\lambda = 300$ mμ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur.

ausgeprägter ist, je kleiner die Elektronendichte ist. Der Unterschied zwischen der schwarzen Strahlung und den aus der Unsöld-Formel berechneten Werten liegt, abgesehen von der Unsicherheit der Faktoren γ und Z_{eff}, im Absorptionskoeffizienten begründet.

Die sicherste Abschätzung, zugleich als untere Grenze, ergeben die schwarzen Temperaturen, die in Tab. 1 fett gedruckt wurden. Daraus ergeben sich *am Anfang* der Entladung Temperaturen von etwa 40000° K.

Die Temperatur im Funken nimmt dann zeitlich und örtlich ab, in einer ähnlichen Weise, wie sie durch Abb. 8 dargestellt ist.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Regener für sein Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeiten in seinem Institut herzlich zu danken. Herrn Prof. Schulz und Herrn Dr. Höcker danke ich für wertvolle Diskussionen.

Über das permanent polarisierte Dielektrikum

Von Fritz Binder

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 714—718 [1951]; eingegangen am 10. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird der Begriff des Elektreten erläutert und die bei einem permanent polarisierten Dielektrikum auftretenden Erscheinungen summarisch besprochen. Es werden Messungen an Polyvinylchlorid mitgeteilt. Durch Bestäuben sichtbar gemachte Ladungsverteilungen demonstrieren den Übergang von Ladungen zwischen Dielektrikum und Elektroden, die das Auftreten elektrischer Durchschläge zwischen Elektrode und Dielektrikumoberfläche direkt beweisen.

Die Verwendung empfindlicher hochisolierender Elektrometer in Ultrastrahlungs-Meßsonden veranlaßten E. Regener, das Verhalten von Isolatoren eingehender untersuchen zu lassen. Arbeiten von Leiste[1,2] und Gnann[3] klärten die Isolationseigenschaften von Bernstein und Quarz, und zeigten insbesondere den Einfluß der Raumladung und der dielektrischen Nachwirkung. Untersuchungen des Verfassers an polaren Isolatoren zeigten in dieser Richtung nichts grundsätzlich Neues; sie führten jedoch in konsequenter Folge zum Problem des permanent polarisierten Dielektrikums. Die vorliegende Schrift gibt einen Ausschnitt aus diesen Untersuchungen wieder.

Heaviside[4] hat für ein permanent polarisiertes Dielektrikum in Analogie zum Magneten den Namen Elektret geprägt. Die Analogie ist allerdings nur dann vollständig, wenn es sich um ein Dielektrikum handelt, das aus orientierten oder teilweise orientierten Dipolen aufgebaut ist; es darf nur Oberflächenladung auftreten. Wenn das Dielektrikum durchgebrochen wird, so müssen zwei vollständige Elektrete entstehen, deren positive und negative Ladungen gleich groß sind. Der Elektret als Ganzes ist elektrisch neutral. Der so beschriebene Körper hat aber nur theoretisches Interesse. Vom praktischen Standpunkt aus ist ein Dielektrikum, das durch Aufsprühen gleich große positive und negative Oberflächenladungen erhalten hat, dem Elektreten gleichwertig; nur entstehen beim Durchbrechen zwei einfach geladene Teile.

Der Elektret kann nun seine Polarisation dadurch verlieren, daß er geladene Teilchen anzieht und seine Oberflächenladung neutralisiert. Das Durchbrechen liefert in diesem Falle zwei einfach geladene Teile; nur durch Abbrechen der beiden Enden können die neutralisierenden Ladungen beseitigt werden. Der neutralisierte Elektret ist von außen gesehen in keiner Weise gegenüber dem normalen Dielektrikum ausgezeichnet; nur wenn er erwärmt wird, geht der Orientierungsgrad der Dipole zurück; es zeigt sich ein pyroelektrischer Effekt, der im allgemeinen jedoch irreversibel ist. Die Analogie zwischen Magnet und Elektret wird eben durch das Vorhandensein elektrischer Ladung gestört.

Eguchi[5] ließ geschmolzene Gemische aus Carnauba-Wachs und Harz im elektrischen Feld erstarren. Die entstandenen Körper zeigten eine Polarisation, die sich nach einigen Tagen umkehrte und nach Erreichung eines bestimmten Wertes über Jahre nahezu unverändert blieb. Für solche permanent polarisierten Dielektrika schlug die ordentliche Versammlung der Physico-Mathematical Society of Japan[6] am 21. Februar 1920 den Namen „Elektret" vor. Wie sich inzwischen gezeigt hat, stimmen die Eigenschaften der Eguchischen Dielektrika nicht mit den oben geforderten Eigenschaften des Elektreten überein. Dies ist die Ursache vieler Mißverständnisse und Irrtümer gewesen.

Insbesondere bestand lange Zeit Unklarheit über den Grund für die Umkehr der Polarisation. Verwickelte Theorien wurden aufgestellt, obwohl Mikola[7] schon 1925 den richtigen Weg zur Deutung gewiesen hatte. Die ursprüngliche Polarisation ist so

[1] E. Leiste, Über die elektrische Leitfähigkeit von Preßbernstein in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit, mit besonderer Berücksichtigung der Polarisation. Dissertation Stuttgart 1929.

[2] E. Leiste, Z. Physik **62**, 646 [1930].

[3] W. Gnann, Z. Physik **66**, 437 [1930].

[4] O. Heaviside, Electrical Papers, Bd. I, S. 488.

[5] M. Eguchi, Philos. Mag. J. Sci. **49**, 178 [1925].

[6] M. Eguchi, Physic. math. Soc. Japan (3) **11**, Nr. 7 [1920].

[7] S. Mikola, Z. Physik **32**, 476 [1925].

orientiert, daß die Ladung des Dielektrikums infolge von Dipolorientierung und Ausbildung von Raumladungen an der Kathode positiv und an der Anode negativ ist (Gegenladung oder Heterocharge). Unter bestimmten Bedingungen findet zwischen Dielektrikum-Oberfläche und Elektrode Ladungsübergang statt; die Ladung, die auf diese Weise auf das Dielektrikum transportiert wird, ist an der Kathode negativ und an der Anode positiv (Gleichladung oder Homocharge). Wenn die Gegenladung beim Entladen zeitlich schneller abnimmt als die Gleichladung, kann eine Vorzeichenumkehr (Polarisationsumkehr) erfolgen. Gross[8] gebührt das Verdienst, auf diese Tatsachen hingewiesen und sie durch Experimente belegt zu haben.

1. Oberflächen- und Raumladungen

Die Oberflächenladung wird mit der Methode der Ladungstrennung gemessen (s. Gross[8]): Das Dielektrikum befindet sich dabei zwischen einer festen und einer abhebbaren Meß-Elektrode. An die beiden Elektroden kann Spannung gelegt werden. Liegt die Meßelektrode bei Kurzschluß, d. h. leitender Verbindung zwischen den Elektroden, auf dem Dielektrikum auf, so verlaufen bei reiner Oberflächenladung im Innern des Dielektrikums keine elektrischen Feldlinien, das gesamte Feld liegt zwischen Dielektrikum-Oberfläche und Elektrode; infolge des großen Widerstandes der Luft ist der Entladungsstrom, der hier fließt, sehr gering. Damit erklärt sich die beobachtete geringe Abnahme der Polarisation bei aufliegender Meßelektrode[8].

In anderer Weise macht sich der Einfluß der Raumladung bemerkbar. Jedes Dielektrikum hat eine endliche Leitfähigkeit, die bei Ausbildung der Polarisation zu Raumladungen führt; dabei bleibt im allgemeinen das Feld im Dielektrikum bei Kurzschluß beträchtlich. Bei aufliegender Elektrode findet dann eine merkliche Abnahme der Ladungen, und zwar der Gegenladung, statt. Die Erklärung der erwähnten Polarisationsumkehr ergibt sich zwanglos durch das Auftreten solcher Raumladungen, die Jäger[9], Thiessen und Mitarbeiter[10], Böning[11] und andere nachgewiesen haben, ohne daß man gezwungen ist, für die Abnahme von Gleich- und Gegenladung verschiedene Leitungsmechanismen anzunehmen.

Hebt man die Meßelektrode ab und beläßt das permanent polarisierte Dielektrikum in trockener, ionenarmer Atmosphäre unbedeckt, so zeigt sich eine Abnahme der Polarisation, wie nicht anders zu erwarten ist. Wird die Elektrode wieder auf das Dielektrikum gelegt, so beobachtet man eine spontane Zunahme der Polarisation im Laufe der Zeit[5,8]. Im Gegensatz zu früheren, m. E. nicht ganz richtigen Deutungen, hat Gross eine richtige, aber mehr formale Deutung gegeben, auf die hier nur hingewiesen werden kann[8].

Alle diese beobachteten Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben, ob man beim „Einfrieren" der Polarisation vom geschmolzenen Zustand oder von einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ausgeht. Die Erklärung von Gross als gewöhnliche dielektrische Anomalien liefert richtige Ergebnisse. Daran ändern auch die Untersuchungen von Eving[12] (Debye-Scherrer-Aufnahmen) und Nataka[13] (Mikrophotographien) nichts, die auf eine Änderung der Kristallstruktur beim Erstarren im elektrischen Feld hinweisen.

2. Beobachtung der Permanenz

Die Messungen wurden an Polyvinylchlorid durchgeführt*. Die Meßanordnung wird im einzelnen an anderer Stelle[14] besprochen; sie gestattet, die auf der Meßelektrode influenzierte Ladung Q und den in der Zuleitung fließenden Strom i zu messen. Wenn kein Ladungsübergang zwischen Dielektrikum und Elektrode stattfindet, muß $i = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ sein; es genügt also die Messung einer dieser Größen. Abweichend vom sonstigen Gebrauch bei dielektrischen Untersuchungen wird in Abb. 1 und 2 nicht i, sondern Q angegeben. Die Fläche der von einem Schutzring umschlossenen Meßelektrode ist $F = 82\,\mathrm{cm}^2$; die Dielektrika sind $d = 5\,\mathrm{mm}$ dick; die angelegte Spannung ist $U = 900\,\mathrm{V}$.

Abb. 1 zeigt $Q(t)$ bei angelegter Spannung bei verschiedenen Temperaturen; die Gegenladung wird als positiv bezeichnet. Abb. 2 zeigt $Q(t)$ nach Abschalten der Spannung (zur Zeit $t = 0$). Daraus folgt, daß die Polarisation bei Temperaturen über 80° C sehr rasch

[8] B. Gross, J. Chem. Physics **17**, 866 [1949]; dort weitere Literatur.
[9] P. Jäger, Ann. Physik **21**, 481 [1934].
[10] P. A. Thiessen, A. Winkel u. K. Herrmann, Physik. Z. **37**, 511 [1936].
[11] P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Braunschweig 1938.
[12] M. Eving, Physic. Rev. **36**, 378 [1930].
[13] K. Nataka, Proc. physico-math. Soc. Japan **9**, 179 [1927].
* Für die freundliche Überlassung des Polyvinylchlorids danken wir der Badischen Anilin- & Sodafabrik an dieser Stelle nochmals.
[14] F. Binder, erscheint demnächst.

hohe Werte annimmt, während der Ladungszerfall unterhalb 70° C sehr langsam erfolgt. Damit zeigt sich die Möglichkeit, das Dielektrikum oberhalb 80° C zu polarisieren und die Polarisation durch Abkühlen bei angelegtem Feld „einzufrieren", wie es in Abb. 3 gezeigt ist: Die Temperatur T ist gestrichelt eingezeichnet. Zur Zeit $t = 4$ Stdn. wird die Spannung abgeschaltet. Im Gegensatz zu den Carnaubawachs-Harz-Mischungen von Gross, Eguchi und anderen nimmt die Ladung in den ersten 15 Min. nur um etwa 2,5% ab, um dann über eine (nicht gezeichnete) Beobachtungsdauer von 20 Tagen keine meßbare Änderung mehr zu zeigen. Strom und Ladung lassen sich durch eine Summe von e-Funktionen e^{-t/τ_n} darstellen; diese Feststellung ist jedoch theoretisch und praktisch nur von geringem Wert. Das in Abb. 4 gezeigte „Auftauen" der Polarisation zeigt etwa den von Gross[8] gefundenen Verlauf; jedoch ist die Einsattelung der Stromkurve bemerkenswert, die nicht nur in diesem Falle, sondern bei allen untersuchten Proben beobachtet wurde. Ein Versuch zur Deutung wird an anderer Stelle unternommen.

Wird die Meßelektrode sehr weit im Vergleich zur Dielektrikumdicke entfernt, so erfolgt bei einer Temperatur von 20° C eine Abnahme der Ladung größenordnungsmäßig um 10% in etwa 50 Stdn.

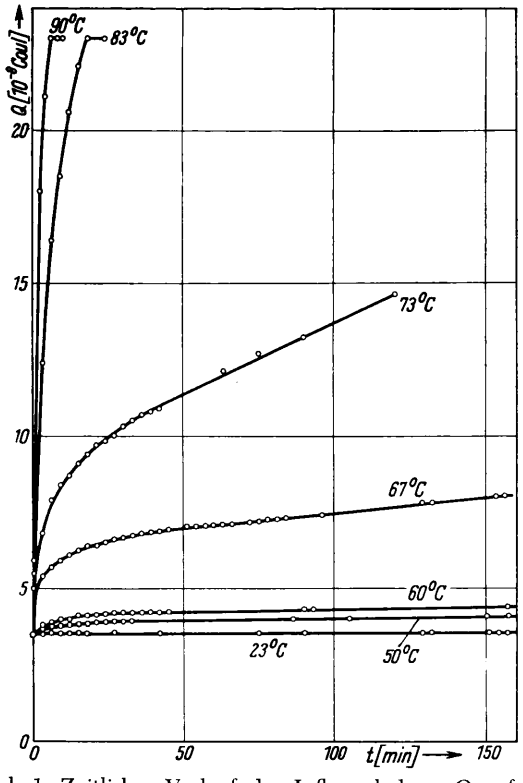


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Influenzladung Q auf der Meßelektrode bei angelegter Spannung. Dicke des Dielektrikums $d = 5$ mm; angelegte Spannung $U = 900$ V.

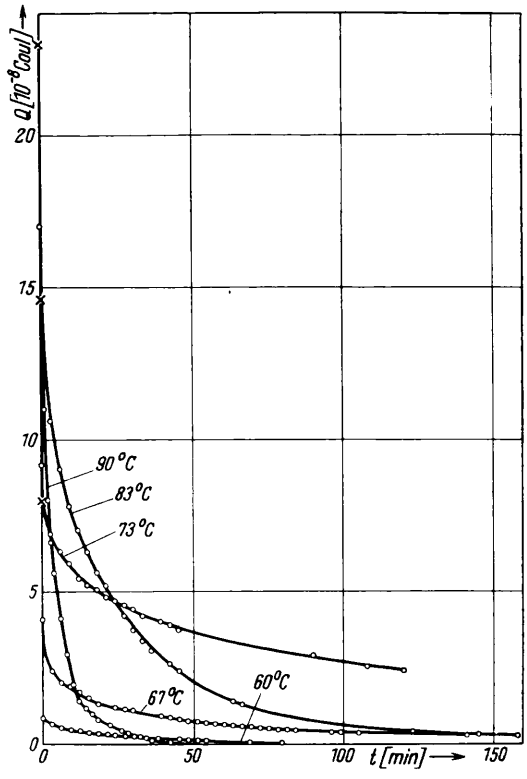


Abb. 2. Verlauf der Influenzladung Q nach Abschalten der Spannung.

3. Entstehung der Gleichladung durch Ladungsübergang zwischen Dielektrikum und Elektrode

Die Ladungen bzw. die durch die Oberfläche des Dielektrikums gehenden elektrischen Feldlinien lassen sich durch Aufstäuben eines Gemenges von violett gefärbten Lykopodiumsporen (Hull[15]) und Kolophoniumpulver sichtbar machen; die nähere Beschreibung erfolgt an anderer Stelle[16]. Das gelbweiße Kolophoniumpulver wird von positiven, die Lykopodiumsporen von negativen Ladungen angezogen. Auf den dunkelroten Polyvinylchloridscheiben entstehen in Farben und Formen zum Teil Bilder von überraschender Schönheit; sie sind aber auch physikalisch für die Art des Ladungsüberganges zwischen Dielektrikum und Elektroden aufschlußreich.

[15] H. H. Hull, J. appl. Physics **20**, 1157 [1949].
[16] F. Binder, erscheint demnächst.

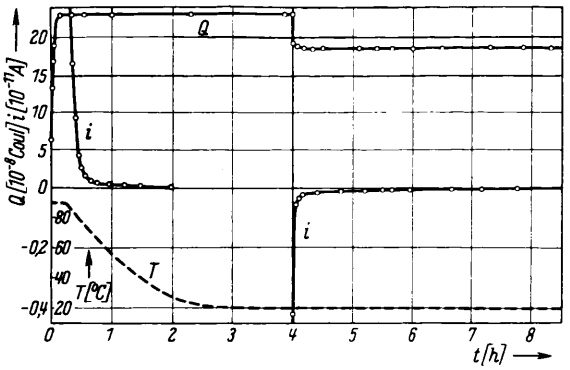


Abb. 3.

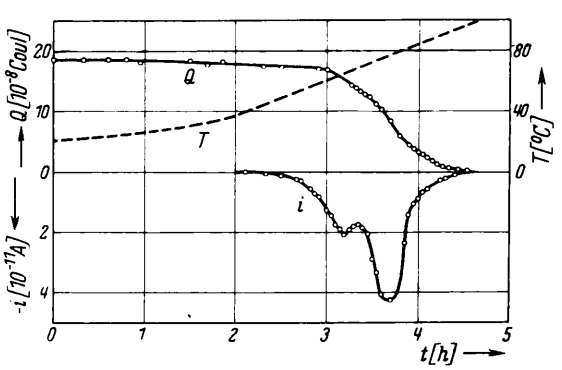


Abb. 4.

Abb. 3. „Einfrieren" der Polarisation. $d = 5$ mm; $U = 900$ V. Influenzladung Q und Strom i in Funktion der Zeit und zeitlicher Verlauf der Temperatur T (— — —).

Abb. 4. „Auftauen" der Polarisation (Dielektrikum von Abb. 3).

Dieser Ladungsübergang kann einerseits durch direkte Berührung zwischen Dielektrikum und Elektrode, andererseits infolge eines elektrischen Durchbruches in der Luftschicht zwischen Dielektrikum und Elektrode erfolgen. Beide Erscheinungen wurden beobachtet. Geht die Ladung q über, so folgt für die Influenzladung auf der Meßelektrode zur Zeit t

$$Q(t) - Q(0) = \int_0^t i(t)\,\mathrm{d}t + q.$$

Bei direkter Berührung durch Auflegen der Elektrode ist die übergehende Ladung gering, sie wurde bei 900 V angelegter Spannung und einer Dielektrikumdicke $d = 5$ mm, bei 40° C innerhalb einer Stde. zu rd. 10^{-10} Coul ermittelt; sie nimmt bei höherer Temperatur zu.

Thiessen und Mitarbeiter[10] beobachteten, daß eine zwischen kurzgeschlossenen Elektroden erstarrte Wachsmischung starke Oberflächenladungen zeigte. Der Verfasser hat diese Erscheinung auch beobachtet, wenn eine auf 110° C erwärmte Polyvinylchloridscheibe unter Druck (etwa 0,5 kp/cm²) zwischen kurzgeschlossenen Elektroden abgekühlt wurde. Die nach dem Abheben der Elektrode beobachtete Ladung ist bald positiv, bald negativ; ihre Größe wechselt stark. Die Verteilung einer solchen Ladung ist in Abb. 5* gezeigt (bestäubt mit oben genanntem Gemenge; schwarz negativ, grau neutral, weiß positiv). Derartige Berührungsladungen sind für das Zustandekommen der Gleichladung, wenn überhaupt, so nur von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend für die Gleichladung ist der Durchschlag der Luftschicht. Wie schon erwähnt, hat Gross[8, 17] dies durch Versuche belegt. Durch Bestreuen mit Kolophonium-Lykopodium-Gemenge war es möglich[14], dies auch direkt zu zeigen (Abb. 6). Man sieht, daß der Durchschlag nicht über die ganze Fläche gleichmäßig erfolgt, sondern daß einzelne Stellen (grau bzw. schwarz) völlig entladen oder sogar umgeladen werden. Eine vergrößerte Durchschlagfigur, an einem anderen Dielektrikum beobachtet, zeigt Abb. 7.

* Abb. 5—7, s. Tafel S. 724 a.

[17] B. Gross, Brit. J. appl. Physics **1**, 259 [1950].

4. Anwendungsmöglichkeit permanenter Ladungen

Gemant[18] berichtet über einige Anwendungsmöglichkeiten permanenter Ladungen; ein Referat findet sich bei Gutmann[19].

Anwendbar dürfte nur das elektrische Feld der Ladungen sein. Diesem Feld kann jedoch keine Arbeit entnommen werden, ohne die Ladungen zu vermindern. Das Feld muß außerdem zugänglich sein, d. h. zwischen Dielektrikum-Oberfläche und der irgendwo gegenüberstehenden Elektrode muß ein gewisser Abstand bestehen. Dann ist aber auch das Feld im Dielektrikum nicht mehr klein; mit einer verhältnismäßig raschen Abnahme der Ladung durch Gegenpolarisation ist zu rechnen; die Entladung durch Luftionen infolge der Höhenstrahlung und radioaktiver Umgebungsstrahlung ist vernachlässigbar (2 Ionenpaare pro cm³ und sec). Für die meisten Zwecke kann das Feld nur in der Größenordnung von Stunden als konstant angesehen werden. Geeignet wäre ein permanent polarisiertes Dielektrikum vielleicht zur Felderzeugung in einem Nullinstrument; man würde die Spannungsquelle für die Hilfsspan-

[18] A. Gemant, Rev. sci. Instruments **11**, 65 [1940].

[19] F. Gutmann, Rev. mod. Physics **20**, 457 [1948]; dort weitere Literatur.

nung sparen; die Abnahme der Feldstärke würde nur die Empfindlichkeit beeinflussen.

Für alle Anwendungen ist eine aufgesprühte Ladung aus den unter 1. genannten Gründen am günstigsten. Außerdem kann durch Aufsprühen eine weit größere Ladungsdichte erreicht werden als durch Polarisation bei erhöhter Temperatur. Das Dielektrikum muß einen möglichst großen Widerstand haben. Es könnte u. U. günstig sein, dem Dielektrikum vor dem Aufsprühen eine möglichst starke Volumenpolarisation des entgegengesetzten Vorzeichens zu geben; eine Abnahme der Volumenpolarisation wirkt dann der Abnahme der aufgesprühten Ladung entgegen.

Der Anwendungsbereich permanenter Ladungen als Spannungs- und Feldquellen ist im Augenblick gering. Bei Speichervorgängen scheinen dagegen permanente Ladungen zunehmend an Bedeutung zu gewinnen.

Unserem verehrten Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich dafür, daß er diese Arbeit angeregt und ihre Durchführung im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ermöglicht hat. Für stete Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge danke ich Herrn Prof. Dr. E. Schopper.

Vorgänge in übersättigten Mischkristallen

Von U. DEHLINGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung und dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 718—721 [1951]; eingegangen am 6. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage gewidmet

Thermodynamisch wird abgeleitet, daß in übersättigten Mischkristallen der Diffusionskoeffizient negativ wird, was zur Bildung von Komplexen führt. Durch die begleitenden Spannungen wird die Größe der Komplexe begrenzt und mit steigender Temperatur kleiner. Eine statistische Betrachtung erlaubt, bei gegebener Komplexgröße die mittlere Bildungszeit abzuschätzen.

Auch in der Praxis der Metallforschung ergibt sich oft die Frage, wie man die Grundlagenforschung von der angewandten Forschung zu unterscheiden hat. Man könnte als Grundlagenforschung alle diejenigen Arbeiten bezeichnen, die sich mit dem Studium von „reinen Fällen" befassen, d. h. Fällen, bei denen ein Vorgang möglichst unbeeinflußt von anderen Vorgängen sich abspielt. Solche reine Fälle müssen im allgemeinen zuerst durch theoretische Analyse aus dem Beobachtungsmaterial ausgesondert werden. Man wird damit aber nicht zufrieden sein können, wenn es gilt, die Theorie in noch unbekannte Gebiete weiterzutragen. Man wird versuchen müssen, diese reinen Fälle auch experimentell so sauber wie möglich zu verwirklichen und dann die Theorie zu vervollkommnen.

Bei den Härtungsvorgängen in übersättigten Mischkristallen hat die zum Teil noch technische Beobachtung der früheren Jahre immer wieder gezeigt, daß das zunächst als selbstverständlich angewandte theoretische Schema der Keimbildung, wie sie etwa in übersättigtem Dampf eintritt, aber auch dort noch nicht geklärt ist, keineswegs ohne weiteres anwendbar ist. Vor allem war deutlich zu bemerken, daß im allgemeinen zwei verschiedenartige Vorgänge ablaufen, von denen der eine mehr bei tieferer, der andere mehr bei höherer Temperatur erscheint, und die man beim Duralumin als Kalt- und Warmaushärtung bezeichnet[1]. Nach den Röntgenuntersuchungen kommt der erste Vorgang offenbar durch irgendeine Umgruppierung der einzelnen Atome im Gitter zustande, während beim zweiten Vorgang sehr bald die Bildung einer ganz neuen Phase sichtbar wird[2].

Von dieser Sachlage ausgehend hat der Verfasser sich überlegt, was zunächst rein theoretisch über solche Vorgänge in übersättigten Mischkristallen zu sagen ist[3,4]. Es hat sich gezeigt, daß durch konsequente Anwendung des zweiten Hauptsatzes mit

[1] Vgl. z. B. W. Stenzel u. J. Weerts, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**, 353 [1933].
[2] s. U. Dehlinger, Z. Metallkde. **29**, 401 [1937].
[3] U. Dehlinger, Z. Physik **102**, 633 [1936].
[4] U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1939, § 27.

nung sparen; die Abnahme der Feldstärke würde nur die Empfindlichkeit beeinflussen.

Für alle Anwendungen ist eine aufgesprühte Ladung aus den unter 1. genannten Gründen am günstigsten. Außerdem kann durch Aufsprühen eine weit größere Ladungsdichte erreicht werden als durch Polarisation bei erhöhter Temperatur. Das Dielektrikum muß einen möglichst großen Widerstand haben. Es könnte u. U. günstig sein, dem Dielektrikum vor dem Aufsprühen eine möglichst starke Volumenpolarisation des entgegengesetzten Vorzeichens zu geben; eine Abnahme der Volumenpolarisation wirkt dann der Abnahme der aufgesprühten Ladung entgegen.

Der Anwendungsbereich permanenter Ladungen als Spannungs- und Feldquellen ist im Augenblick gering. Bei Speichervorgängen scheinen dagegen permanente Ladungen zunehmend an Bedeutung zu gewinnen.

Unserem verehrten Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich dafür, daß er diese Arbeit angeregt und ihre Durchführung im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ermöglicht hat. Für stete Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge danke ich Herrn Prof. Dr. E. Schopper.

Vorgänge in übersättigten Mischkristallen

Von U. DEHLINGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung und dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 718—721 [1951]; eingegangen am 6. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage gewidmet

Thermodynamisch wird abgeleitet, daß in übersättigten Mischkristallen der Diffusionskoeffizient negativ wird, was zur Bildung von Komplexen führt. Durch die begleitenden Spannungen wird die Größe der Komplexe begrenzt und mit steigender Temperatur kleiner. Eine statistische Betrachtung erlaubt, bei gegebener Komplexgröße die mittlere Bildungszeit abzuschätzen.

Auch in der Praxis der Metallforschung ergibt sich oft die Frage, wie man die Grundlagenforschung von der angewandten Forschung zu unterscheiden hat. Man könnte als Grundlagenforschung alle diejenigen Arbeiten bezeichnen, die sich mit dem Studium von „reinen Fällen" befassen, d. h. Fällen, bei denen ein Vorgang möglichst unbeeinflußt von anderen Vorgängen sich abspielt. Solche reine Fälle müssen im allgemeinen zuerst durch theoretische Analyse aus dem Beobachtungsmaterial ausgesondert werden. Man wird damit aber nicht zufrieden sein können, wenn es gilt, die Theorie in noch unbekannte Gebiete weiterzutragen. Man wird versuchen müssen, diese reinen Fälle auch experimentell so sauber wie möglich zu verwirklichen und dann die Theorie zu vervollkommnen.

Bei den Härtungsvorgängen in übersättigten Mischkristallen hat die zum Teil noch technische Beobachtung der früheren Jahre immer wieder gezeigt, daß das zunächst als selbstverständlich angewandte theoretische Schema der Keimbildung, wie sie etwa in übersättigtem Dampf eintritt, aber auch dort noch nicht geklärt ist, keineswegs ohne weiteres anwendbar ist. Vor allem war deutlich zu bemerken, daß im allgemeinen zwei verschiedenartige Vorgänge ablaufen, von denen der eine mehr bei tieferer, der andere mehr bei höherer Temperatur erscheint, und die man beim Duralumin als Kalt- und Warmaushärtung bezeichnet[1]. Nach den Röntgenuntersuchungen kommt der erste Vorgang offenbar durch irgendeine Umgruppierung der einzelnen Atome im Gitter zustande, während beim zweiten Vorgang sehr bald die Bildung einer ganz neuen Phase sichtbar wird[2].

Von dieser Sachlage ausgehend hat der Verfasser sich überlegt, was zunächst rein theoretisch über solche Vorgänge in übersättigten Mischkristallen zu sagen ist[3,4]. Es hat sich gezeigt, daß durch konsequente Anwendung des zweiten Hauptsatzes mit

[1] Vgl. z. B. W. Stenzel u. J. Weerts, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**, 353 [1933].
[2] s. U. Dehlinger, Z. Metallkde. **29**, 401 [1937].
[3] U. Dehlinger, Z. Physik **102**, 633 [1936].
[4] U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1939, § 27.

Hilfe einer an sich naheliegenden thermodynamischen Analyse des übersättigten Zustandes ein verhältnismäßig einfacher reiner Fall konstruiert werden kann: der Vorgang der negativen Diffusion.

Es war schon mehrfach zu bemerken, daß auch bei den Vorgängen im festen Zustand der Begriff der Reaktionsordnung mit Vorteil anzuwenden ist, wenn er auch nicht ganz so scharf gefaßt werden kann wie in der Chemie der Gasreaktionen. Die Diffusion besteht in der Bewegung einzelner Atome, ist also ein Vorgang erster, in Substitutionsmischkristallen unter Umständen auch zweiter Ordnung. Demgegenüber ist die oben erwähnte Keimbildung ein Vorgang wesentlich höherer Ordnung, da an der Bildung eines Keimes sich gleichzeitig etwa zehn und mehr Atome beteiligen müssen. Wenn es also gelingt, einen für übersättigte Mischkristalle kennzeichnenden diffusionsartigen Vorgang aufzufinden, so wird dieser der einfachste sein, der hier in Frage kommt. Die Diffusion ist ein irreversibler Vorgang und infolgedessen mit einer Abnahme der freien Energie (bzw. des chemischen Potentials) des gesamten Systems verbunden, und in erster Näherung kann man die Geschwindigkeit des Vorgangs proportional dieser Abnahme setzen. Man kann daher folgenden Satz aussprechen: Der Diffusionsfluß ist gleich der Diffusionsleitfähigkeit mal der treibenden Kraft, wobei diese als „chemische Kraft" gegeben ist durch die Abnahme der freien Energie, die eintritt, wenn ein Diffusionsfluß sich über ein Gefälle $\partial a/\partial x$ der Konzentration a bewegt. Der Diffusionsfluß S ist außerdem gleich der Konzentration mal der mittleren (statistischen) Teilchengeschwindigkeit v. Es ist also

$$S = a\,v = C\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right) = C\,\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)\frac{\partial a}{\partial x}\,.$$

Darin ist F die freie Energie des Gesamtsystems, $\partial F/\partial n$ die Änderung der freien Energie pro Mol des gelösten Stoffes und C die Diffusionsleitfähigkeit, die im allgemeinen eine Funktion von Temperatur und Konzentration sein wird. Nun ist es vorteilhaft, den bekannten Begriff der Aktivität a einzuführen, wobei gilt[5]

$$R\,T\ln a = \frac{\partial F}{\partial n} - \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{a=1},$$

also wird

$$S = C\,\frac{R\,T}{a}\,\frac{\partial a}{\partial a}\,\frac{\partial a}{\partial x}\,.$$

Um die Bedeutung von C zu erkennen, gehen wir zu sehr kleinen Konzentrationen a über, bei denen der Mischkristall sich ideal verhält, also $a = f_0 a$ wird. Dann ergibt sich

$$S = C\,\frac{R\,T}{a}\,\frac{\partial a}{\partial x}\,.$$

Andererseits heißt das Ficksche Gesetz in der üblichen Form:

$$S = D\,\frac{\partial a}{\partial x}\,,$$

wo D die Diffusionskonstante bedeutet. Wie man sieht, hat C die Bedeutung

$$C = D\,\frac{a}{R\,T}\,,$$

und man kann das allgemeine Diffusionsgesetz der nicht idealen Mischphasen in der Form schreiben, in der es nur empirisch bestimmbare Größen enthält:

$$S = D\,\frac{a}{a}\,\frac{\partial a}{\partial a}\,\frac{\partial a}{\partial x} = D'\,\frac{\partial a}{\partial x}\,,$$

dabei ist D' als effektive Diffusionskonstante zu bezeichnen.

Nun ist in jeder stabilen Mischphase $\partial a/\partial a$ und damit auch D' positiv. Die Diffusionsvorgänge verlaufen somit normal in der Weise, daß Konzentrationsanhäufungen im Laufe der Zeit abgebaut und ausgeglichen werden. Dagegen hat jede übersättigte ausscheidungsfähige Mischphase ein Konzentrations- und Temperaturgebiet, in dem $\partial a/\partial a$ und damit auch D' Null und dann negativ wird.

Atomistisch kann die Ausscheidungsfähigkeit eines Mischkristalls von zwei verschiedenen Ursachen herrühren: entweder davon, daß die nebeneinanderliegenden verschiedenen Atomarten sich gegenseitig behindern, dann ist der Wärmeinhalt des Mischkristalls größer als der der unvermischten Komponenten (einfachster Fall Au-Ni), oder aber daher, daß bestimmte Gruppierungen (intermetallische Verbindungen) der Komponenten existieren, die stärker gebunden sind, d. h. einen kleineren Wärmeinhalt als die sonstigen Mischungen haben, also Anziehungskräfte zwischen den verschiedenartigen Atomen auftreten. In den übersättigten Mischkristallen suchen sich dann diese Gruppierungen einzustellen (Beispiel Al-Cu). Beides führt thermodynamisch in gleicher Weise zu einem negativen Wert von $\partial a/\partial a$ und damit auch zu einem negativen D'.

Entsprechend den obigen Gleichungen bedeutet ein negatives D', daß der Diffusionsstrom nicht in Richtung der abnehmenden, sondern in Richtung

[5] Vgl. z. B. U. Dehlinger[4], § 4.

der zunehmenden Konzentration fließt, also die Konzentrationsunterschiede verstärkt. Wenn wir die Diffusionsgleichung in die bekannte Form

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$$

bringen, so sieht man, daß bei positivem D' eine lokale Anhäufung der Konzentration, die einen negativen Wert von $\partial^2 a/\partial x^2$ zur Folge hat, zu einer Konzentrationsabnahme an dieser Stelle, also zu einem Ausgleich der Anhäufungen führt. Bei negativem D' ist es gerade umgekehrt, hier wird eine etwa infolge statistischer Schwankungen aufgetretene Konzentrationsanhäufung im Lauf der Zeit zu einem „Komplex" aufgebaut, d. h. zu einem Bereich, in dem die gelösten Atome in größerer Konzentration vorhanden sind als im übrigen Mischkristall, oder in dem die oben erwähnten Gruppierungen sich ausgebildet und gesammelt haben.

Wenn wir nach dem Bisherigen nur die freie Energie der homogenen Gesamtphase beachten, so hat das zur Folge, daß die Komplexe unabhängig wachsen werden. Einzelne von ihnen, die statistisch besonders bevorzugt sind, werden sehr groß werden, andere klein bleiben. In Wirklichkeit spielt ein Zusatzglied bei der freien Energie noch eine wesentliche Rolle, das von der bei der Komplexbildung entstehenden Spannung herrührt. Diese macht sich ja durch die Härtesteigerung bei der Komplexbildung unmittelbar bemerkbar. Im einzelnen hängt selbstverständlich die Beziehung zwischen Spannung und Teilchengröße sowie Teilchenform stark von den speziellen chemischen und elastischen Kraftverhältnissen ab. Allgemein wird man aber sagen können, daß die Spannungsenergie mit zunehmender Komplexgröße anwächst und erst wieder abnimmt, wenn sich die Komplexe zu einem ganz neuen, kompakten Gitter zusammengeschlossen haben. Das hat thermodynamisch zur Folge, daß die Komplexbildung durch die Spannungen um so mehr erschwert wird, je größer die Komplexe sind. Bei einer bestimmten Temperatur wird infolgedessen eine bestimmte Komplexgröße nicht überschritten werden können; mit fallender Temperatur nimmt diese metastabile Komplexgröße zu. Da die Änderungen der Komplexgröße durch Vorgänge erster Ordnung vor sich gehen, wird sich dieses metastabile Gleichgewicht verhältnismäßig schnell einstellen und innerhalb gewisser Beobachtungszeiten reversibel sein. Demgegenüber sind die gegebenenfalls gleichzeitig vorhandenen Keimbildungsvorgänge als Reaktionen höherer Ordnung wesentlich mehr von der Vorgeschichte und der speziellen Art der Wärmebehandlung abhängig.

Bei Anwesenheit von Spannungsenergie ist also damit zu rechnen, daß nach einiger Zeit sämtliche gelöste Atome des übersättigten Mischkristalls in Komplexe einer bestimmten Größe übergegangen sind, so wie sie sich dann bei den bekannten Röntgeninterferenz-Erscheinungen bemerkbar machen[6]. Wir können infolgedessen versuchen, mit Hilfe der Diffusionsgleichung die Zeit abzuschätzen, die zum Wachstum solcher Komplexe von bestimmter Größe notwendig ist. Im Anfangszustand seien n_1 Atome zu einem Komplex vereinigt, im Endzustand n_2. Der mittlere Abstand der Komplexe sei l. Dann wird der Diffusionsstrom S von einem Komplex zum andern gegeben sein durch die Gleichungen

$$S = \frac{n_1 + n_2}{2} v = D' \frac{n_1 - n_2}{l} .$$

Für v können wir setzen l/t, wobei t die mittlere Zeit bedeutet, die jedes Atom zum Übergang von n_1 nach n_2 braucht. Da es sich um einen statistischen Vorgang handelt, ist es dabei gleichgültig, ob die Atome unterwegs sich vorübergehend zu Komplexen mittlerer Größe zusammenschließen. Für die Größe t, das ist nichts anderes als die näherungsweise berechnete mittlere Zeit für das Komplexwachstum, erhalten wir somit

$$t = 2 \frac{n_1 + n_2}{n_1 - n_2} \frac{l^2}{D'} .$$

Zur Berechnung von D' wenden wir die bei Dehlinger[5] angegebenen Formeln für die Aktivität eines einfachen nicht idealen Mischkristalls an, die für kleine Konzentrationen auf alle Fälle annähernd gültig sind. Danach ist

$$R\,T \ln a = K (1 - a)^2 + R\,T \ln a .$$

Wie dort gezeigt wurde, ergibt sich daraus für die Gleichgewichts-Löslichkeitsgrenze des Mischkristalls die bekannte Beziehung

$$a = e^{K/R\,T} .$$

Da für Aluminium-Kupfer-Legierungen keine Messungen der Lösungswärme vorzuliegen scheinen, müssen wir diese Beziehung benützen, um den Wert von K zu ermitteln. Es ergibt sich K zu etwa 25000 cal/Mol.

Aus dem Ansatz für a ergibt sich dann

$$D' = D \left| 1 - 2\,a\,(1 - a) \frac{K}{R\,T} \right| .$$

[6] Vgl. J. Jagodzinski, Z. Metallkde. **40**, 296 [1949].

Der effektive Diffusionskoeffizient wird also Null bei einer Temperatur von

$$T = 2\,\alpha\,(1-\alpha)\,\frac{K}{R}\,.$$

Nehmen wir α zu zwei Atomprozent, dann wird diese Nulltemperatur gleich 330° C. Oberhalb dieser Temperatur kann also keine Komplexbildung mehr stattfinden. Wenn man die rohe Berechnung von K berücksichtigt, ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit der Erfahrung befriedigend.

Bei 300° K ergibt sich dann für D' ein Wert von

$$D' = D\ (1-1{,}64) = -\,D\cdot 0{,}64\,.$$

Für D erhält man aus den Angaben bei Seith[7] für Zimmertemperatur extrapoliert einen Wert von etwa 10^{-14} cm²/Tag. Für l, das ist der mittlere Abstand zwischen den ursprünglich gelösten Atomen und den Komplexen, kann man etwa drei Atomabstände, also etwa 10^{-7} cm, einsetzen. Wenn n_1 klein ist gegen n_2, fallen diese Größen heraus, und man erhält für die mittlere Wachstumszeit bei Zimmertemperatur einen Wert von etwa 4 Tagen, also auch hier eine größenordnungsmäßig sehr befriedigende Übereinstimmung. Genauere Rechnungen sind in Vorbereitung.

Es ist zu betonen, daß diese negative Diffusion in jedem übersättigten Mischkristall auftreten muß. Durch die neuen Versuche von Auer sowie von Köster, Steinert und Braumann[8] scheint experimentell die Herstellung des reinen Falles, d. h. die Trennung von der bei höheren Temperaturen sich überlagernden Keimbildung, besonders gut gelungen zu sein. Zur Unterscheidung von der Keimbildung ist dabei, außer auf das metastabile Gleichgewicht, vor allem auf den linearen Verlauf der kinetischen Kurven bei Beginn des Vorgangs zu achten.

[7] W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer, Berlin 1939.

[8] Vgl. W. Köster, H. Steinert u. M. Braumann, Z. Metallkde. 1951 im Druck.

Das amorphe Arsen

Von H. Richter und G. Breitling

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 721—741 [1951]; eingegangen am 28. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch Aufdampfen und chemische Fällung wurden verschiedene amorphe As-Präparate hergestellt. Die an der Streukurve anzubringenden Korrektionen werden zusammengestellt und eingehend diskutiert. Von 12 Präparaten verschiedener Herstellung wurde durch Fourier-Analyse die Atomverteilung bestimmt. Die hierbei erhaltenen Perioden, Atomzahlen und Abstandswerte sind in zwei Tabellen zusammengetragen. Die Betrachtung der bevorzugten Atomabstände gestattet weiterreichende Aussagen über den Aufbau des amorphen Körpers, als es bisher mit den Atomzahlen möglich war.

Man findet, daß im amorphen As nicht nur der Gitterbaustein erhalten geblieben ist, sondern die ganze Kette des As-Gitters (statistische Streuung der Atomlagen zugelassen). Bei As sind verschiedene Grade des amorphen Zustandes zu unterscheiden; ihnen allen fehlt die normale Raumgitterstruktur. In den sehr dünnen Aufdampfschichten ($D \approx 10^{-5}$ cm) liegt ein räumliches Gebilde miteinander verknüpfter As-Ketten vor und in den dicken Schichten ($D > 10^{-3}$ cm) durch Parallelorientierung der Ketten eine Art von Stäbchenstruktur. Beim chemisch gefällten As wurde vorwiegend eine dem Gitter ähnliche Schichtbildung beobachtet. Der Übergang: amorph → kristallin zeichnet sich auch in der Kurve für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome ab. Das angegebene Kettenmodell erklärt in sehr befriedigender Weise die verschiedenen Erscheinungsformen des amorphen As.

Röntgenographische Untersuchungen an Ge von Fürst, Glocker und Richter[1] sowie von Richter und Fürst[2] haben gezeigt, daß die Atomabstände im amorphen Zustande für die 1. und 2. Koordination praktisch die gleichen sind wie im zugehörigen Raumgitter. Diese Abstände treten im kristallinen Ge als Zentralabstand und Kante des regulären Tetraeders, des Bauelementes des Ge-Gitters

[1] O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforschg. **4a**, 541 [1949].

[2] H. Richter u. O. Fürst, Z. Naturforschg. **6a**, 38 [1951].

Der effektive Diffusionskoeffizient wird also Null bei einer Temperatur von

$$T = 2\,\alpha\,(1-\alpha)\,\frac{K}{R}\,.$$

Nehmen wir α zu zwei Atomprozent, dann wird diese Nulltemperatur gleich 330° C. Oberhalb dieser Temperatur kann also keine Komplexbildung mehr stattfinden. Wenn man die rohe Berechnung von K berücksichtigt, ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit der Erfahrung befriedigend.

Bei 300° K ergibt sich dann für D' ein Wert von

$$D' = D\ (1-1{,}64) = -\,D\cdot 0{,}64\,.$$

Für D erhält man aus den Angaben bei Seith[7] für Zimmertemperatur extrapoliert einen Wert von etwa 10^{-14} cm²/Tag. Für l, das ist der mittlere Abstand zwischen den ursprünglich gelösten Atomen und den Komplexen, kann man etwa drei Atomabstände, also etwa 10^{-7} cm, einsetzen. Wenn n_1 klein ist gegen n_2, fallen diese Größen heraus, und man erhält für die mittlere Wachstumszeit bei Zimmertemperatur einen Wert von etwa 4 Tagen, also auch hier eine größenordnungsmäßig sehr befriedigende Übereinstimmung. Genauere Rechnungen sind in Vorbereitung.

Es ist zu betonen, daß diese negative Diffusion in jedem übersättigten Mischkristall auftreten muß. Durch die neuen Versuche von Auer sowie von Köster, Steinert und Braumann[8] scheint experimentell die Herstellung des reinen Falles, d. h. die Trennung von der bei höheren Temperaturen sich überlagernden Keimbildung, besonders gut gelungen zu sein. Zur Unterscheidung von der Keimbildung ist dabei, außer auf das metastabile Gleichgewicht, vor allem auf den linearen Verlauf der kinetischen Kurven bei Beginn des Vorgangs zu achten.

[7] W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer, Berlin 1939.

[8] Vgl. W. Köster, H. Steinert u. M. Braumann, Z. Metallkde. 1951 im Druck.

Das amorphe Arsen

Von H. Richter und G. Breitling

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 721—741 [1951]; eingegangen am 28. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Durch Aufdampfen und chemische Fällung wurden verschiedene amorphe As-Präparate hergestellt. Die an der Streukurve anzubringenden Korrektionen werden zusammengestellt und eingehend diskutiert. Von 12 Präparaten verschiedener Herstellung wurde durch Fourier-Analyse die Atomverteilung bestimmt. Die hierbei erhaltenen Perioden, Atomzahlen und Abstandswerte sind in zwei Tabellen zusammengetragen. Die Betrachtung der bevorzugten Atomabstände gestattet weiterreichende Aussagen über den Aufbau des amorphen Körpers, als es bisher mit den Atomzahlen möglich war.

Man findet, daß im amorphen As nicht nur der Gitterbaustein erhalten geblieben ist, sondern die ganze Kette des As-Gitters (statistische Streuung der Atomlagen zugelassen). Bei As sind verschiedene Grade des amorphen Zustandes zu unterscheiden; ihnen allen fehlt die normale Raumgitterstruktur. In den sehr dünnen Aufdampfschichten ($D \approx 10^{-5}$ cm) liegt ein räumliches Gebilde miteinander verknüpfter As-Ketten vor und in den dicken Schichten ($D > 10^{-3}$ cm) durch Parallelorientierung der Ketten eine Art von Stäbchenstruktur. Beim chemisch gefällten As wurde vorwiegend eine dem Gitter ähnliche Schichtbildung beobachtet. Der Übergang: amorph → kristallin zeichnet sich auch in der Kurve für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome ab. Das angegebene Kettenmodell erklärt in sehr befriedigender Weise die verschiedenen Erscheinungsformen des amorphen As.

Röntgenographische Untersuchungen an Ge von Fürst, Glocker und Richter[1] sowie von Richter und Fürst[2] haben gezeigt, daß die Atomabstände im amorphen Zustande für die 1. und 2. Koordination praktisch die gleichen sind wie im zugehörigen Raumgitter. Diese Abstände treten im kristallinen Ge als Zentralabstand und Kante des regulären Tetraeders, des Bauelementes des Ge-Gitters

[1] O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforschg. **4a**, 541 [1949].

[2] H. Richter u. O. Fürst, Z. Naturforschg. **6a**, 38 [1951].

auf. Das reguläre Tetraeder des Ge-Gitters kann daher auch für die amorphe Phase als Baueinheit dienen, zumal in beiden Zuständen auch die Atomzahl für die 1. Koordination die gleiche ist. Will man die Ergebnisse der Untersuchungen an sublimiertem amorphem As von Geiling und Richter[3] in gleicher Weise deuten, so zeigt sich, daß hier die kürzesten Atomabstände praktisch mit den Abstandswerten des Bausteines des As-Gitters, eines einfachen (nicht zentrierten) Tetraeders[4] übereinstimmen. Starke Unterschiede im strukturellen Aufbau von kristallinem und amorphem As bestehen dagegen zwischen den beobachteten Atomzahlen für die 2. und die höheren Koordinationen. So scheint es, als ob im amorphen As eine vom Gitter grundsätzlich verschiedene Bausteinverkettung vorliegen würde.

Unter diesen Umständen war es angezeigt, die Untersuchungen an sublimiertem As zu wiederholen und die Fourier-Analyse der Streukurven auch auf das chemisch gefällte As auszudehnen. Dabei war es wichtig, nur reinste Ausgangssubstanzen für die Präparatherstellung zu verwenden, bei den chemischen Fällungen jede störende Abscheidung von vornherein auszuschließen und auf die Dichtebestimmung größten Wert zu legen, da die Kenntnis der Dichte des untersuchten Stoffes für die genaue Bestimmung der Koordinationszahlen von allergrößter Bedeutung ist. Die Fourier-Analyse der Streukurve von feinkristallinen oder nichtkristallinen Stoffen gestattet lediglich die Bestimmung der Atomabstände und Koordinationszahlen, sie erlaubt dagegen keine Aussage über die Bindungsverhältnisse der Atome im Bauelement, insbesondere über die möglichen Winkelwerte. Die Kenntnis des Atomabstandes und der Atomzahl in der 1. Koordination ist daher von großer Wichtigkeit, da diese Größen allein für die Form und die Abmessungen des Bauelementes bestimmend sind.

I. Herstellung der amorphen As-Präparate durch Sublimation und chemische Fällung

1. Verdampfen von As im Quarz- oder Glasrohr

Um möglichst reines As für die Sublimation zu erhalten, wurde das vorliegende kristalline As mehrfach im Hochvakuum bei ungefähr 10^{-5} mm Hg einige Stdn. auf etwa 200° C erhitzt. Durch eine solche Glühbehandlung wird die metallische Ausgangssubstanz praktisch vollkommen von dem bei ungefähr 150° C sublimierenden As_2O_3 gereinigt.

Zur Herstellung dickerer Sublimationsschichten wurde ein Quarzrohr von 50 cm Länge und 3 cm lichter Weite verwendet. Der untere Teil dieses Rohres mit dem zu verdampfenden metallischen As ragte etwa 5—10 cm tief in einen elektrischen Ofen hinein, der obere Teil des Sublimationsrohres, in dem sich das sublimierte As niederschlug, war mittels einer Asbestplatte gegen eine eventuelle Erwärmung durch den Ofen geschützt. Auch bei diesen Sublimationsversuchen im Quarz- oder Glasrohr lag der Gasdruck um 10^{-5} mm Hg.

Mit Beginnn der Sublimation, bei etwa 200° C, entsteht zunächst ein gelbbrauner Niederschlag, der mit zunehmender Schichtdicke eine mattschwarze Färbung annimmt. Diese sehr dünnen und zusammenhängenden amorphen Aufdampfschichten ändern während des weiteren Aufdampfens mehrfach ihr Aussehen. Mit wachsender Schichtdicke nehmen sie zunächst stellenweise (schlagartig) einen metallischen Glanz an. Unmittelbar danach tritt in diesen glänzenden Bezirken entsprechend Abb. 1* eine strahlenartige Rißbildung auf. Bei weiterer Sublimation geht die Linienstruktur der Abb. 1 allmählich verloren, und es bildet sich eine stäbchenförmige Struktur senkrecht zur Glaswand aus (vgl. Abb. 2). Diese Sublimationsschichten bestehen aus einzelnen Stäbchen, die sich aus ihrem Verband leicht herauslösen lassen. Die Stäbchen selbst zeigen keine Spaltbarkeit, weder in ihrer Längs- noch Querrichtung. Diese Aufdampfschichten wurden entweder als dicke massive Blöcke in Reflexion untersucht, meistens aber als dünne Folien mit einer ungefähren Dicke $D \approx 0{,}2$ mm durchstrahlt. Pyknometrische Dichtemessungen ergaben für das sublimierte As mit Stäbchenstruktur unabhängig von seiner Schichtdicke den Wert $\sigma = 4{,}70$ g/cm³.

Die schlagartige Veränderung im Aussehen der sehr dünnen, mattschwarzen Sublimationsschichten tritt beim Erreichen einer bestimmten Schichtdicke auf. Kühlt man nämlich das Quarzrohr mittels einer weitspiraligen Kühlschlange, so schlägt sich das sublimierte As vornehmlich an den stark gekühlten Stellen des Quarzrohres nieder. An diesen Stellen ist im Verlauf der Sublimation das veränderte Aussehen der Aufdampfschicht zuerst zu beobachten.

2. Verdampfen von As im Wo-Schiffchen der Aufdampfapparatur

Weiter wurden durch Verdampfen von As aus einem Wo-Schiffchen der Aufdampfapparatur amorphe Schichten hergestellt. Hierbei wurde As in sehr gutem Hochvakuum

[3] S. Geiling u. H. Richter, Acta Cryst. **2**, 305 [1949].

[4] Im Gegensatz zum „regulären" Tetraeder ist hier mit „Tetraeder" schlechthin das gleichschenklige Tetraeder bezeichnet.

* Abb. 1 und 2, s. Tafel S. 724b.

verdampft und bei Zimmertemperatur auf Steinsalz niedergeschlagen. Um die Diffusion von Fremdstoffen in den Dampfstrom des sublimierenden As möglichst auszuschließen, wurde der Abstand zwischen Wo-Schiffchen und Steinsalzplättchen klein gehalten und nach Walkenhorst[5] die Aufdampfgeschwindigkeit (hohe Aufdampftemperatur) groß gewählt. In einer anderen Meßreihe wurde As in Gegenwart von Fremdstoffen (Öldämpfen) bei großem Abstand zwischen Wo-Schiffchen und Auffangfläche langsam verdampft und auf einer nach Richter und Berckhemer[6] mit flüssiger Luft gekühlten Steinsalzspaltfläche niedergeschlagen. Im Gegensatz zur ersten Aufdampfschicht sind hier Fremdatome in die amorphe As-Schicht mit eingebaut.

Die zum Teil noch durchscheinenden Schichten auf Steinsalz als Träger wurden über Wasser abgelöst[7] und auf einem geeigneten Präparathalter aufgefangen. Da die Belichtungszeiten bei Durchstrahlung einer einzigen Aufdampfschicht, deren durchschnittliche Dicke[8] bei etwa $D = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm lag, außergewöhnlich groß wären, wurden etwa 20 bis 30 solcher Schichten übereinander gepackt. Hierdurch wird der Streuanteil der sehr dünnen Kollodiumschicht, die als Träger für die ersten aufgefangenen As-Schichten dient, mit wachsender Schichtzahl praktisch unmerklich.

3. Reduktion von As_2O_3 mit $SnCl_2$

Das in konzentrierter HCl gelöste As_2O_3 wurde durch Zusetzen von salzsaurer $SnCl_2$-Lösung zu As reduziert. Die Reduktion wurde in stark salzsaurer Lösung vorgenommen, um ein Ausfallen von As_2O_3 und Zinnsäure zu verhindern. Aus demselben Grunde wurde das gefällte As anfangs mit konzentrierter HCl und erst am Schluß mit dest. Wasser ausgewaschen. Das aus der konzentrierten As_2O_3-Lösung gefällte As sah unabhängig von der Fällungstemperatur ($T \approx 20°$ C und $T \approx -40°$ C) anfangs dunkelbraun aus; seine Farbe ging allmählich in ein tiefes Schwarz über. Pyknometrische Dichtemessungen ergaben für das mit $SnCl_2$ gefällte As $\sigma = 3{,}64$ g/cm³.

4. Reduktion von As_2O_3 mit H_3PO_2

Das in konzentrierter HCl gelöste As_2O_3 wurde durch Zusetzen von H_3PO_2 zu As reduziert. Auch hier wurde das gefällte As zur Vermeidung des Ausfallens von As_2O_3 mit HCl abnehmender Konzentration ausgewaschen. Es sah je nach der Fällungstemperatur rotbraun ($T \approx -15°$ C) oder tiefschwarz ($T \approx 20°$ C) aus. Pyknometrische Dichtemessungen lieferten $\sigma = 3{,}66$ g/cm³, in guter Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert.

[5] W. Walkenhorst (Diss. Hannover 1940) beobachtete bei langsamem Aufdampfen von Al durch Einbau von Fremdgasen eine Dichteverringerung bis zu 30%.

[6] H. Richter u. H. Berckhemer, „Struktur des amorphen Antimon." Die Arbeit erscheint demnächst.

[7] Die dünnen, mattschwarzen As-Schichten ($D \approx 10^{-5}$ cm) besitzen eine weitgehend zusammenhängende Struktur, die dickeren Schichten zeigen dagegen eine ausgesprochene Linien- und Stäbchenstruktur (vgl. Abb. 1 und 2), wodurch der anfängliche innere Zusammenhang der Aufdampfschichten besonders beim Fehlen von Fremdatomen verlorengeht.

Bei der Herstellung dieser As-Präparate wurde von As_2O_3-Lösungen verschiedener Konzentration ausgegangen und in verschiedenen Etappen gefällt, um eine eventuelle Abhängigkeit der Atomanordnung im ausgefallenen As von der Konzentration der Ausgangslösung bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen. Zur Untersuchung eines vielleicht vorhandenen Einflusses der Fällungstemperatur auf die Atomanordnung des amorphen As wurde sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei tiefer Temperatur gefällt (langsames Zusetzen einer kleinen Menge des gekühlten Reduktionsmittels bei gleichzeitiger Kühlung der As_2O_3-Lösung). Um eine Oxydation des reduzierten As zu verhindern, wurden die Fällungsprodukte mit Alkohol und Äther versetzt und im Vakuum getrocknet. Diese pulverförmigen As-Präparate wurden für die röntgenographische Untersuchung zwischen zwei ebenen Metallplatten mit Handdruck zu dünnen durchstrahlungsfähigen Plättchen mit einer Dicke $D \approx 0{,}2$ mm oder aber zu dicken, strahlenundurchlässigen Blöcken gepreßt.

II. Aufnahmetechnik

1. Technische Einzelheiten

Sämtliche Aufnahmen wurden mit monochromatischer Cu-K_α-Strahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}_\alpha} = 1{,}54$ Å) gemacht. Aufnahmen mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}_\alpha} = 0{,}71$ Å) sind wegen der störenden K-Eigenstrahlung von As ($\lambda_{\text{K-Abs.}} = 1{,}042$ Å) praktisch nicht möglich. Die Monochromasie der Strahlung wurde durch Braggsche Kristallreflexion an Pentaerythrit oder an Steinsalz erreicht. Zur Aufnahme diente eine Debye-Kammer von 81,4 mm Durchmesser. Als Blenden wurden Schlitzblenden von 50 mm Länge und vom Querschnitt $0{,}2 \times 2$ mm² verwendet, so daß näherungsweise mit einem parallelen Strahlenbündel gearbeitet wurde. Die Benützung von Schlitzblenden ermöglichte eine weitgehende Herabsetzung der Belichtungszeiten. Um die Luftstreuung auszuschalten, wurde die Kammer evakuiert, so daß der Gasdruck im Durchschnitt 2—3 mm Hg betrug. Durch Absorptionsversuche mittels Al-Folien von 15 bis 100 μ Dicke konnte gezeigt werden, daß auch bei gefälltem As nur die L-Eigenstrahlung von As ($\lambda_{\text{L I Abs.}} \approx 8{,}5$ Å) als störende Streustrahlung mit merklicher Intensität auftrat, d. h. daß bei der Reduktion mit $SnCl_2$ keine Zinnsäure ausgefallen war. So genügten bereits Al-Folien von 25 μ Dicke, um die störende L-Strahlung von As praktisch auszuschalten. Die amorphen As-Präparate wurden entweder nach Richter und Fürst[2] und Menzer[9] als dünne Schichten durchstrahlt oder aber nach Debye und Menke[10], Glocker und Hendus[11] sowie Hendus[12] als massive Blöcke in Reflexion untersucht. Für die Aufnahmen wurde Agfa-Laue-Röntgenfilm ver-

[8] Die Schichtdicke wurde aus der Aufnahme selbst bestimmt (vgl. III, 3) oder aus der Lichtdurchlässigkeit geschätzt.

[9] G. Menzer, Z. Naturforschg. **2a**, 335 [1947].

[10] P. Debye u. H. Menke, Ergebn. techn. Röntgenkunde **2**, 16 [1931]; H. Menke, Physik. Z. **33**, 593 [1932].

[11] R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 327 [1942].

[12] H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942].

wendet. Die Belichtungszeiten betrugen im Mittel 50 Stdn. bei 40 kV und 20 mA. Die Aufnahmen wurden mit dem lichtelektrischen Registrier-Photometer von Zeiß photometriert und die Photometerkurven mittels Schwärzungstreppen auf relative Intensitäten umgezeichnet.

2. Präparatform und Präparatanordnung

Die beobachtete Intensitätsverteilung ist u. a. auf Absorption der Strahlung im Präparat zu korrigieren; dies bedingt die Verwendung solcher Präparatformen, die eine leichte Erfassung der Absorptionskorrektion gestatten. Unter den möglichen Präparatformen zeichnet sich das plattenförmige Präparat durch seine leichte Herstellbarkeit und durch die große Übersichtlichkeit der Absorptionsverhältnisse aus.

Die bei gefälltem As beobachtete Streuintensität in unmittelbarer Nachbarschaft des Nullpunktes (Kleinwinkelstreuung) läßt auf das Vorliegen sehr kleiner Partikelchen schließen (vgl. Abb. 7*). Es wurde daher auch auf die experimentelle Erfassung dieser Nullpunktstreuung großer Wert gelegt. Bei Verwendung unendlich dicker Plattenpräparate kommen hierfür nur extrem kleine Einstrahlwinkel in Betracht, da sonst eine völlige Absorption der Kleinwinkelstreuung erfolgt. Leider ist mit kleiner werdendem Einstrahlwinkel α eine Vergrößerung des bestrahlten Volumens verbunden, was für Winkelbereiche um $2\vartheta = 90°$ zu einer starken geometrischen Verbreiterung der Interferenzen führt, entsprechend der Größe der Projektion des bestrahlten Volumens auf dem Film. Dem Übergang zu kleinen Einstellwinkeln sind also Grenzen gesetzt.

Um diese Schwierigkeiten auszuschließen, wurde zu dünnen, strahlendurchlässigen Präparaten bei Einstrahlwinkeln $\alpha = 20°$ bis $40°$ übergegangen. Diese Präparatanordnung hat folgende Vorteile:

a) Durch Zusammensetzen der Streukurve aus der Reflexions- und Durchstrahlungsseite der Aufnahme erhält man den Intensitätsverlauf für den gesamten Winkelbereich, also auch für die nächste Umgebung des Nullpunktes, während bei den undurchlässigen Präparaten die Nachbarschaft des Nullpunktes nicht erfaßt werden kann.

b) Innerhalb der schraffierten Winkelbereiche der Abb. 3, welche für die Zusammensetzung der Streukurve herangezogen werden, sind die Absorptionskorrektionen nach Abb. 4 nahezu konstant. Hier sind die Korrektionskurven Q_D und Q_R für $\alpha = 40°$ und $\mu D = 1$ gezeichnet. Die Punkte A und B bzw. C und D auf den Korrektionskurven Q_D bzw. Q_R geben dabei die Korrektionsfaktoren für die entsprechenden Punkte der Abb. 3 auf der Durchstrahlungs- bzw. Reflexionsseite an. Weiter ist bei großem Einstrahlwinkel der Einfluß der Schwankungen von α, die durch die Unebenheit der Präparate bedingt sind, auf ein Minimum reduziert.

c) Der mittlere Einstrahlwinkel α kann in erster Näherung unmittelbar der Aufnahme entnommen werden. Er zeichnet sich als scharfer Einschnitt in der Filmschwärzung ab (vgl. Abb. 7). Hierbei ist es von Vorteil, den Einstellwinkel α so zu wählen, daß dieser

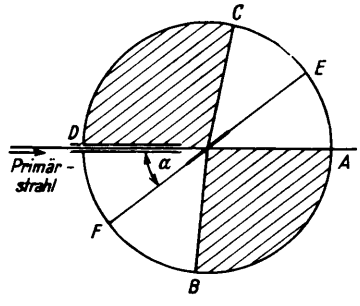


Abb. 3. Zusammensetzung der Streukurve aus den schraffierten Bereichen.

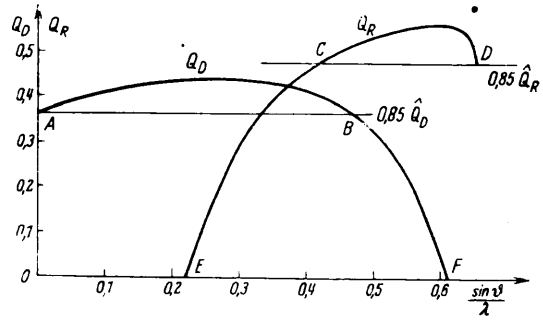


Abb. 4. Korrektionsfaktoren Q_D und Q_R als Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$.

Einschnitt in ein Gebiet großer Schwärzung fällt. Die Einsatzstelle der Filmschwärzung hebt sich dann besonders deutlich ab.

d) Eine solche Aufnahme erlaubt ferner, die Schichtdicke D bzw. die Größe μD des durchstrahlten Präparates aus der Streuintensität einer in Reflexion und Durchstrahlung erhaltenen Interferenz zu berechnen.

e) Bei der hier gewählten Präparatform und -Anordnung ergibt sich die günstigste Filmschwärzung ($S = 1{,}5$ bis $2{,}5$) für sämtliche Streuwinkel 2ϑ bei geeigneter Präparatdicke von selbst, da die großen 2ϑ-Werte von der Reflexionsseite und die kleinen 2ϑ-Werte von der Durchstrahlungsseite erfaßt werden.

f) Bei nicht völliger Homogenität der durchstrahlten Schicht besitzen die Beugungsdiagramme der Re-

* Abb. 7, s. Tafel S. 724 b.

Abb. 5. Berührungsladung auf der Dielektrikum-Oberfläche, durch Bestäuben sichtbar gemacht ($^9/_{10}$ × natürl. Größe).

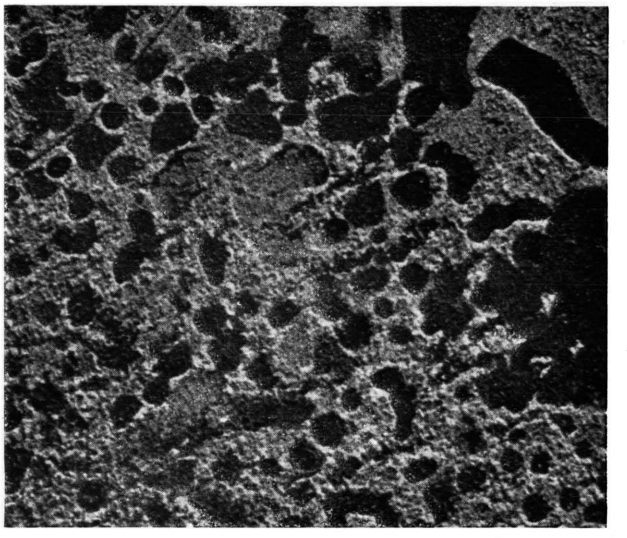


Abb. 6. Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Dielektrikums nach Durchbruch der Luftschicht. $d = 8$ mm; $U = 900$ V. Meßelektrode negativ (1,8 × natürl. Gr.).

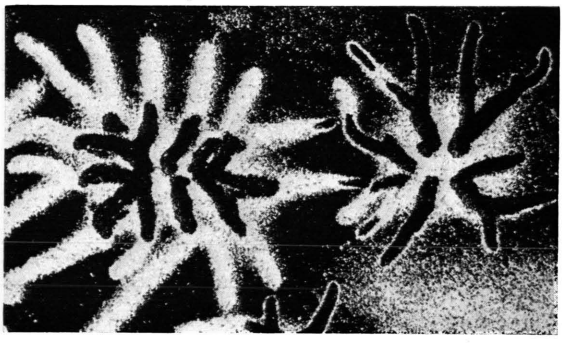


Abb. 7. Vergrößertes Bild einer Oberflächenladung nach Durchbruch der Luftschicht. $d = 2$ mm; $U = 10$ kV; Meßelektrode positiv (4,2 × natürl. Gr.).

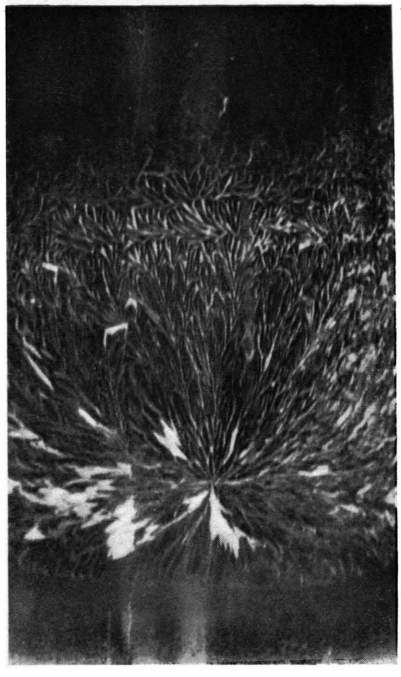


Abb. 1. Verschiedene Zonen einer dünnen Aufdampfschicht von As ($D \approx 10^{-4}$ cm, Vergr. 2).

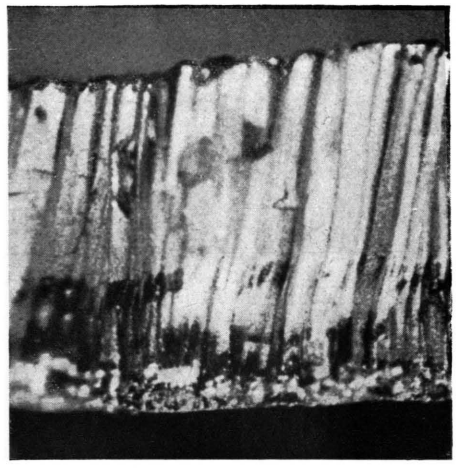


Abb. 2. Dicke Aufdampfschicht von As mit Stäbchenstruktur ($D \approx 7 \cdot 10^{-2}$ cm, Vergr. 75).

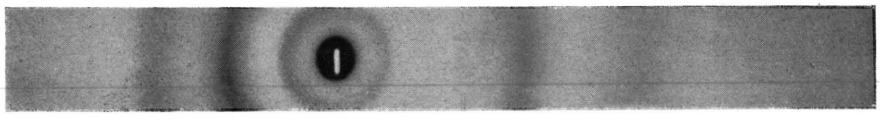


Abb. 7. As, amorph, gefällt mit $SnCl_2$, Cu-K_α-Strahlung, Einstellwinkel $\alpha = 30°$. (Links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion.)

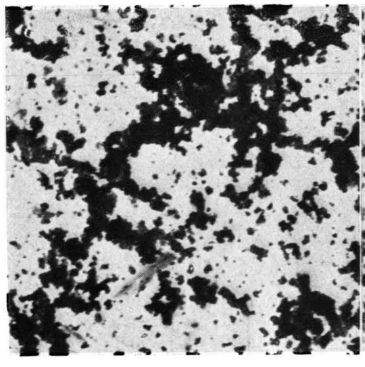


Abb. 11. As, amorph, gefällt (Vergr.: 25000).

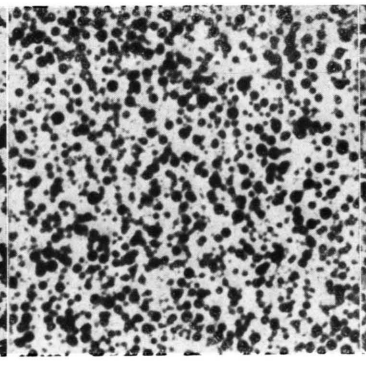


Abb. 12. As, amorph, sublimiert (Vergr.: 25000).

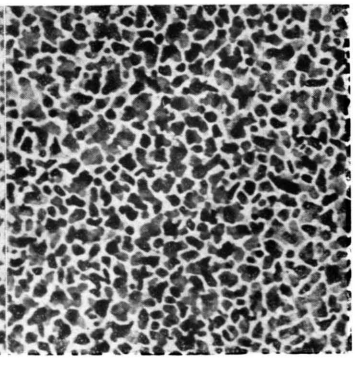


Abb. 13. As, kristallin, umgewandelte Aufdampfschicht.

flexions- und Durchstrahlungsseite ein verschiedenes Aussehen, so daß Unterschiede[13] im inneren Aufbau der Schicht erkennbar werden.

III. Auswertung der Aufnahmen

1. Exzentrizitäts-Korrektion

An der experimentellen Streukurve sind verschiedene Korrektionen anzubringen. Da die Korrektionen rechnerisch als Funktion des Streuwinkels 2ϑ erhalten werden, ist zunächst der Zusammenhang zwischen dem Nullpunktsabstand s einer Interferenz auf dem Film und dem Winkel 2ϑ zu ermitteln. Die Proportionalität zwischen dem Abstand s und dem Streuwinkel 2ϑ ist nur bei genauer Zentrierung des Präparates erfüllt, was aber bei plattenförmigen Präparaten nur schwer zu erreichen ist. Die Exzentrizität des Präparates wurde, wie die folgenden Ausführungen zeigen, aus der Ringlage der amorphen Interferenzen errechnet, deren genaue Lage man zuvor aus Eichaufnahmen mit Gold bestimmt hatte.

a) Bei gegebenem Nullpunkt. In Abb. 5 bezeichnet $MP = \varepsilon$ die Exzentrizität des Präparates. Nach dem Sinussatz ist:

$$\varepsilon = \frac{\sin(2\vartheta_R - 2\vartheta'_R)}{\sin 2\vartheta_R} A$$

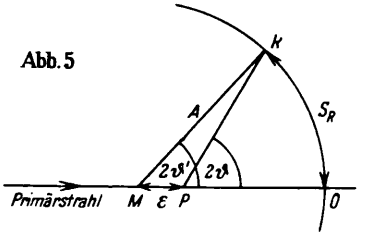
mit 2ϑ bzw. $2\vartheta'$ als Streuwinkel bei Vorhandensein bzw. Fehlen von ε. Bei exakter Zentrierung gilt $\vartheta_R' = s_R/2A$, wobei s_R den Abstand des Interferenzringes vom Nullpunkt O (Durchstoßpunkt des Primärstrahles) und A den Kammerradius bedeutet. Bei Substitution von ϑ_R' folgt für die Exzentrizität

$$\varepsilon = A \frac{\sin\left(2\vartheta_R - \frac{s_R}{A}\right)}{\sin 2\vartheta_R}.$$

Diese Beziehung gilt nur bei bekannter Lage des Nullpunktes O.

Bei den dünnen, strahlendurchlässigen Plattenpräparaten ist die Größe der Absorption im Gegensatz zum zylindrischen Präparat für Punkte, die symmetrisch zum Durchstoßpunkt O des Primärstrahls liegen, im allgemeinen verschieden. Hierdurch erfolgt, insbesondere in der Nähe von Schattengrenzen, eine unterschiedliche Verschiebung der Maxima. Die Bestimmung des Nullpunktes O durch bloßes Halbieren der Strecke zwischen den entsprechenden Maxima bzw. Minima beiderseits des Nullpunktes O ist daher nur dann erlaubt, wenn die Absorption für die Umgebung der betrachteten Punkte in erster Näherung konstant ist oder aber dieselbe Änderung erfährt. Im anderen Falle, ebenso auch bei den völlig undurchlässigen Präparaten, ist wie folgt vorzugehen.

b) Bei fehlendem Nullpunkt. Die Bestimmung der Präparatexzentrizität ist in diesem Fall nur möglich, wenn die genaue Lage von mindestens



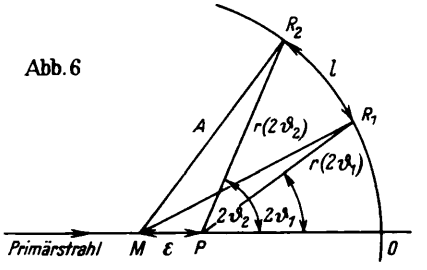


Abb. 5. Präparatexzentrizität ε bei gegebenem Nullpunkt.
Abb. 6. Präparatexzentrizität ε bei fehlendem Nullpunkt.

zwei Punkten der Streukurve, festgelegt durch eine Eichaufnahme, bekannt ist. Für den Abstand r einer unter dem Winkel 2ϑ auf dem Film auftretenden Interferenz vom Streuzentrum P, das um die Strecke ε gegen den Kammermittelpunkt M versetzt sei, gilt nach Abb. 6

$$r(2\vartheta) = -\varepsilon \cos 2\vartheta + \sqrt{A^2 - \varepsilon^2 \sin^2 2\vartheta},$$

dabei ist ε positiv in Richtung des Primärstrahls zu rechnen. Ist $\varepsilon \ll A$, so erhält man für den Abstand l zweier unter den Streuwinkeln $2\vartheta_1$ und $2\vartheta_2$ auftretenden Interferenzen

$$l \approx \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} r(2\vartheta)\, \mathrm{d}2\vartheta$$

$$= \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} \left(-\varepsilon \cos 2\vartheta + \sqrt{A^2 - \varepsilon^2 \sin^2 2\vartheta}\right) \mathrm{d}2\vartheta.$$

[13] Mitunter, vor allem bei amorphem Sb, waren die Streubilder der Reflexionsseite infolge beginnender Oberflächenkristallisation verschieden von denen der Durchstrahlungsseite.

Entwickelt man die Wurzel in eine binomische Reihe, so wird

$$l \approx A \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} \left[-\frac{\varepsilon}{A}\cos 2\vartheta + 1 - \left(\frac{\varepsilon}{A}\right)^2 \frac{\sin^2 2\vartheta}{2} - \left(\frac{\varepsilon}{A}\right)^4 \frac{\sin^4 2\vartheta}{8} - \cdots \right] \mathrm{d}2\vartheta .$$

Da die Exzentrizität ε als klein gegen den Kammerradius A angenommen ist, können die in (ε/A) quadratischen Glieder und erst recht die höheren Potenzen von (ε/A) vernachlässigt werden. Damit ergibt sich für den Abstand der betrachteten Interferenzen

$$l \approx -\varepsilon(\sin 2\vartheta_2 - \sin 2\vartheta_1) + A(2\vartheta_2 - 2\vartheta_1)$$

und für die Exzentrizität

$$\varepsilon \approx \frac{A(2\vartheta_2 - 2\vartheta_1) - l}{\sin 2\vartheta_2 - \sin 2\vartheta_1} .$$

Mit ε folgt aus Abb. 6

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{r \sin s/r}{r \cos s/r - \varepsilon}$$

oder

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\sin\frac{1}{2}\operatorname{arc\,tg}\frac{r\sin s/r}{r\cos s/r - \varepsilon} .$$

Damit ist die gesuchte Beziehung $\sin\vartheta/\lambda = f(s)$ gefunden, die man zur Korrektion der Streukurve braucht.

Der Fall 2 läßt sich auf 1 zurückführen, wenn es gelingt, den Durchstoßpunkt O noch nachträglich festzulegen. Der Ausdruck I_R/I_D (vgl. unten) ist eine mit 2ϑ monoton ansteigende Funktion; hierbei ist mit I_R bzw. I_D die Streuintensität der Reflexions- bzw. Durchstrahlungsseite für eine bestimmte Richtung 2ϑ bezeichnet. Trägt man I_R und I_D als Funktion des Abstandes s von einem zunächst willkürlich gewählten Punkt auf, so müssen auch die experimentell bestimmten I_R/I_D-Werte monoton mit s bzw. 2ϑ anwachsen, wenn der angenommene Bezugspunkt mit dem Nullpunkt identisch ist. Wurden durch die Wahl des Bezugspunktes den entsprechenden Kurvenpunkten der Reflexions- und Durchstrahlungsseite verschiedene $\sin\vartheta/\lambda$-Werte zugeordnet, dann treten im Kurvenverlaufe von I_R/I_D Oszillationen auf. In solchem Falle sind die Streukurven der Reflexions- und Durchstrahlungsseite zu verschieben, bis diese Oszillationen verschwinden, d. h. bis der gewählte Bezugspunkt mit dem tatsächlichen Nullpunkt O identisch ist. Daneben bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, den Einstellwinkel α auch für Aufnahmen festzulegen, bei denen sich α nicht aus dem Schattenbild bestimmen läßt. Hier liefert der Schnittpunkt der I_R/I_D-Kurve mit der Abszissenachse den gesuchten Einstrahlwinkel $\alpha = 2\vartheta$.

2. Polarisationskorrektion

Diese Korrektion berücksichtigt die bei der Monochromatisierung der Strahlung am Kristall entstehende Polarisation des Primärstrahles. Sie ist nach van der Grinten[14] gegeben durch

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\varphi \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\varphi} ,$$

wo φ den Glanzwinkel der reflektierenden Netzebene bedeutet.

3. Absorptionskorrektion

Durch die Absorptionskorrektion wird die im Präparat auftretende Schwächung der Strahlung eliminiert. Sie ist eine Funktion des Einstellwinkels α, der Richtung der Streustrahlung 2ϑ und der Größe μD des Präparates. Man erhält nach Richter und Fürst[2] als Korrektionsfaktoren für die

Reflexionsseite Q_R

$$= \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\vartheta - \alpha)} \left\{ 1 - e^{-\mu D\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\vartheta - \alpha)}\right)} \right\},$$

Durchstrahlungsseite Q_D

$$= \frac{\sin(2\vartheta + \alpha)}{\sin(2\vartheta + \alpha) - \sin\alpha} \left\{ e^{-\frac{\mu D}{\sin(2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin\alpha}} \right\}.$$

Die Berechnung der Absorptionskorrektionen setzt die Kenntnis des Einstellwinkels α und der Größe μD voraus. Wie schon oben erwähnt, kann der Einstrahlwinkel α in erster Näherung unmittelbar der Aufnahme selbst entnommen werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus dem experimentell erhaltenen Intensitätsverhältnis I_R/I_D die Größe μD der untersuchten Schicht zu berechnen. Aus $c I_0 = I_R/Q_R = I_D/Q_D$, wo $c = c(2\vartheta)$ den Bruchteil der in Richtung 2ϑ gestreuten Strahlung bedeutet, folgt

$$\frac{I_R}{I_D} = \frac{Q_R}{Q_D} = \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)\left\{\sin(2\vartheta + \alpha) - \sin\alpha\right\}\left\{1 - e^{-\mu D\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\vartheta - \alpha)}\right)}\right\}}{\sin(2\vartheta + \alpha)\left\{\sin(2\vartheta - \alpha) + \sin\alpha\right\}\left\{e^{-\frac{\mu D}{\sin(2\vartheta + \alpha)}} - e^{-\frac{\mu D}{\sin\alpha}}\right\}} .$$

[14] W. van der Grinten, Physik. Z. 34, 609 [1933].

$\sin\vartheta/\lambda$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Compton	0	6	11	16	20	22	24	26
Heisenberg-Bewilogua	0	5,8	9,5	12,2	14,7	16,1	18,1	19,6
Breit-Dirac-Faktor	1,00	0,998	0,992	0,981	0,965	0,947	0,924	—

Tab. 1. Inkohärente Streuintensität von As.

Die Bestimmung der Größe μD und des genaueren Wertes von α kann mit Hilfe der experimentell gefundenen (I_R/I_D)-Werte durch sukzessive Näherung durchgeführt werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß die der Aufnahme tatsächlich zugrunde liegenden Werte von α und μD ohne weitere Messungen bestimmt werden können.

4. Korrektion auf inkohärente Strahlung

Hierzu berechnet man nach Heisenberg[15] und Bewilogua[16] die inkohärente Strahlung I_{ink}, welche die Atomanordnung des zu untersuchenden Stoffes im Beugungsdiagramm nicht abbildet. Die Werte I_{ink} von As sind in Tab. 1 in absoluten Einheiten des Atomformfaktors F^2 für verschiedene $\sin\vartheta/\lambda$ angegeben, ebenso auch die Werte des Breit-Dirac-Faktors[17] für Cu-K_α-Strahlung, der die relativistische Korrektion der Compton-Streuung darstellt. Die Berücksichtigung dieser Korrektionen erfolgt im Zuge des Überganges zur absoluten Intensitätsskala.

5. Übergang zu absoluten Intensitäten

Die bisher in willkürlichen Einheiten gemessenen Intensitäten sind zur Durchführung der Fourier-Analyse in den absoluten Einheiten von F^2 auszudrücken. Hierzu addiert man die berechnete inkohärente Streuintensität zu der kohärenten Atomstreuung F^2 und gleicht die korrigierte experimentelle Streukurve I_{korr} der abgeänderten Atomformfaktorkurve $F^2 + I_{\text{ink}}$ an. Notwendige Bedingung für eine solche Angleichung ist, daß die in den gesamten Raum ausgestrahlte Intensität von N freien Atomen $N\int_0^\pi (F^2 + I_{\text{ink}}) \sin\vartheta \, d\vartheta$ gleich der Streuintensität von N Atomen mit bestimmten Phasenbeziehungen zueinander sein muß. Bezeichnet man den Normierungsfaktor mit c, so muß mit Berckhemer[4] gelten

$$\int_0^\pi (F^2(\vartheta) + I_{\text{ink}}) \sin\vartheta \, d\vartheta = c \int_0^\pi I(\vartheta)_{\text{korr}} \sin\vartheta \, d\vartheta .$$

Die Intensitätswerte sind im Falle der Angleichung mit dem konstanten Faktor

$$c = \frac{\int_0^\pi (F^2 + I_{\text{ink}}) \sin\vartheta \, d\vartheta}{\int_0^\pi I_{\text{korr}} \sin\vartheta \, d\vartheta}$$

zu multiplizieren, d. h. es ist $c I_{\text{korr}} = I'_{\text{abs}}$. Den Normierungsfaktor c gewinnt man durch graphische Auswertung der beiden Integrale. Da sowohl I_{korr} als auch F^2 und I_{ink} als Funktionen von $\sin\vartheta/\lambda$ gegeben sind, ist es für die Auswertung zweckmäßig, die Größe $\sin\vartheta/\lambda$ als Integrationsvariable einzuführen. Man erhält dann für den Normierungsfaktor

$$c = \frac{\int_0^{1/\lambda} (F^2 + I_{\text{ink}}) \frac{\sin\vartheta}{\lambda} \, d\,\frac{\sin\vartheta}{\lambda}}{\int_0^{1/\lambda} I_{\text{korr}} \frac{\sin\vartheta}{\lambda} \, d\,\frac{\sin\vartheta}{\lambda}} .$$

Als Kontrolle für eine solche Angleichung kann die Tatsache dienen, daß die so angeglichene Intensitätskurve I'_{abs} bei großen $\sin\vartheta/\lambda$-Werten in die $(F^2 + I_{\text{ink}})$-Kurve einmünden muß. Nach Normierung der korrigierten Streukurve I_{korr} ist der inkohärente Streuanteil in Abzug zu bringen.

Um den Einfluß der Angleichung auf das Ergebnis der Fourier-Analyse zu prüfen, wurde schon bei den ersten Untersuchungen über das amorphe As (Geiling und Richter[3]), also bei Fehlen der obigen Angleichungsmethode, die Intensitätskurve I'_{abs} absichtlich so normiert, daß sie für große $\sin\vartheta/\lambda$-Werte in einem Falle oberhalb und im anderen unterhalb der $(F^2 + I_{\text{ink}})$-Kurve verlief. Hierbei ergab sich, daß eine nicht genaue Angleichung die Atomabstände kaum, die Atomzahlen dagegen merklich beeinflußt.

Die weitere Auswertung der normierten Streukurve $I_{\text{abs}} = I'_{\text{abs}} - I_{\text{ink}}$ erfolgt nach Zernicke und

[15] W. Heisenberg, Physik. Z. **32**, 737 [1931].
[16] L. Bewilogua, Physik. Z. **32**, 740 [1931]; **33**, 688 [1932].
[17] Dieser Korrektionsfaktor ist sowohl eine Funktion von ϑ als auch von λ allein, er erweist sich also nicht als Funktion des sonst üblichen Argumentes $\sin\vartheta/\lambda$.

Prins[18], Debye und Menke[10] sowie Warren und Gingrich[19] mittels der Fundamentalgleichungen

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin sr \cdot ds$$

und

$$W(r) = \frac{\varrho(r)}{\varrho_0},$$

hierin bedeutet:

ϱ_0 = mittlere Atomzahldichte = $\frac{L \cdot \sigma \cdot 10^{-24}}{A}$

(Atomzahldichte = Zahl der Atome in der Volumeneinheit 1 Å^3, σ = Dichte, L = Loschmidtsche Zahl, A = Atomgewicht),

$\varrho(r)$ = Atomzahldichte im Abstande r vom Ausgangsatom,

$s = 4\pi \sin \vartheta/\lambda$

$i(s) = \frac{I_{abs}}{F^2} - 1.$

IV. Ergebnisse

1. Periodenwerte von amorphem Arsen

Die untersuchten As-Präparate lieferten im wesentlichen das gleiche Streubild. In allen Fällen handelt es sich um amorphes As, wie Geiling und Richter[3] eingehend gezeigt haben. Abb. 7* gibt das Streubild von gefälltem As wieder. Die Aufnahme zeigt das für Flüssigkeiten und feste amorphe Stoffe charakteristische Aussehen. Auffallend ist die endliche Schwärzung um den Nullpunkt, die für das Vorliegen sehr kleiner Teilchen spricht. Diese kontinuierliche Schwärzung trat nur beim chemisch gefällten As auf und vor allem dann, wenn bei tiefer Temperatur gefällt wurde. Weiter ist das Auftreten einer Interferenz bei kleinen Streuwinkeln mit stark wechselnder Lage (vgl. Tab. 2) überraschend. Diese innerste Interferenz, im folgenden als Vormaximum bezeichnet, wurde bei allen As-Präparaten beobachtet.

In Abb. 8 ist die korrigierte Intensitätskurve von gefälltem As mit angeglichener Atomformfaktorkurve wiedergegeben. In allen Fällen erhielt man für Präparate gleicher Herstellungsart dieselbe Kurve. Die Aufnahmen der chemisch gefällten Präparate, die aus Lösungen verschiedener Konzentration bei totaler und partieller Reduktion und verschiedenen Fällungstemperaturen erhalten wurden, stimmten ebenfalls weitgehend miteinander überein. Weder eine Änderung der Lage der Maxima noch eine wesentliche Änderung der Intensitätsverhältnisse der Streukurven konnte beobachtet werden. Das sublimierte As zeigt dagegen eine hiervon etwas abweichende Intensitätsverteilung.

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß es zur Bestimmung der Atomverteilung nicht von Vorteil ist, die sonst übliche Methode der Mittelwertsbildung auf die korrigierten Streukurven anzuwenden. Mitunter zeigten nämlich die Streukurven besonders für große $\sin\vartheta/\lambda$ zunächst unwesentlich erscheinende Abweichungen im Intensitätsverlauf. Die Fourier-Analyse dieser Streukurven ergab dagegen zum Teil erhebliche Unterschiede im Aussehen der zugehörigen $W(r)$-Kurven. Diese Feinheiten der Atomanordnung, im

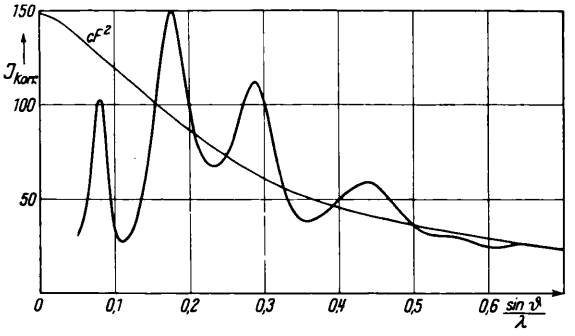


Abb. 8. Korrigierte Intensitätskurve von gefälltem As mit angeglichener Atomformfaktorkurve ($SnCl_2$ = Fällung).

Aufbau der amorphen Phase, gehen bei der Mittelwertsbildung verloren.

In Tab. 2 sind die d-Werte für die beobachteten Interferenzen der untersuchten As-Präparate zusammengestellt. Weiter sind die entsprechenden Werte von Geiling und Richter[3] sowie Richter[20] angegeben. Diese Zusammenstellung zeigt, daß bei den neuen Messungen das sublimierte As in der Lage des ersten Maximums, ganz besonders aber in der des Vormaximums, von den bei gefälltem As erhaltenen Werten abweicht.

Bei einem Vergleich mit den entsprechenden Werten von Geiling und Richter[3] besteht für das mit $SnCl_2$ gefällte As keine Übereinstimmung. In beiden Arbeiten werden im Fall des sublimierten As stets die kleinsten Periodenwerte erhalten. Während bei Geiling und Richter[3] alle drei Streukurven deutliche Unterschiede aufweisen, zeigen die erneuten Versuche im Fall der beiden chemisch gefällten Präparate volle Übereinstimmung, und zwar sowohl im Hinblick auf die Lage als auch auf die Intensität der

* Abb. 7, s. Tafel S. 724b.

[18] F. Zernike u. J. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927].

[19] B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev **46**, 368 [1934].

[20] H. Richter, Physik. Z. **44**, 416 [1943].

Herstellungsart	Präp.-Nr.	d_0	d_1	d_2	d_3
As sublimiert, Schichtträger auf Zimmertemperatur	I	5,40	2,74	1,74	1,13
	II	5,44	2,73	1,72	1,12
	III	5,37	2,75	1,72	1,12
	IV	5,44	2,74	1,73	1,14
As sublimiert, Schichtträger auf der Temperatur der flüssigen Luft	V	5,05	2,74	1,73	1,13
	VI	5,00	2,73	1,72	1,12
	VII	5,10	2,74	1,73	1,12
As gefällt mit H_3PO_2 bei Zimmertemp.	VIII	6,20	2,86	1,74	1,14
As gefällt mit $SnCl_2$ bei Zimmertemp.	IX	6,25	2,86	1,74	1,14
As gefällt mit H_3PO_2 bei $-15°$ C	X	5,96	2,82	1,73	1,13
As gefällt mit $SnCl_2$ bei $-40°$ C	XI	6,10	2,80	1,74	1,15
Geiling und Richter					
As sublimiert	XII	5,20	2,72	1,71	1,10
As gefällt mit $SnCl_2$	XIII	5,80	2,98	1,83	1,18
As gefällt mit NaH_2PO_2	XIV	5,80	2,83	1,73	1,14
As sublimiert (Elektronenbeugung nach Richter)	XV	5,13 6,15	2,76	1,74	1,13

Tab. 2. Periodenwerte von amorphem As.

Interferenzen. Die hiervon verschiedenen Ergebnisse des sublimierten As hängen offensichtlich mit der Herstellungsart dieser Schichten, also mit der Kondensation aus der Dampfphase, zusammen.

2. Atomabstände und Atomzahlen von amorphem Arsen

Die aus der korrigierten Intensitätskurve durch Fourier-Analyse gewonnene radiale Dichteverteilung ist in Abb. 9 für die amorphe Aufdampfschicht des Präparates I wiedergegeben; sie zeigt die für nichtkristalline Stoffe charakteristische Nahordnung der Atome. Hinsichtlich der Analyse der Streukurve sei bemerkt, daß hier die Beachtung einiger praktischer Hinweise sehr von Vorteil ist. So wurden z. B. von der zu analysierenden $si(s)$-Kurve Schablonen hergestellt. Hierdurch wird die statistische Streuung der Punktlagen praktisch ausgeschaltet, so daß sich auch gewisse Feinheiten im Verlaufe der $W(r)$-Kurve abzeichnen können. Weiter wurde u. a. die Punktfolge äußerst dicht gewählt, ganz besonders an den kritischen Stellen. Im allgemeinen wurden mehr als 130 Punkte von jeder $W(r)$-Kurve durch die Fourier-Analyse festgelegt.

In Tab. 3 sind die der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve entnommenen Atomabstände r_ν (einschließlich der Kopplungsperioden), die Atomzahlen n_ν und die Kantenwinkel φ für das kristalline und amorphe As zusammengestellt sowie einige Angaben über die Präparatherstellung gemacht. In dieser Tabelle sind für jedes Präparat zwei Zeilen bestimmt. Die obere Zeile enthält die beobachteten Atomabstände innerhalb der Einzelkette und die untere die eventuell auftretenden Perioden der Ketten- und Schichtkopplung. Da im sublimierten und gefällten (amorphen) As die 2. Koordination des Gitters fehlt, wird eine unterschiedliche Bezeichnungsweise für r_ν und n_ν bezüglich beider Zustände notwendig. So beziehen sich mit einem Stern versehene Größen r_ν^* und n_ν^* auf das Gitter. Tab. 3 zeigt, daß der Abstandswert r_1 und die Atomzahl n_1 im Gitter, in der amorphen Phase und im Molekül des As-Dampfes (Maxwell und Mitarbeiter[21]) näherungsweise dieselben sind. Die 2. Koordination des Gitters mit $r_2^* = 3{,}15$ Å tritt dagegen im amorphen As nicht auf. Der Abstandswert $r_3^* = 3{,}77$ Å ist bei allen As-Präparaten als bevorzugter Atomabstand wiederum vorhanden. Weiter geht aus Tab. 3 hervor, daß die Werte von r_1 und r_2 zum Teil erheblich kleiner als im Gitter sind. Die beobachteten Abstandswerte r_1 bis r_4 für das sublimierte[22] und gefällte As stimmen unter sich recht gut überein, was vielleicht auf einen unterschiedlichen Aufbau der beiden As-Präparate hindeutet.

Für das amorphe As erhält man in Übereinstimmung mit dem Gitter in der 1. Koordination 3 Atome; dabei ergab sich für das sublimierte As ein etwas größerer und für das gefällte ein zum Teil etwas kleinerer Zahlenwert. In der 2. Koordination findet man etwa 9 Atome, und zwar sowohl beim sublimierten als auch beim gefällten As.

Streng genommen ist die exakte Bestimmung der Atomzahlen nur für die 1. Koordination möglich, da schon die 2. und ganz besonders die höheren Koordinationen stark ineinandergreifen, so daß eine Aufteilung in einzelne Atomgruppen nur schwer durchzuführen ist. Um eine schärfere Trennung der einzelnen Atomgruppen zu erreichen, ist es von Vorteil, die Aufdampfschichten bei tiefer Temperatur herzustellen und sie anschließend zu untersuchen; ähnlich wirkt bei der Fourier-Analyse auch die Ausdehnung des Integrationsbereiches nach großen s-Werten. Während die höheren Koordinationen, also die großen Abstandswerte, bereits durch die Interferenzen

[21] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks u. V. M. Mosley, J. chem. Physics **3**, 699 [1935].

[22] Hier sind immer Schichten von etwa gleicher Dicke miteinander zu vergleichen.

Kristallines Arsen	1. Koord.		2. Koord.		3. Koord.		4. Koord.		5. Koord.		6. Koord.		Kantenwinkel φ
	r_1^* [Å]	n_1^*	r_2^* [Å]	n_2^*	r_3^* [Å]	n_3^*	r_4^* [Å]	n_4^*	r_5^* [Å]	n_5^*	r_6^* [Å]	n_6^*	
	2,51	3	3,15	3	3,77	6	4,14	6	4,52	3	4,78	1	97° 20′

Amorphes Arsen	Beobachtete Atomabstände und Atomzahlen								Berechnete Atomabstände und Kantenwinkel		
	Präp.-Nr.	1. Koord.		2. Koord.		3. Koord.		4. Koord.	2. Koord.	3. Koord.	Kantenwinkel
		r_1 [Å]	n_1	r_2 [Å]	n_2	r_3 [Å]	n_3	r_4 [Å]	r_2 [Å]	r_3 [Å]	φ°
As sublimiert, Schichtträger auf Zimmertemperatur	I	2,50	3,1	3,71	9,0			5,77	3,68		95°
	II	2,46	3,2	3,62	9,3	4,62	3,5	5,69	3,64		95° 30′
	III	2,46	3,0	3,67	9,1	4,60	3,6	5,71	3,64		95° 30′
	IV	2,49	3,2	3,75	10,5	4,75	4,3	5,76	3,67		94° 50′
As sublimiert bei Fehlen(*) und Gegenwart von Öldämpfen, Schichtträger auf der Temperatur der flüssigen Luft	V(*)	2,50	3,2	3,68	9,1	4,49	3,2	5,78	3,68		94° 40′
	VI	2,50	3,2	3,66	9,2	4,48	3,1	5,75	3,66		94°
	VII	2,48	3,4	3,70	10,2	4,75	3,2	5,71	3,64		94° 40′
As gefällt mit H_3PO_2 bei Zimmertemperatur	VIII	2,45	2,8	3,77	8,7	4,83	3,5	5,74	3,68		97° 20′
As gefällt mit $SnCl_2$ bei Zimmertemperatur	IX	2,45	2,8	3,79	8,6	4,36 4,90	3,6	5,72	3,66	4,40	96° 40′
As gefällt mit H_3PO_2 bei —15° C	X	2,45	3,0	3,75	8,7	4,55 u. 4,86	3,5	5,76	3,69		97° 50′
As gefällt mit $SnCl_2$ bei —40° C	XI	2,46	3,0	3,80	9,1	4,37 4,95	5,1	5,70	3,65	4,37	96°
As sublimiert nach Geiling u. Richter[3]	XII	2,45	3,2	3,61	9,1	4,60	3,8	5,65	3,61		95°
As_4-Molekül der Dampfphase nach Maxwell[21]	XIII	2,44	3								

Tab. 3. Atomabstände, Atomzahlen und Tetraederwinkel in kristallinem und amorphem As nach der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve. Obere Zeile = Atomabstände innerhalb der Kette. Untere Zeile = Atomabstände von Kette zu Kette bzw. von Schicht zu Schicht (Kopplungsabstände).

bei kleinen $\sin\vartheta/\lambda$ richtig erfaßt werden, erfordern die niedrigen Koordinationen die Ausdehnung des Streubildes zu möglichst hohen Werten von $\sin\vartheta/\lambda$.

Die Maxima der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve (Massenverteilungskurve) sind identisch mit den Stellen größter Massenbelegung; sie bestimmen die Lage der Atome und damit den Atomabstand. Die höheren Maxima sind in der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve weniger deutlich ausgeprägt, so daß hier die Bestimmung des Atomabstandes unmöglich ist. In solchem Falle geht man zur zugehörigen Dichteverteilungskurve über, bezogen auf die Dichte bei gleichmäßiger Massenverteilung; sie gibt die Häufigkeit der Atomlagen für verschiedene Abstandswerte r vom betrachteten Zentralatom an (vgl. Abb. 10). Diese sog. $W(r)$-Kurve (Kurve für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome) läßt die Lage der Häufigkeitsmaxima auch für große r-Werte deutlich erkennen; sie ist daher zur Diskussion der bevorzugten Atomabstände geeigneter als die $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß beim Übergang zur $W(r)$-Kurve (Division der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve mit $4\pi r^2 \varrho_0$) die Maxima nach kleinen r-Werten hin verschoben werden. Die aus der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve abgelesenen (bevorzugten) r-Werte sind daher allein

geignet für einen unmittelbaren Vergleich mit den entsprechenden Abstandsgrößen des Gitters.

In den Abb. 11* bis 13 sind einige elektronenmikroskopische Aufnahmen von sublimiertem und gefälltem As wiedergegeben. In Abb. 11 handelt es sich um eine Aufnahme von gefälltem As. Die Durchstrahlung ganzer Bezirke, insbesondere die feingegliederte Struktur ihrer Randzonen deutet das Vorliegen sehr kleiner Teilchen an. Im Gegensatz hierzu zeigen die Kügelchen des sublimierten As in Abb. 12 keinerlei Struktur, d. h. hier sind die einzelnen Teilchen erheblich größer. Die zugehörige Aufnahme von umgewandeltem As (amorph → kristallin, $T_U = 285°$ C, vgl. Abb. 13) läßt in den großen, kantigen Kristalliten die Kristallbildung zweifelsfrei erkennen.

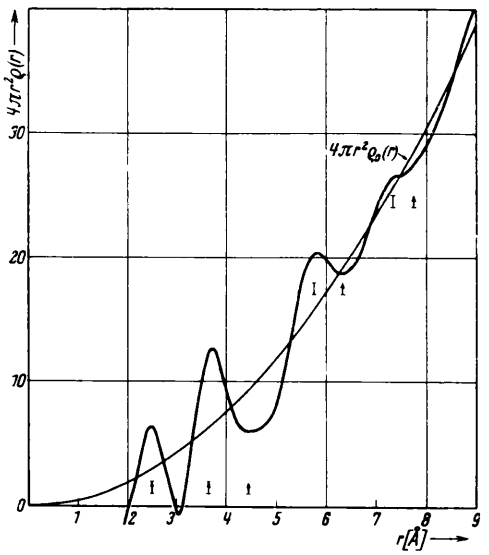


Abb. 9. Radiale Dichteverteilung in sublimiertem As (Präp. I: sehr dünne, mattschwarze Aufdampfschicht, $D \approx 10^{-5}$ cm).

V. Modellmäßige Deutung der Struktur des amorphen Arsens

Die Untersuchungen von Zachariasen[23] sowie Warren, Krutter und Morningstar[24] an Gläsern (B_2O_3 und SiO_2) und neuerdings von Fürst, Glocker und Richter[1] sowie König[25] an Ge haben dazu geführt, gewisse Bausteine des Gitters auch als Baueinheiten für den amorphen Körper anzunehmen. Im folgenden soll versucht werden, an Hand der neuen Ergebnisse den Aufbau des amorphen As durch die Existenz einer solchen Baueinheit des Gitters zu erklären.

1. Baustein oder Baugruppe[26] des Arsen-Gitters als Bauelement des amorphen Zustandes

Die Kurve der Atomverteilung für eine sehr dünne mattschwarze Aufdampfschicht von As zeigt deutlich ausgeprägte Maxima bis zu großen Abstandswerten (vgl. $W(r)$-Kurve des Präparates I in Abb. 10). Von den Atomen werden also bestimmte Abstände bevorzugt eingenommen. Weiter ersieht man aus Tab. 3, daß die Abszisse des ersten und zweiten Maximums praktisch übereinstimmt mit dem Atomabstand in der 1. und 3. Koordination des As-Gitters, also mit der Länge der Seiten- und Basisflächenkante des Bauelementes des Gitters, eines einfachen gleichschenkligen Tetraeders (Kantenwinkel = 97° 20′). Es kehren also die Abmessungen des Bauelementes des As-Gitters im amorphen Zustand wieder, d. h. der Gitterbaustein ist im amorphen As erhalten geblieben. Die Kantenlänge der Gitterzelle $a_{Rh} = 4{,}14$ Å zeichnet sich dagegen in der $W(r)$-Kurve der Abb. 10 nicht ab, d. h. im amorphen As ist nicht mehr die Elementarzelle des As-Gitters vorhanden. Die normale Raumgitterstruktur von As ist also verlorengegangen. Ebenso tritt die 2. Koordination des Gitters $r_2^* = 3{,}15$ Å in

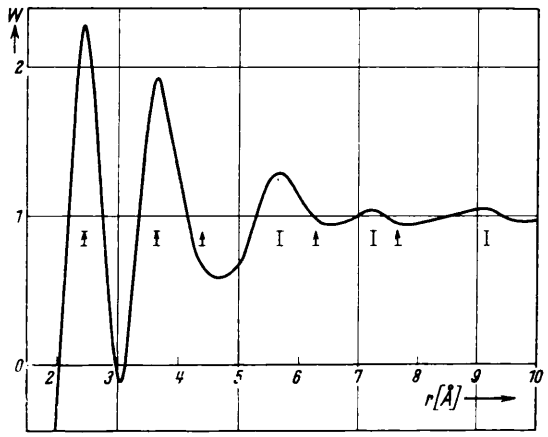


Abb. 10. Atomverteilung in sublimiertem As (Präp. I: sehr dünne, mattschwarze Aufdampfschicht, $D \approx 10^{-5}$ cm).

* Abb. 11—13, s. Tafel S. 724b.

[23] W. H. Zachariasen, J. chem. Physics **3**, 158 [1935]; J. Amer. ceram. Soc. **54**, 3841 [1932].

[24] B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. ceram. Soc. **19**, 202 [1936].

[25] H. König, Optik **3**, 201 [1948].

[26] Mit Baustein oder Bauelement ist der Gitterbaustein (As_4-Tetraeder) und mit Baugruppe eine gesetzmäßige Verkettung von Gitterbausteinen bezeichnet.

der $W(r)$-Kurve nicht in Erscheinung; im Gegenteil, dieser Abstandswert fällt in das ausgeprägte Minimum zwischen dem ersten und zweiten Maximum, d. h. hier besteht keine Möglichkeit, Atome anzutreffen. Um das Auftreten der übrigen bevorzugten Atomabstände zu verstehen, ist es notwendig, den Aufbau des As-Gitters kurz zu betrachten.

Dieses Gitter kann man in einzelne Schichten senkrecht zur Raumdiagonale der rhomboedrischen Elementarzelle zerlegen (vgl. Abb. 14); man kann es wie das Graphit-Gitter als Schichtengitter auffassen. Jedes Atom einer Schicht hat 3 nächste Nachbarn (1. Koordination), und zwar in der gleichen Schicht, der es selbst angehört. Die 3 Atome der 2. Koordination liegen in

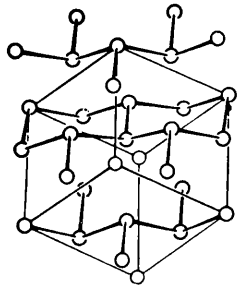


Abb. 14. Schichtstruktur von As. Aus „Röntgenanalyse von Krystallen" von J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer u. Mac Gillavry (J. Springer, Berlin 1940).

der benachbarten Schicht und die 6 Atome der 3. Koordination wieder in der Ausgangsschicht. Diese innerlich stark gebundenen Schichten folgen im Gitter mit schwachen Bindungskräften aufeinander. Da im amorphen As die 2. Koordination des Gitters fehlt, muß hier die Bindung von Schicht zu Schicht offenbar verlorengegangen sein. Die Schichten des As-Gitters kann man wiederum in einzelne räumliche Ketten zerlegen, wenn man deren Bindungen längs der dunklen Stege in Abb. 15 löst, die von der eingezeichneten Geraden geschnitten werden. In Abb. 16 ist eine solche As-Kette dargestellt. Diese Kette kann man sich ihrerseits durch eine gesetzmäßige Verknüpfung des Bausteines des As-Gitters aufgebaut denken. Die Verknüpfung der Elementar-Tetraeder geht unmittelbar aus Abb. 16 hervor. Danach hat jedes Tetraeder mit seinen benachbarten jeweils eine Kante, einen Schenkel, gemeinsam. Bei kontinuierlich fortschreitender geradliniger Verknüpfung der Tetraeder erhält man in der 1. Koordination, also im Abstand der Tetraederkante, genau wie im Gitter 3 Atome und in der 2. Koordination 4 Atome im Abstande der Basisflächenkante des Tetraeders (3. Koordination des As-Gitters!). Im folgenden seien die mit geraden Zahlen gekennzeichneten Atome, die sich gegenseitig binden, deren Valenzen also *abgesättigt* sind, als die „Innenatome" der Kette bezeichnet und die ungeradzahlig benannten Atome sinngemäß als „Außenatome" oder besser als „Randatome".

Läge in den dünnen, mattschwarzen Aufdampfschichten von As eine räumliche Anordnung solcher regellos miteinander verknüpfter Ketten vor, dann müßte die $W(r)$-Kurve der Abb. 10 sämtliche Atom-

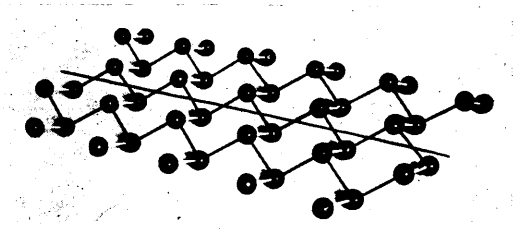


Abb. 15. Schichtebene des As-Gitters.

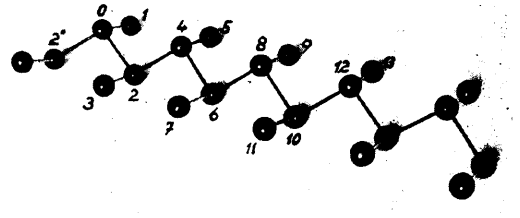


Abb. 16. Tetraederkette des As-Gitters.

abstände innerhalb der Kette liefern, d. h. alle Abstände zu den Innen- und zu den Randatomen, da in dieser Kettenanordnung andere Perioden nicht vorkommen. Zur Kettenbildung verknüpft man die Tetraeder zunächst mit den festen Abmessungen r_1 und r_2, wie in Abb. 16 geschehen. Dabei hat man bei jedem angeschlossenen Tetraeder noch die statistische Streuung der Atomlagen zu berücksichtigen, wie sie durch die Schwankungen der Abmessungen des Elementartetraeders, die Temperaturbewegung der Atome und nicht zuletzt durch eine partielle Drehung der miteinander verknüpften Tetraeder gegeben ist. Hierdurch werden die Entfernungen vom betrachteten Zentralatom des Ausgangstetraeders zu den Atomen benachbarter oder entfernt gelegener Tetraeder trotz streng gesetzmäßiger Verkettung immer undefinierter, da mit jedem neu angeschlossenen Tetraeder dieselbe Ungenauigkeit in seinen Abmessungen zu der bereits vorhandenen hinzutritt. Diese Ungenauigkeit der möglichen Abstandswerte muß zu einer Verflachung

Atomabstände	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
Beobachtet, Präparat I, Kettenstruktur	2,43	3,63		5,67		7,25		9,15
Berechnet für Präparat I nach dem Kettenmodell	2,43	3,63	4,37	5,68	6,28	7,26	7,66	9,21
Berechnet für die Kette bzw. Schicht des As-Gitters	2,51	3,77	4,52	5,89	6,52	7,54	7,95	9,57
Beobachtet, Präparat IX, Schichtstruktur	2,40	3,63	4,35	5,64	6,40	7,14	7,85	9,25
Berechnet für Präparat IX nach dem Ketten- bzw. Schichtmodell	2,40	3,63	4,35	5,65	6,28	7,26	7,63	9,20

Tab. 4. Beobachtete und berechnete Atomabstände in der Kette bzw. Schicht bei As.

der Maxima in der $W(r)$-Kurve mit wachsendem r führen, ohne daß dabei die Lage der Häufigkeitsmaxima merklich beeinflußt[27] wird. Im vorliegenden Kettenmodell wird also die Bevorzugung gewisser Abstandswerte durch die gesetzmäßige Verkettung eines zunächst fest vorgegebenen Tetraeders und die Unschärfe der möglichen Atomabstände mit wachsendem r durch die statistische Streuung der Atomlagen erreicht. Bei Verwendung der wahrscheinlichsten r_1- und r_2-Werte der Abb. 10, also diskreter Abstandswerte für alle Tetraeder, und bei streng gesetzmäßiger Verkettung müssen die berechneten Atomabstände in der einzelnen Kette der Abb. 16 mit den beobachteten Lagen der Häufigkeitsmaxima praktisch übereinstimmen, falls in den sehr dünnen, mattschwarzen Aufdampfschichten von As solche Ketten überhaupt vorkommen.

In den ersten drei Zeilen der Tab. 4 sind die Abszissenwerte der Häufigkeitsmaxima aus Abb. 10 und die berechneten Atomabstände für das Kettenmodell der Abb. 16 zusammengestellt, und zwar für das amorphe und kristalline As (Präp. I der Tab. 3 bzw. 6). Für die Abstandsberechnung sind die Abmessungen des Kettenbausteines als gegeben anzusehen; sie sind durch die Abszissenwerte des ersten und zweiten Maximums festgelegt. Tab. 4 zeigt, daß nur die Atomabstände für die Innenatome (ν = gerade) zu beobachten sind, und daß diese Abstandswerte mit den berechneten sehr gut übereinstimmen, und zwar bis zu den höchsten noch meßbaren Abständen. Es zeichnet sich also nur die aus den dunklen Stegen der Abb. 15 bzw. Abb. 16 gebildete Kette in der $4\pi r^2 \varrho(r)$- bzw. $W(r)$-Kurve ab. Die Abb. 9 und 10 geben diesen Sachverhalt anschaulich wieder. Hierin bezeichnen die Striche $\underline{\mid}$ die berechneten Atomabstände innerhalb der Kette und die Pfeile $\uparrow$ die Entfernungen zu den Randatomen; der Abstandsberechnung zugrunde gelegte (beobachtete) r-Werte sind durch einen Pfeil-Strich $\underset{\uparrow}{\mid}$ markiert. Man sieht, daß die Maxima der $4\pi r^2 \varrho(r)$- und der $W(r)$-Kurve mit den berechneten Abstandswerten für die Innenatome zusammenfallen und daß sich andererseits die Entfernungen zu den Randatomen keineswegs abzeichnen. Diese Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den berechneten Atomabständen innerhalb der einzelnen Kette spricht für das Vorhandensein ganzer As-Ketten, also ganzer Baugruppen des Gitters im amorphen As. Wohl gemerkt, diese Ketten hat man sich nicht als „starre", sondern als „elastische" Gebilde vorzustellen; denn es sind die oben genannten statistischen Abweichungen der Atomlagen zuzulassen. Schon aus der Tatsache, daß der deutlich ausgeprägte Abstandswert r_4 bei den untersuchten As-Proben mit den berechneten recht gut übereinstimmt (vgl. Tab. 4), ist zu schließen, daß diese räumlichen As-Ketten wie im Gitter vorwiegend gerade sind. Die Elementartetraeder sind also praktisch geradlinig miteinander zu verketten. Aus Abb. 10 entnimmt man als Mindestlänge für eine solche Kette $2\,r_{\mathrm{Min.}} = 20{,}0$ Å. So ist im amorphen As nicht nur der Gitterbaustein, sondern die ganze Kette des As-Gitters erhalten geblieben.

Wenn sich die Randatome in der $W(r)$-Kurve der Abb. 10 nicht abzeichnen, so ist das dahin zu deuten, daß die As-Ketten nicht frei, d. h. unabhängig voneinander, sondern nach den Ergebnissen der Fourier-Analyse miteinander verkettet sind. Dabei werden

[27] Eine begrenzte Drehung der angeschlossenen Tetraeder bringt für die Innenatome nur geringfügige Verlagerung der Häufigkeitsmaxima mit sich (vgl. Tab. 5).

Atom-Nr.	Atomabstände in Å ohne Drehung	Atomabstände in Å bei Drehung um $\varphi = \pm 10°$	$\varphi = \pm 20°$	$\varphi = \pm 30°$
0 = Zentralatom				
1 und 2	2,51			
3 und 4	3,77			
5	4,52	4,29 → 4,74	4,04 → 4,97	3,82 → 5,17
6	5,89	5,89	5,84 → 5,89	5,76 → 5,89
7	6,52	6,18 → 6,83	5,83 → 7,13	5,47 → 7,28
8	7,54	7,49 → 7,54	7,35 → 7,54	7,11 → 7,54

Tab. 5. Änderung der Atomabstände bei Drehung um die 2,4- und 4,6-Richtung der Abb. 16 für $\varphi = \pm 10°$, $\pm 20°$ und $\pm 30°$.

offenbar die Randatome aus ihrer idealen Lage in statistisch regelloser Weise nach allen Richtungen abgebogen. Infolge dieser Unregelmäßigkeit der Atomlagen besitzen die Randatome keine ausgezeichneten Abstandswerte; sie zeichnen sich daher nicht in der $W(r)$-Kurve ab. Ihre Existenz ist jedoch durch die Atomzahl $n_1 = 3$ nachgewiesen (vgl. Tab. 3). Der Ordnungsgrad in der As-Kette ist also nach der Seite weniger groß, so daß nur die Innenatome der Kette in der $W(r)$-Kurve in Erscheinung treten.

Diese Vorstellung vom verschwindenden Einfluß der Randatome hat kürzlich durch eine von Glocker erstmals bei Ge durchgeführte Rechnung einen anderen, offensichtlich mehr realen Sinn erhalten. Überträgt man seine Überlegungen auf die As-Kette der Abb. 16, so zeigt sich, daß bei begrenzter Drehung der angeschlossenen Tetraeder um die 2,4- und 4,6-Richtung als Achse die Atome innerhalb der Kette, also die Atome 6, 8 usf., kaum eine merkliche Abstandsänderung erfahren, ganz im Gegensatz zu den Randatomen 5, 7 usf. Die hierbei auftretenden Abstandsänderungen gibt Tab. 5 für die Kette des As-Gitters wieder. Danach durchlaufen die Abstandswerte der Atome 5, 7 usf. ein ganzes Längenintervall, das in der $W(r)$-Kurve lediglich einen diffusen Untergrund liefert. Die Abstände der Innenatome zeichnen sich dagegen diskret ab, da deren Änderungen verschwindend klein sind. Eine solche Drehung hat für sie nur eine geringfügige Verschiebung der Atomlagen und eine Verringerung der Abstandswerte zur Folge.

2. Kettenstruktur der sehr dünnen, mattschwarzen Aufdampfschichten von Arsen

Beim Sublimieren von As schlagen sich die Dämpfe in molekularer Form (As_4-Tetraeder) auf der Auffangfläche nieder. Betrachten wir ein solches einzelnes As_4-Tetraeder, so schließen sich beim Aufdampfen an seine gleichberechtigten Kanten (Schenkel) neue Tetraeder an, d. h. es wachsen vom betrachteten Ausgangstetraeder gleichzeitig verschiedene As-Ketten in den Außenraum. An die Randatome dieser Ketten bauen sich durch Anlagerung neuer Tetraeder abermals weitere Ketten an. Dieser Vorgang der Kettenbildung pflanzt sich so lange fort, als es der freie, verfügbare Raum gestattet. Zwischen diesen Ketten sind offenbar Fremdgase eingelagert, ebenso sind die freien Valenzen abgebrochener Ketten zum Teil durch Fremdatome abgesättigt. In diesem räumlichen Gebilde miteinander verwachsener Ketten sind nach Abb. 10 die As-Ketten auf Längen von wenigstens 20 Å praktisch gerade, d. h. es wird hier die geradlinige Struktur der Kette vorherrschend sein. Bei einer solchen Verknüpfung der Tetraeder können sich in der $W(r)$-Kurve neben einem kürzesten Abstand der Atome von Kette zu Kette (Kettenabstand) lediglich die Atomabstände innerhalb der Kette (Eigenstruktur der Kette) abzeichnen, da andere Perioden in dieser regellosen Kettenanordnung überhaupt nicht vorkommen. So zeigt die $W(r)$-Kurve der sehr dünnen, mattschwarzen Aufdampfschichten mit $D \approx 10^{-5}$ cm (vgl. Abb. 10) einmal sehr wenige Häufigkeitsmaxima, und zudem stimmt deren Lage mit den berechneten Atomabständen innerhalb der As-Kette überein, d. h. die Individualität der Kette spiegelt sich hier in der $W(r)$-Kurve in aller Deutlichkeit wieder. Wir haben es also in den sehr dünnen, mattschwarzen Aufdampfschichten von As mit einer regellosen, räumlichen Anordnung miteinander verknüpfter weitgehend gerader Ketten zu tun.

Für eine solche Verknüpfung der As-Ketten spricht vor allem die in der 2. Koordination beobachtete Atomzahl $n_2 \approx 9$ an Stelle von $n_2 = 4$ für die Einzelkette (vgl. Präparat I der Tab. 3). Die erste Gruppe der angeschlossenen Tetraeder liefert nämlich zwei weitere Atome für die 2. Koordination; die noch fehlenden Atome erbringt die regellose Lagerung der As-Ketten. Dabei nähern sich die Atome der Ketten auf einen bestimmten (charakteristischen) Abstandswert; für ihn gilt hier $r_{\text{Min.}} \approx r_2$.

3. Stäbchenstruktur der dicken Aufdampfschichten von Arsen

Mit wachsender Dicke der Aufdampfschicht $D > 10^{-4}$ cm bricht dieses räumliche Gebilde miteinander verbundener Ketten auf, und es tritt eine Parallelorientierung der As-Ketten ein. Die dicken Aufdampf-

schichten zeigen dabei ein metallisch glänzendes Aussehen und die Stäbchenstruktur der Abb. 2. Das Vorhandensein solcher Stäbchen läßt unmittelbar auf eine Parallelorientierung der As-Ketten schließen. Wenn in diesen Aufdampfschichten eine solche Orientierung der As-Ketten vorliegt, so muß sich diese auch in der $W(r)$-Kurve abzeichnen. In diesem Falle müssen in ihr neue Perioden, Abstände der Atome von Kette zu Kette (Kopplungsperioden oder Kettenabstände), auftreten, die sich den Atomabständen innerhalb der Einzelkette überlagern. Abb. 17 zeigt die Verteilungskurve für die Atome einer solchen leicht metallisch

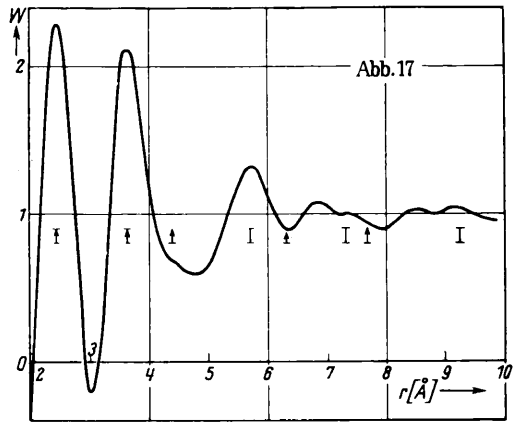


Abb. 17. Atomverteilung in sublimiertem As (Präp. V: dünne, tiefschwarze Aufdampfschicht, $D \geqq 10^{-4}$ cm).

glänzenden Aufdampfschicht, die bei der Temperatur der flüssigen Luft hergestellt wurde. Ohne Kühlung der Auffangfläche sind die höheren Maxima der Kette und der Kopplung in der $W(r)$-Kurve längst nicht so scharf ausgeprägt. Die Kettenstruktur der Abb. 10 ist hier noch weitgehend erhalten geblieben, doch sind jetzt zwei neue Häufigkeitsmaxima bei $r = 6{,}83$ Å und $r = 8{,}45$ Å zu beobachten[28]. Das Auftreten dieser Abstandswerte ist offensichtlich durch eine Parallelorientierung der As-Ketten bei wachsender gegenseitiger Bindung zu erklären. Die neuen Atomabstände entsprechen demnach bestimmten Kopplungsperioden der Atome von Kette zu Kette. Bei stärkerem Aufdampfen geht die Eigenstruktur der Kette für große r-Werte immer mehr verloren, statt dessen tritt, wie in Abb. 18 zu beobachten ist, die neue Periode der Ketten-Kopplung $r = 6{,}83$ Å um so stärker hervor. Die andere Kopplungsperiode $r = 8{,}45$ Å ist dagegen von gewissen Ketten- bzw. Kopplungsabständen überlagert (vgl. Tab. 7 b). Die scharf ausgeprägte Periode von Kette zu Kette $r = 6{,}83$ Å stellt offenbar einen von den Atomen stark bevorzugten Abstandswert dar, so daß sich diese Periode in der $W(r)$-Kurve der Abb. 18 deutlicher abhebt als die großen Atomabstände innerhalb der Kette selbst. Dieser r-Wert ist sicherlich nicht die erste Kopplungs-

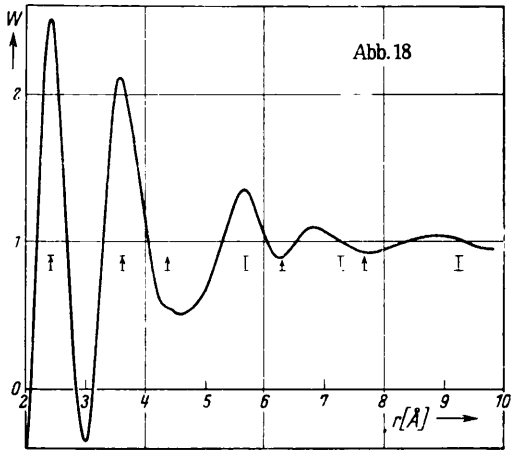


Abb. 18. Atomverteilung in sublimiertem As (Präp. III: dicke, metallisch glänzende Aufdampfschicht, $D > 10^{-3}$ cm).

periode für die As-Ketten. Kürzere Perioden dieser Art sind mit bestimmten Atomabständen der Kette identisch, bzw. sie liegen ganz in deren Nähe (vgl. Tab. 7 mit 3). Die zahlenmäßige Berechnung dieses Kettenabstandes ($r = 6{,}83$ Å) aus der Parallelorientierung der Ketten würde die Vorstellung von der Stäbchenstruktur dicker Aufdampfschichten wesentlich stützen. In den Abb. 17 und 18 bestimmt für $r < 6{,}0$ Å die Eigenstruktur der Kette und für $r > 6{,}0$ Å in Abb. 17 die Einzelkette und ihre gegenseitige Orientierung und in Abb. 18 praktisch die Orientierung der Ketten den Verlauf der $W(r)$-Kurve. Die beobachteten Atomabstände innerhalb der Einzelkette und die Perioden der Ketten- bzw. Schichtkopplung sind in Tab. 6 zusammengestellt. Sämtliche Abstandswerte sind den $W(r)$-Kurven der untersuchten As-Proben entnommen. Bei den größten der hier beobachteten r-Werte ist infolge der Überlagerung von Ketten-, Stäbchen- oder Schichtstruktur eine Identifizierung der Periodenwerte mitunter nicht möglich. Diese Tabelle enthält ferner nähere Angaben über die Präparatherstellung, die

[28] Schichten mit ausgesprochener Stäbchenstruktur zeigen besonders deutlich die neue Periode r 6,83 Å. Dieser Abstandswert zeichnet sich bereits bei Schichtdicken $D > 10^{-4}$ cm ab. In Schichten dieser Dicke liegen also Stäbchen von submikroskopischer Längsausdehnung vor. Im folgenden wird daher der Begriff „Stäbchenstruktur" auch auf solche dünne Schichten angewandt.

Amorphes Arsen (Präparatherstellung)		Präp.-Nr.	Atomabstände in [Å] r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8	Strukturmodell (Präparatstruktur)
As sublimiert, Schichtträger auf Zimmertemperatur	Viele sehr dünne Schichten ($D \approx 10^{-5}$ cm)	I	2,43	3,63		5,67		7,25		9,15	Räumliche Anordnung verknüpfter Ketten
	Sehr dicke Schicht ($D \approx 10^{-2}$ cm)	II	2,41	3,57	4,50	5,59		7,20 6,85		8,99	Feste Kopplung (Parallelorientierung) der Ketten (Stäbchenstruktur)
	Einzelne dicke Schichten ($D > 10^{-3}$ cm)	III	2,42	3,62	4,52	5,65		7,30 6,84		8,97	Stäbchenstruktur: Feste Kopplung
	Dünne Schicht auf Glas ($D < 10^{-4}$ cm)	IV	2,44	3,68	4,70	5,65		7,08		8,90	Lose Kopplung der Ketten (Stäbchenstruktur)
As sublimiert bei Fehlen(*) u. Gegenwart von Öldämpfen, Schichtträger auf der Temperatur der flüssigen Luft	Wenige dünne Schichten ($D \leqq 10^{-4}$ cm)	V(*)	2,45	3,64	4,40	5,70		7,30 6,83	8,44	9,20	Stäbchenstruktur: Feste Kopplung
	Viele dünne Schichten ($D \approx 10^{-4}$ cm)	VI	2,42	3,60	4,40	5,65		7,00	8,55	9,22	Stäbchenstruktur: Feste Kopplung
	Wenige dünne Schichten ($D \leqq 10^{-4}$ cm)	VII	2,42	3,65	4,70	5,65		7,05	8,18	8,90	Stäbchenstruktur: Lose Kopplung
As gefällt mit H_3PO_2 bei Zimmertemp.		VIII	2,40	3,72	4,78	5,65		7,05		8,85	Stäbchenstruktur: Lose Kopplung
As gefällt mit $SnCl_2$ bei Zimmertemp.		IX	2,40	3,76	4,35 4,79	5,64	6,40	7,14	7,85	9,25 8,80	Schichtbildung
As gefällt mit H_3PO_2 bei $-15°$ C		X	2,41	3,70	4,50 u. 4,85	5,70	6,50	7,24	8,22	9,01	Schichtbildung
As gefällt mit $SnCl_2$ bei $-40°$ C		XI	2,42	3,74	4,40 4,90	5,67	6,40	7,19	8,08	8,92	Schichtbildung
As sublimiert, sehr dicke Schicht (Geiling und Richter[3])		XII	2,40	3,57	4,55	5,55		6,83		8,90	Stäbchenstruktur: Feste Kopplung

Tab. 6. Beobachtete Atomabstände in amorphem As nach der $W(r)$-Kurve. Obere Zeile = Atomabstände innerhalb der Kette. Untere Zeile = Kopplungsabstände.

Präparatdicke für die Einzelschicht und die vorliegende Präparatstruktur.

Betrachtet sei im Zusammenhang mit den Aufdampfschichten von As noch die $W(r)$-Kurve der Abb. 19; sie wurde von einer dünnen Aufdampfschicht auf Glas als Träger (Präparat IV, $D < 10^{-4}$ cm) erhalten. Auffallend ist hier, daß sich bei $r = 4{,}70$ Å eine neue Periode abzuzeichnen beginnt und eine weitere bei $r = 7{,}08$ Å auftritt. Die Diskussion dieser $W(r)$-Kurve, ebenso auch die zahlenmäßige Berechnung der Periode $r = 6{,}83$ Å soll nach der Besprechung der Struktur des gefällten amorphen As erfolgen.

In den mattschwarzen Aufdampfschichten von As mit $D \approx 10^{-5}$ cm haben wir es also mit einer regellosen räumlichen Anordnung miteinander verknüpfter As-Ketten zu tun, in den Aufdampfschichten mit $D \geqq 10^{-4}$ cm dagegen mit einer Parallelorientierung der As-Ketten (Stäbchenstruktur). Im ersten Falle erhält man im wesentlichen die Perioden der einzelnen Kette und im zweiten daneben noch die von Kette zu Kette.

4. Schichtbildung des chemisch gefällten Arsens

Etwa die gleiche $W(r)$-Kurve wie in Abb. 19 nur mit geringen Abweichungen in den Atomabständen erhält man bei dem chemisch gefällten As-Präparat VIII der Tab. 6. Auffallend ist hier genau wie bei dem Aufdampfpräparat IV (vgl. Abb. 19) das Auftreten einer neuen Periode bei etwa $r = 4{,}78$ Å. Dieser Abstandswert ist wie alle Atomabstände dieser Art (zweitnächster Schichtabstand) in Tab. 6 auf der unteren Zeile aufgeführt. Zur Diskussion dieser Periode betrachten wir in Abb. 20 die $W(r)$-Kurve des chemisch gefällten As-Präparates IX. Hier, wie überhaupt bei den amorphen As-Präparaten der $SnCl_2$-Fällung, insbesondere der Tieftemperaturfällung, zeichnet sich diese neue Periode ($r = 4{,}79$ Å) sehr

deutlich ab, während sie bei den Sublimationsschichten höchstens andeutungsweise vorhanden ist. Die Größe dieses Periodenwertes differiert von Präparat zu Präparat. Überraschenderweise treten hier an den Stellen, welche die Entfernungen zu den Randatomen festlegen, schwache Maxima auf; ihre berechneten Lagen sind durch Pfeile hervorgehoben. Offenbar haben sich im amorphen As der $SnCl_2$-Fällung die Ketten bereits zu Schichten zusammengeschlossen, so daß jetzt auch die Randatome definierte Raumlagen einnehmen. Die geringe Höhe dieser Maxima und die beobachteten Atomzahlen (vgl. Tab. 3) sprechen für einen weniger großen Ordnungsgrad der Randatome

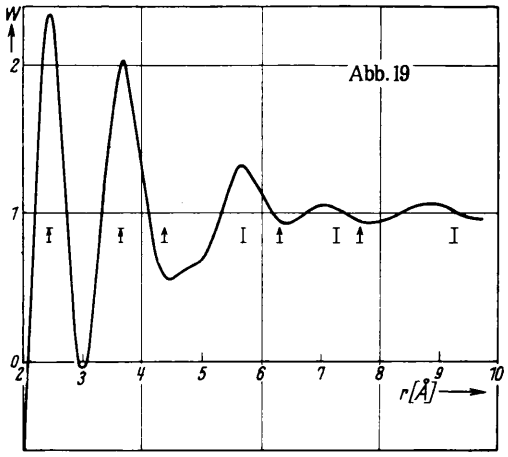


Abb. 19. Atomverteilung in sublimiertem As (Präp. IV: dünne, grauschwarze Aufdampfschicht, $D < 10^{-4}$ cm).

innerhalb der Schichten bzw. für das Vorliegen von Schichten mit geringen Querabmessungen. Ähnlich wie bei der $W(r)$-Kurve des Aufdampfpräparates IV ist auch hier die Periode innerhalb der Kette $r_6 = 2(r_2)_{ber.} = 7{,}26$ Å nach kleineren r-Werten ($r = 7{,}14$ Å) verlagert. Viel stärker fällt aber das Auftreten der neuen Periode $r = 4{,}79$ Å auf; sie entspricht in Abb. 19 (Präparat IV, $D < 10^{-4}$ cm) der schwach angedeuteten Periode $r = 4{,}70$ Å. Da bei der vorliegenden Schichtbildung bezüglich der betrachteten r-Werte keine weiteren Atomabstände zu erwarten sind, als sie die Einzelkette (einschließlich der Randatome) selbst liefert, liegt es nahe, die neue Periode $r = 4{,}79$ Å als Schichtabstand zu deuten und sie mit der Rhomboederkante des As-Gitters zu identifizieren. Im gefällten amorphen As liegt gemäß der hier beobachteten Schichtbildung eine dem Gitter weitgehend ähnliche Struktur vor. Für eine solche Schichtbildung sprechen auch die in Tab. 3 aufgeführten Kantenwinkel für das gefällte As.

Bei der Diskussion der $W(r)$-Kurven insbesondere des Zahlenmaterials der Tab. 6 sind eine ganze Reihe von Fragen offen geblieben; sie seien kurz zusammengestellt.

1. $(\bar{r}_2)_{beob.} = 3{,}73$ Å für das gefällte As
   $(\bar{r}_2)_{beob.} = 3{,}57$ Å für das sublimierte As (dicke Schicht)

   Die Berechnung von $(r_2)_{ber.} = \sqrt{\frac{r_4^2 - r_1^2}{2}}$ liefert:
   $(r_2)_{ber.} = 3{,}63$ Å bzw. 3,62 Å.

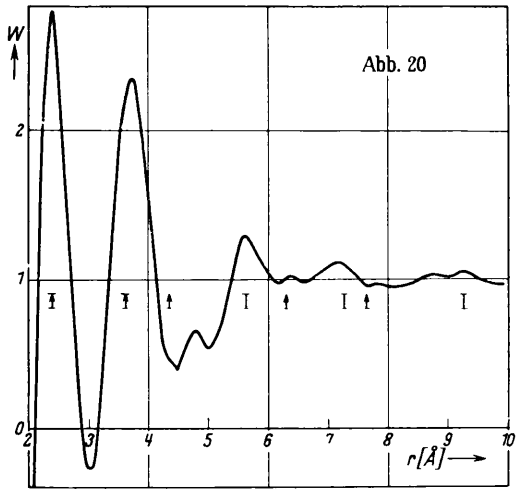


Abb. 20. Atomverteilung in gefälltem As (Präp. IX: schwarzes, pulverförmiges As).

2. Verlagerung von $r_6 = 7{,}26$ Å nach $r = 7{,}14$ Å im gefällten As.
3. Berechnung der neuen Periode $r = 6{,}83$ Å für das sublimierte As.
4. Erklärung des Dichteunterschiedes (etwa 20%) von gefälltem und sublimiertem As.

Zu Punkt 1 sei bemerkt, daß man der Tab. 6 als Mittelwert für das gefällte As $(\bar{r}_2)_{beob.} = 3{,}73$ Å entnimmt, während die Aufdampfpräparate II und XII (sehr dicke Schichten mit Stäbchenstruktur) den Wert $(\bar{r}_2)_{beob.} = 3{,}57$ Å liefern, der sich mit abnehmender Schichtdicke dem des gefällten As nähert. Diese Verlagerung des r_2-Wertes ist offenbar durch das Hineinspielen einer Kopplungsperiode verursacht. Berechnet man nach der oben angegebenen Beziehung den Atomabstand r_2 innerhalb der As-Kette bei gegebenem r_1 und r_4 (r_4 = Abszissenwert des dritten deutlich

ausgeprägten Maximums der $W(r)$-Kurve), so erhält man nach Tab. 6 für das gefällte As $(\bar{r}_2)_{\text{ber.}} = 3{,}63$ Å und für das sublimierte $(\bar{r}_2)_{\text{ber.}} = 3{,}62$ Å. Die gute Übereinstimmung dieser Mittelwerte zeigt, daß der benützte r_4-Wert durch keine Kopplungsperiode merklich beeinflußt ist. Nach der gleichen Beziehung sind die r_2-Werte der Tab. 3 ($4\pi r^2 \varrho(r) =$ Kurve!) berechnet.

Legt man in Tab. 4 (Präparat IX) für die Abstandsberechnung die Werte $r_1 = 2{,}40$ Å und $r_2 = 3{,}63$ Å zugrunde, so betragen bei gefälltem As die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Abstandswerten selbst für große Abstände weniger als 3% (vgl. auch Abb. 20).

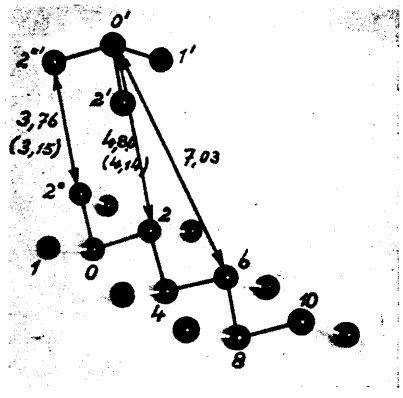


Abb. 21. Lagerung der As-Ketten bei Parallelorientierung [Zahlenwerte ( ) = entsprechende Gitterabstände].

Zur Berechnung der Kopplungsperiode, die zur Verlagerung des beobachteten r_2-Wertes führt, sei Abb. 21 betrachtet. Hier sind zwei übereinanderliegende Schichten des As-Gitters wiedergegeben, und zwar sind diese Schichten durch eine As-Kette bzw. ein einzelnes As_4-Tetraeder dargestellt. Die Lage der Atome entspricht dabei bis auf die Randatome der im As-Gitter. Identifiziert man nach Abb. 21 die neue Periode $r = 4{,}79$ Å mit dem Abstand der Atome 2 bzw. 2* vom Atom 0', so errechnet man in Anlehnung an das As-Gitter für den kürzesten Atomabstand $r_2'_2 = r_2^*{}'_2{}^* = 3{,}76$ Å sowie für den Abstand $r_0'_6 = 7{,}03$ Å. Dabei übernimmt die neue, deutlich ausgeprägte (beobachtete) Periode $r = 4.79$ Å $= r_0'_2$ die Rolle der Rhomboederkante ($r_4^* = a_{\text{Rh}} = 4{,}14$ Å) und die kürzeste (berechnete) Ketten- bzw. Schichtdistanz $r_2'_2 = r_2^*{}'_2{}^* = r_{\text{Min.}} = 3{,}76$ Å entspricht der 2. Koordination des As-Gitters $r_2^* = 3{,}15$ Å (Gitterdistanz). Der ebenfalls berechnete Abstandswert $r_0'_6 = 7{,}03$ Å stellt einen häufig wiederkehrenden Abstand der Atome von Kette zu Kette dar. Die möglichen (kürzesten) Atomabstände für zwei unter 0' gelagerten Ketten bzw. Schichten sind bei Zugrundelegung von $r_1 = 2{,}42$ Å, $r_2 = 3{,}63$ Å und $r = 4{,}79$ Å bzw. $r = 4{,}55$ Å in Tab. 7a bzw. b zusammengestellt. Die Entfernungen zu den Randatomen sind hierin nicht berücksichtigt. Häufig auftretende Abstandswerte sind in der mittleren Zeile aufgeführt; in der letzten Zeile sind die kürzesten Entfernungen zu den Atomen der übernächsten Kette angegeben. Man sieht, daß der kleinste Abstand der Atome von Schicht zu Schicht $(r_{\text{Min.}})_{\text{Schicht}} = 3{,}76$ Å beträgt. Bei der Stäbchenstruktur der Aufdampfschichten sind die Ketten ebenfalls parallel zueinander orientiert. Während sich bei der Schichtstruktur die Randatome weitgehend in die Schichtebene eingestellt haben, sind sie im Falle der Stäbchenstruktur wegen der geringfügigen Verdrehungen der angeschlossenen Kettenbausteine beliebig gegen die Vorzugsrichtung orientiert. Aus der bloßen Parallelität der Ketten folgt nach Abb. 21, wenn wir den Atomabstand $r_0'_2 = r_0'_2{}^* = 4{,}55$ Å setzen, für die kürzeste Entfernung der Atome von Kette zu Kette $(r_{\text{Min.}})_{\text{Kette}} = 3{,}52$ Å. Die beobachtete Periode $r = 4{,}55$ Å stellt danach den zweitnächsten Kettenabstand dar.

Bei den chemisch gefällten Präparaten mit Schichtbildung hat man in der 2. Koordination: 6 Schichtatome im Abstande $r_2 = 3{,}63$ Å und 3 Atome in der benachbarten Schicht im (kürzesten) Abstande $(r_{\text{Min.}})_{\text{Schicht}} = 3{,}76$ Å also insgesamt 9 Atome; nach Tab. 3 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Der Schichtabstand $(r_{\text{Min.}})_{\text{Schicht}} = 3{,}76$ Å verschiebt den Abszissenwert des zweiten Häufigkeitsmaximums ($r_2 = 3{,}63$ Å) nach größeren r-Werten hin. Ebenso verlagert der Abstand $(r)_{\text{Schicht}} = 7{,}03$ Å die Periode innerhalb der Kette $r_6 = 7{,}26$ Å (vgl. Tab. 4) nach kleineren r-Werten, wie in den Abb. 19 und 20 zu beobachten ist. Bei den dicken As-Schichten des Aufdampfprozesses hat man dagegen in der 2. Kordination: 4 Atome innerhalb der betrachteten Kette im Abstande von $r_2 = 3{,}62$ Å und nach Tab. 3 etwa 5 Atome in den benachbart gelegenen Ketten im (kürzesten) Abstande von $(r_{\text{Min.}})_{\text{Kette}} = 3{,}52$ Å, d. h. das zweite Maximum der $W(r)$-Kurve ($r_2 = 3{,}62$ Å) ist hier nach kleineren r-Werten verlagert.

In Tab. 7b ist als ein häufig auftretender Kettenabstand u. a. auch der Wert $r = 6{,}83$ Å aufgeführt (vgl. Abb. 21). Dieser charakteristische Atomabstand entspricht im gefällten As der Periode $r = 7{,}03$ Å.

a) Gefälltes Arsen				b) Sublimiertes Arsen		
Ausgangs-atom	Endatom = ()			Endatom = ()		
0′	(0) : 5,53	(4) : 6,61	(8) : 9,14	(0) : 5,24	(4) : 6,38	(8) : 8,98
0′	(2) : 4,79	(6) : 7,03	(10) : 10,00	(2) : 4,55	(6) : 6,83	(10) : 9,90
2′	(2) : 3,76	(6) : 5,23	(10) : 8,20	(2) : 3,52	(6) : 5,06	(10) : 8,09
8,30; 8,89 und 10,06				7,77, 8,32 und 9,37		

Tab. 7. Nächste Abstände der Atome für benachbarte Ketten bzw. Schichten.

Seine Berechnung[29] erfolgt in gleicher Weise, also lediglich unter der Annahme einer Parallel-Lagerung der As-Ketten ähnlich wie im Gitter. Diese Identität des beobachteten und berechneten r-Wertes spricht ebenfalls für die Richtigkeit der hier dargelegten Vorstellungen vom Aufbau der dicken As-Schichten mit Stäbchenstruktur. Für große Abstandswerte hebt sich in den einzelnen $W(r)$-Kurven bald der eine, bald der andere Schicht- bzw. Kettenabstand der Tab. 7 etwas stärker ab, bzw. er bestimmt allein den weiteren Kurvenverlauf. Das Auftreten der neuen Perioden $r = 4{,}79$ Å, $r = 7{,}03$ Å usf. bzw. $r = 4{,}55$ Å, $r = 6{,}83$ Å usf. spricht also für eine Parallelorientierung der As-Ketten mit loser bzw. fester Packung (Stäbchenstruktur). Beim Präparat VIII ist ähnlich wie bei den Präparaten IV (vgl. Abb. 19) und VII diese neue Periode nur schwach ausgeprägt; auch zeichnen sich hier in der $W(r)$-Kurve selbst die nächsten Randatome nicht als Maxima ab. Aus dem Auftreten dieser nur schwach ausgebildeten Periode ist auf eine beginnende Parallel-Lagerung der As-Ketten bei loser Packung zu schließen.

Im gefällten amorphen As liegt also eine gitterähnliche Struktur vor; sie zeigt bei gewisser Auflockerung etwa die gleichen Atomabstände innerhalb der einzelnen Schicht wie im Gitter, jedoch weit größere Abstandswerte für die Atome von Schicht zu Schicht. Im Gegensatz hierzu besitzen die Aufdampfschichten von As lediglich Ketten- oder Stäbchenstruktur oder beides nebeneinander. In den dicken Sublimationsschichten sind die Ketten enger aneinandergelagert als im gefällten As. Hierdurch erklärt sich die größere Dichte des sublimierten As. Eine losere Packung der As-Ketten beobachtet man allerdings auch in den sehr dünnen Aufdampfschichten (vgl. Präparate IV und VII der Tab. 6). Mit zunehmender Dicke der Sublimationsschicht lagern sich die Ketten offenbar enger aneinander, bis die Packungsdichte der dicken Schichten von Stäbchenstruktur erreicht ist. Mit dem in Tab. 6 aufgeführten Zahlenmaterial ist es im allgemeinen möglich, eine Aussage über die spezielle Form der nichtkristallinen Struktur der vorliegenden As-Probe zu machen.

In Tab. 6 fällt die gute Reproduzierbarkeit der beobachteten Periodenwerte auf, das gilt besonders für die chemisch gefällten Präparate. Diese As-Proben zeigten bei gleicher Herstellungsart weitgehend die gleiche Struktur (Schichtbildung), ganz im Gegensatz zu den Aufdampfschichten, deren Struktur (Ketten- und Stäbchenstruktur) von Stelle zu Stelle mitunter stark variierte. Bei einem Vergleich der beobachteten r_1-Werte in Tab. 3 sieht man, daß die chemisch gefällten Präparate den kleinsten, die dicken As-Proben mit Stäbchenstruktur praktisch denselben und die dünnsten Aufdampfschichten den größten Abstandswert ($r_1 \approx r_1^*$) liefern. Ein Vergleich der Tab. 2 mit 3 zeigt weiter, daß aus einer Lageänderung der Interferenzen nicht auf eine entsprechende Abstandsänderung der Atome geschlossen werden darf.

Aus diesen Untersuchungen an As geht hervor, daß im amorphen Zustand ganze Baugruppen (gerade Ketten) des Gitters erhalten geblieben sind. Diese Ketten können, vielleicht unabhängig voneinander, also frei vorkommen, sie können aber auch miteinander verbunden, regellos (Abb. 10 = räumliches Gebilde verknüpfter As-Ketten) oder geordnet (Abb. 18 = Stäbchenstruktur) gelagert und schließlich durch Schichtbildung zu einer gitterähnlichen Struktur (Abb. 20 = Schichtbildung) zusammengeschlossen sein. In allen diesen Fällen liegt eine amorphe, nichtkristalline Phase von As mit mehr oder weniger gitterähnlichem Aussehen vor. Es sind also bei As verschiedene Grade des amorphen Zustandes zu unterscheiden. Im allgemeinen werden diese verschiedenen Formen des amorphen As nicht getrennt, sondern gleichzeitig

[29] Für die entsprechenden Perioden errechnet man nach der $4\pi r^2 \varrho(r)$-Kurve mit $r_1 = 2{,}45$ Å, $r_2 = 3{,}67$ Å und $r = 4{,}90$ Å bzw. mit $r_1 = 2{,}49$ Å, $r_2 = 3{,}66$ Å und $r = 4{,}62$ Å für das gefällte bzw. sublimierte As die Werte $r = 7{,}12$ Å bzw. $r = 6{,}93$ Å.

nebeneinander beobachtet. Hierdurch wird die Deutung der erhaltenen $W(r)$-Kurven und damit die Vorstellung vom Aufbau der vorliegenden amorphen As-Probe sehr erschwert.

Der unterschiedliche Aufbau der As-Proben drückt sich auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen aus, und zwar in einer Kugel- bzw. Teilchenstruktur. In der Aufdampfschicht der Abb. 12 (Kugelgestalt) liegt sicherlich eine räumliche Anordnung miteinander verknüpfter Ketten vor; im gefällten As der Abb. 11 (Teilchenstruktur) hat man es dagegen mit aufgelockerten As-Schichten von gitterähnlichem Aussehen zu tun.

VI. Übergang: amorph → kristallin bei Arsen

Beim Sublimieren von As im Glas- oder Quarzrohr liefern die As-Proben, die vom innersten Rand der Sublimationsschicht stammen, Streubilder, die, visuell gesehen, ganz das Aussehen einer rein amorphen As-Schicht wie Abb. 7 zeigen. Die Fourier-Analyse solcher Aufdampfschichten läßt dagegen erkennen, daß teilweise Kristallisation stattgefunden hat. Da im kristallinen und amorphen Zustand das Bauelement das gleiche ist, ist hier das Auftreten von Atomabständen von Bedeutung, welche die Elementarzelle, die Struktureinheit des Raumgitters, festlegen und im amorphen As als charakteristische Gitterabstände naturgemäß fehlen. Bei einem Vergleich der $W(r)$-Kurve in Abb. 22 mit der von rein amorphem As fällt auf, daß der tiefe Einschnitt zwischen dem ersten und zweiten Maximum, der anfänglich bis unter die Abszissenachse reichte, jetzt zum großen Teil durch die Gitterdistanz $r_2^* = 3{,}15$ Å kompensiert ist. Noch wichtiger ist, daß sich auf dem abfallenden Kurvenzuge des zweiten Maximums in einer leichten Wellung bei $r_4^* = a_{Rh} = 4{,}14$ Å die Rhomboederkante der Elementarzelle abzuzeichnen beginnt. Als weitere Größe der Gitterzelle von As sei der Abstandswert $r_6^* = 4{,}78$ Å genannt, der die Entfernung vom unteren Eckatom bis zum Innenatom auf der Raumdiagonale mißt. Der Gitterabstand $r^* = 5{,}78$ Å (Entfernung vom Innenatom bis zum oberen Eckatom der Elementarzelle) verlagert das dritte deutliche Maximum der $W(r)$-Kurve von amorphem As ($r_4 \approx 5{,}66$ Å) praktisch nach diesem Gitterwert. Ebenso ist das zweite Maximum ($r_2 = 3{,}62$ Å) durch den Gitterabstand $a_{Rh} = 4{,}14$ Å erheblich nach großen r-Werten verschoben. Diese $W(r)$-Kurve zeigt deutlich, wie sich mit fortschreitender Kristallisation Atomabstände der Gitterzelle abzuzeichnen beginnen, d. h. es hat sich in einzelnen, allerdings sehr kleinen Bezirken der noch weitgehend amorphen Aufdampfschicht bereits das normale Raumgitter von As herausgebildet. Ob sich die Ketten der Aufdampfschichten von amorphem As beim Erhitzen auf die Umwandlungstemperatur $T_U = 285°$ C zunächst ebenfalls zu Schichten und damit zu einer gitterähnlichen Struktur zusammenschließen, wurde hier nicht untersucht. Fest steht, daß sich der nichtkristalline Zustand von As mit der beobachteten Schichtbildung in seinem Aufbau schon weitgehend dem As-Gitter genähert hat.

Hinsichtlich der Kristallisation amorpher Stoffe läßt sich ganz allgemein sagen, daß sich die Bausteine oder richtiger gesprochen die Baugruppen im amor-

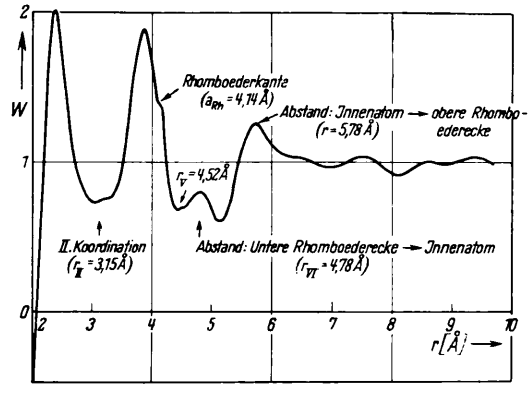


Abb. 22. Atomverteilung in einer teilweise umgewandelten Aufdampfschicht von As.

phen Körper beim Kristallisationsvorgang in die nach den Symmetriegesetzen des Gitters allein möglichen Lagen einstellen. Hierbei geht der amorphe Körper in den kristallinen Zustand über, und gleichzeitig werden eingeschlossene Gase frei, welche die Existenz der amorphen Phase ermöglichten und stabilisierten (vgl. Richter[20] sowie Geiling und Richter[3]).

Bei der Deutung der Struktur amorpher Stoffe ist der nichtkristalline (glasige) Körper, mehr als bisher geschehen, in enger Anlehnung an das zugehörige Gitter zu betrachten. Der amorphe Zustand scheint nicht von allgemeiner Realisierbarkeit zu sein, vielmehr ist er stark von der Konstitution des Gitters abhängig. So wäre bei J mit seinem Molekülgitter im nichtkristallinen Zustand vielleicht ein Haufwerk einzelner Moleküle (eingefrorenes Gas) zu erwarten. Bei den Gittern mit Kettenstruktur wie S[30], Se, weniger

[30] Neben der Kettenform (Fadenschwefel) kommt der Schwefel auch als Molekülgitter mit S_8-Ringen als Baueinheiten vor.

bei Te, ist die amorphe Phase leicht zu verwirklichen, ebenso auch bei den Gittern mit Schichtbildung wie P, As, Sb, weniger bei Bi. Beide Gittertypen sind durch die Gitterdistanz ausgezeichnet, d. h. durch eine schwache Bindung von Kette zu Kette bzw. von Schicht zu Schicht. Diese Bindung geht offenbar im amorphen Se, As und Sb verloren. Hier wurden, wie erwartet, Ketten und auch Schichten beobachtet. Bei den übrigen Elementen liegt im Gitter eine gleichartige Atomanordnung in allen drei Raumrichtungen vor, so daß hier die Chance für die Existenz der amorphen Phase vielleicht weniger groß ist, es sei denn, daß im Gitter wie z. B. bei Si und Ge ganze Atomgruppen (reguläre Tetraeder) als Baueinheiten auftreten. So ist auch bei Si und Ge der amorphe Zustand zu erreichen; hier liegt nach Richter und Breitling[31] ebenfalls eine regellose räumliche Anordnung miteinander verknüpfter Ketten vor.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker danken wir herzlich für seine fördernden Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit, ebenso sei auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel gedankt.

[31] H. Richter u. G. Breitling, „Struktur des amorphen Germanium und Silicium." Die Arbeit erscheint in Kürze.

Die Randschicht eines Germanium-Flächengleichrichters im Flußbereich

Vorläufige Mitteilung

Von W. Bösenberg und E. Fues

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 741—744 [1951]; eingegangen am 25. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Einige Rechnungen, die über die Feld- und Konzentrationsverteilung der Elektronen und Löcher in der Schottkyschen Randschicht eines Metall/Germanium-Kontaktes durchgeführt wurden, lassen den Schwemmeffekt in der Umgebung der Emittorelektrode eines Transistors durch die Schottkysche Theorie verstehen. Bei großen Flußströmen ergibt sich im Halbleiter eine stark erhöhte Elektronen- und Löcherkonzentration.

Im Anschluß an eine Arbeit von van Roosbroeck[1], der die Feld- und Konzentrationsverteilung der Elektronen und Löcher im halbleitenden Germanium nach Löcherinjektion unter Berücksichtigung der Rekombination, aber unter Vernachlässigung der Raumladung berechnet hat, wurden diese Verteilungen für einen Metall/Germanium-Kontakt mit Inversionsschicht im Bereich der raumladungsbehafteten Schottkyschen Randschicht unter Vernachlässigung der Rekombination berechnet. Die Lösungen der nicht-linearen Grundgleichungen [vgl. Schottky[2], Gln. (5, 10) und 5, 11)*] sind nicht geschlossen erhältlich. Genaue Lösungen wurden mit einem numerischen Iterationsverfahren nach von Sanden[3] für den Strom Null und für einen großen Flußstrom bei Germanium mit einer Störstellendichte von 10^{15} cm^{-3} berechnet. Nach Schottky[4] sollte sich das thermische Gleichgewicht der Metallelektronen auch bei großen Flußströmen auf den Halbleiter auswirken und Anlaß zu stromunabhängigen Randwerten der Elektronen- und Löcherkonzentrationen — dies wurde als zulässige Randbedingung angesehen — geben. Die zugehörige elektrische Randfeldstärke wurde durch Probieren so bestimmt, daß sich von einem endlichen Wert der Ortskoordinate ab, nämlich am Ende der Randschicht, Raumladungsfreiheit ergibt, was weiterhin — immer unter Vernachlässigung der Rekombination — zu konstanten Werten der Elektronen- und Löcherdichte und zu einem konstanten Wert der Bahnfeldstärke führen würde. Die weitere Lösung sollte aber nach van Roosbroeck[1] fortgesetzt werden.

[1] W. van Roosbroeck, Bell System Techn. J. **29**, 560 [1950].

[2] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **18**, 225 [1939].

[3] H. von Sanden, Praxis der Differentialgleichungen, W. de Gruyter, Berlin 1945.

[4] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939].

* Die Gl. (5, 10) von [2] ist einmal für die Elektronenkonzentration p und einmal für die Löcherkonzentration q anzuschreiben. In Gl. (5, 11) ist statt $f(p)$ die stromabhängige Differenz $q - p$ gegen die Werte für den Strom Null im raumladungsfreien Halbleiterinneren einzusetzen.

bei Te, ist die amorphe Phase leicht zu verwirklichen, ebenso auch bei den Gittern mit Schichtbildung wie P, As, Sb, weniger bei Bi. Beide Gittertypen sind durch die Gitterdistanz ausgezeichnet, d. h. durch eine schwache Bindung von Kette zu Kette bzw. von Schicht zu Schicht. Diese Bindung geht offenbar im amorphen Se, As und Sb verloren. Hier wurden, wie erwartet, Ketten und auch Schichten beobachtet. Bei den übrigen Elementen liegt im Gitter eine gleichartige Atomanordnung in allen drei Raumrichtungen vor, so daß hier die Chance für die Existenz der amorphen Phase vielleicht weniger groß ist, es sei denn, daß im Gitter wie z. B. bei Si und Ge ganze Atomgruppen (reguläre Tetraeder) als Baueinheiten auftreten. So ist auch bei Si und Ge der amorphe Zustand zu erreichen; hier liegt nach Richter und Breitling[31] ebenfalls eine regellose räumliche Anordnung miteinander verknüpfter Ketten vor.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker danken wir herzlich für seine fördernden Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit, ebenso sei auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel gedankt.

[31] H. Richter u. G. Breitling, „Struktur des amorphen Germanium und Silicium." Die Arbeit erscheint in Kürze.

Die Randschicht eines Germanium-Flächengleichrichters im Flußbereich

Vorläufige Mitteilung

Von W. Bösenberg und E. Fues

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6 a**, 741—744 [1951]; eingegangen am 25. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstag

Einige Rechnungen, die über die Feld- und Konzentrationsverteilung der Elektronen und Löcher in der Schottkyschen Randschicht eines Metall/Germanium-Kontaktes durchgeführt wurden, lassen den Schwemmeffekt in der Umgebung der Emittorelektrode eines Transistors durch die Schottkysche Theorie verstehen. Bei großen Flußströmen ergibt sich im Halbleiter eine stark erhöhte Elektronen- und Löcherkonzentration.

Im Anschluß an eine Arbeit von van Roosbroeck[1], der die Feld- und Konzentrationsverteilung der Elektronen und Löcher im halbleitenden Germanium nach Löcherinjektion unter Berücksichtigung der Rekombination, aber unter Vernachlässigung der Raumladung berechnet hat, wurden diese Verteilungen für einen Metall/Germanium-Kontakt mit Inversionsschicht im Bereich der raumladungsbehafteten Schottkyschen Randschicht unter Vernachlässigung der Rekombination berechnet. Die Lösungen der nicht-linearen Grundgleichungen [vgl. Schottky[2], Gln. (5, 10) und 5, 11)*] sind nicht geschlossen erhältlich. Genaue Lösungen wurden mit einem numerischen Iterationsverfahren nach von Sanden[3] für den Strom Null und für einen großen Flußstrom bei Germanium mit einer Störstellendichte von 10^{15} cm^{-3} berechnet. Nach Schottky[4] sollte sich das thermische Gleichgewicht der Metallelektronen auch bei großen Flußströmen auf den Halbleiter auswirken und Anlaß zu stromunabhängigen Randwerten der Elektronen- und Löcherkonzentrationen — dies wurde als zulässige Randbedingung angesehen — geben. Die zugehörige elektrische Randfeldstärke wurde durch Probieren so bestimmt, daß sich von einem endlichen Wert der Ortskoordinate ab, nämlich am Ende der Randschicht, Raumladungsfreiheit ergibt, was weiterhin — immer unter Vernachlässigung der Rekombination — zu konstanten Werten der Elektronen- und Löcherdichte und zu einem konstanten Wert der Bahnfeldstärke führen würde. Die weitere Lösung sollte aber nach van Roosbroeck[1] fortgesetzt werden.

[1] W. van Roosbroeck, Bell System Techn. J. **29**, 560 [1950].

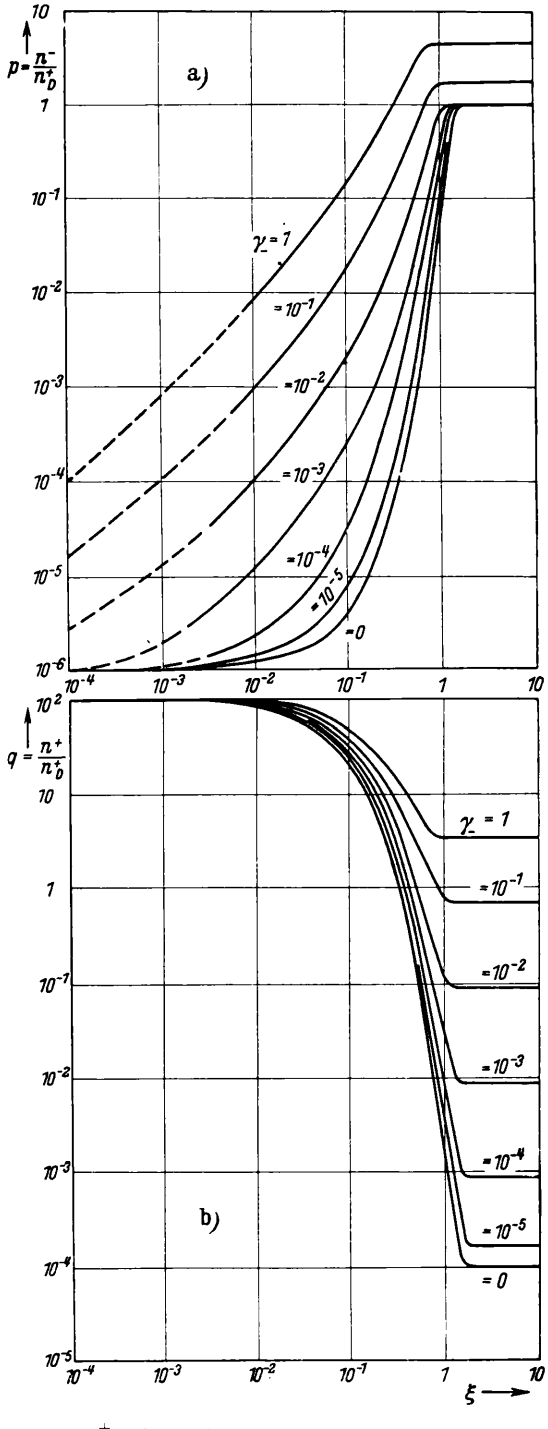
[2] W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **18**, 225 [1939].

[3] H. von Sanden, Praxis der Differentialgleichungen, W. de Gruyter, Berlin 1945.

[4] W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939].

* Die Gl. (5, 10) von [2] ist einmal für die Elektronenkonzentration p und einmal für die Löcherkonzentration q anzuschreiben. In Gl. (5, 11) ist statt $f(p)$ die stromabhängige Differenz $q - p$ gegen die Werte für den Strom Null im raumladungsfreien Halbleiterinneren einzusetzen.

Die numerischen Rechnungen sind sehr mühselig, und es wurde daher nach einem analytischen Näherungsverfahren gesucht. Nach dem Vorbild der Schottkyschen „vereinfachten Theorie“ [5, 6, 7] wurde deshalb zweitens im Bereich der Randschicht konstante Raumladung und daher eine lineare Feldverteilung angenommen. Leider ist die Raumladung bei bipolarer Leitfähigkeit nicht nur von den thermischen und materiellen Eigenschaften des Halbleiters abhängig, sondern ist infolge der hohen Löcherdichte der Inversionsschicht und durch deren Schwemmverhalten selbst stark orts- und stromabhängig. Die „vereinfachte Theorie“ besteht deshalb hier nicht mit gleichem Recht wie bei Schottky. Es ergeben sich aber mathematische Schwierigkeiten, wenn man z. B. das Feld durch einen Polynomausdruck darstellt, da die hierbei auftretenden Integrale nicht mehr genügend tabuliert sind. Außerdem ist die Art der Mittelung der strom- und ortsabhängigen Raumladung sehr wesentlich (und einstweilen nicht ganz willkürfrei) für den Verlauf der Konzentrationsverteilungen. Während sich für den Strom Null noch ein allgemeines Integral für die Randfeldstärke finden läßt, ist das bei den Flußströmen, die hauptsächlich interessieren, nicht mehr der Fall. Aus der eben erwähnten Randfeldstärke wurde nun eine Dicke der Randschicht bestimmt, sie ergibt sich aber auf diese Art um etwa



$n_D^+ = 1{,}06 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$ $x_0 = 1{,}49 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}$
$\mathfrak{V} = 0{,}345\ \mathrm{eV}$ $i_0 = 74{,}0\ \mathrm{A/cm}^2$

Abb. 1 a und 1 b.

[5] W. Schottky, Z. Physik **118**, 539 [1941].
[6] E. Spenke, Z. Physik **126**, 67 [1949].
[7] Man erhält allgemein eine Formel vom Typ (1,28) von [6] für p und bei vertauschtem Vorzeichen der Exponenten der Exponentialfunktionen auch für q.

Legende zu nebenstehender Abbildung:

Abb. 1 a und 1 b. Die relative Elektronenkonzentration $p = n^-/n_D^+$ (Abb. 1 a) und die relative Löcherkonzentration $q = n^+/n_D^+$ (Abb. 1 b) nach der „vereinfachten Theorie“ in Abhängigkeit von der relativen Ortskoordinate $\xi = x/x_0$ $\left(x_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \mathfrak{V}}{4\pi e n_D^-}}\right.$ auf reine Elektronenleitung bezogen!$\left.\right)$ in doppelt logarithmischem Maßstab. Als Parameter dient die relative Elektronenstromdichte $\gamma_- = i^-/i_0 (i_0 = e n_D^+ b^- \cdot \mathfrak{V}/x_0$ mit $\mathfrak{V} = kT/e$, $\varepsilon = DK$ und b^- als Elektronenbeweglichkeit), die mit der relativen Gesamtstromdichte $\gamma = i/i_0$ nach der folgenden Tabelle zusammenhängt:

γ_- =	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
γ/γ_- =	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,06	1,28	1,52*

* Es ist $\gamma = \gamma_- \left(1 + \frac{b^+ q_{HL}^{\gamma}}{b^- p_{HL}^{\gamma}}\right)$, also ist asymptotisch $\gamma \sim \gamma_- \left(1 + \frac{b^+}{b^-}\right)$; mit $b^-/b^+ = 1{,}5$ ergibt sich numerisch $\gamma \sim 1{,}67\,\gamma_-$.

den Faktor 5 zu dünn. Eine wesentlich bessere Darstellung würde man erhalten, wenn man eine Abschätzung für die mit der Stromstärke wechselnde Dicke der Randschicht hätte und die Mittelung der Raumladung über diese Randschicht durchführen würde. Es würde sich dann über einen sehr schmalen Bereich am Rand ein falscher Wert der Randfeldstärke um etwa den Faktor 2 bis 5 ergeben, doch wäre das wohl bei der gewonnenen Rechenerleichterung tragbar. Bisher ist es indessen noch nicht gelungen, einen willkürfreien Ausdruck für die Randschichtdicke bei bipolarer Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Strom zu finden, daher soll diese Mitteilung als vorläufig betrachtet werden. Wir hoffen, die analytisch berechneten Kurven später zu verbessern.

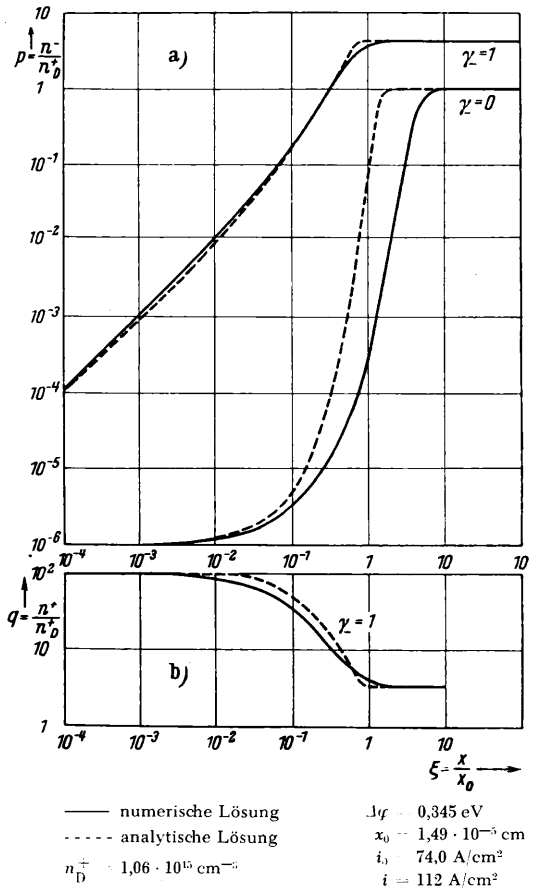


Abb. 2a und 2b. Vergleich der analytisch nach der „vereinfachten Theorie“ gewonnenen relativen Elektronendichte $p = n^-/n_D^+$ (Abb. 2a) und Löcherdichte $q = n^+/n_D^+$ (Abb. 2b) mit der durch numerische Integration gewonnenen. Abszisse ist die relative Ortskoordinate $\xi = x/x_0$, als Parameter dient die relative Elektronenstromdichte $\gamma_- = i^-/i_0$. Da der Maßstab doppelt logarithmisch ist, erübrigt sich beim thermischen Gleichgewicht $p\,q = K(T)$ wegen $\log q = \log K(T) - \log p$ das Auftragen der Kurve q für den Strom Null.

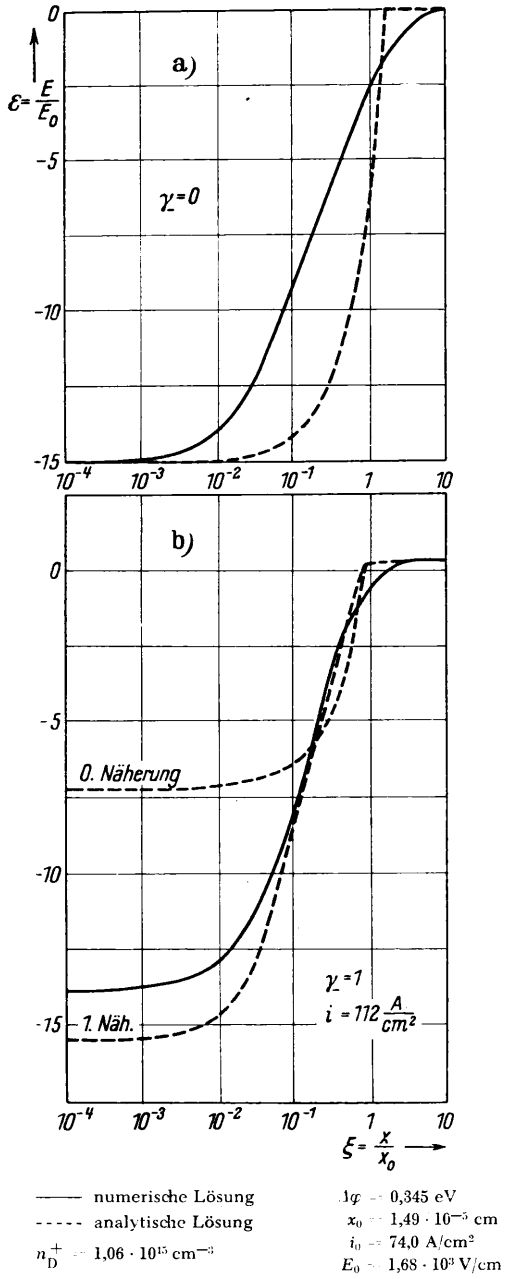


Abb. 3a und 3b. Vergleich der bei der „vereinfachten Theorie“ verwendeten relativen Feldstärke $\varepsilon = E/E_0$ ($E_0 = \mathfrak{B}/x_0$) in nullter Näherung linear von ξ abhängig!) mit der durch numerische Integration gewonnenen. Als Abszisse dient im doppelt logarithmischen Maßstab die relative Ortskoordinate $\xi = x/x_0$. Parameter ist die relative Elektronenstromdichte $\gamma_- = i^-/i_0$.

Aber schon im jetzigen Zustand lassen sie und besser noch die numerisch berechneten Lösungen den typischen Schwemmeffekt erkennen. Die Löcher werden bei starken Flußströmen in hohem Maß ins Halbleiterinnere hineingerissen, erzeugen dort auch eine erhöhte Elektronenkonzentration und führen zu recht erheblichen Abweichungen vom thermischen Gleichgewichtszustand.

Die Daten des durchgerechneten Beispiels

n-Germanium einer Störstellendichte n_D^+ von rund $10^{15}\,cm^{-3}$, alle Donatoren bei $T = 300°K$ ionisiert, Austrittsarbeit Metall/Halbleiter 0,345 eV (es ergeben sich also eine Elektronen-Randkonzentration von rd. $10^9\,cm^{-3}$ und eine Löcher-Randkonzentration von rd. $10^{17}\,cm^{-3}$).

BESPRECHUNGEN

Vorlesungen über höhere Mathematik. Von Adalbert Duschek. 1. Band. Springer-Verlag, Wien 1949. 395 S. mit 167 Abb.; Preis DM 26.—.

Vorlesungen über höhere Mathematik. Von Adalbert Duschek. 2. Band. Springer-Verlag, Wien 1950. 386 S. mit 125 Abb.; Preis DM 26.—.

Der 1. Band behandelt, von Zahlenfolgen und Funktionsbegriff ausgehend, erst das Bestimmte Integral, dann die Ableitung, Elementare Transzendenten, legt dann die Differential- und Integralrechnung eine Schicht tiefer, bis zur Taylorschen Formel und Reihe und zur Numerischen Integration und schließt mit einer zusammenfassenden Darstellung über Polynome, Rationale Funktionen und Algebraische Gleichungen; dabei werden Verfahren für das praktische Rechnen besonders berücksichtigt. Zum Unterschied von allen geläufigen Darstellungen hat der Verf. die heute für das naturwissenschaftliche Denken wesentliche Wahrscheinlichkeitsrechnung von den ersten Abschnitten des Werkes an mitbehandelt und auf jeder Stufe den erreichten Kenntnissen entsprechend weitergeführt. Natürlich beginnt er mit einfachen Definitionen der Wahrscheinlichkeit und verzichtet auf Erörterung von Grundlagenfragen.

Der 2. Band umfaßt: Unendliche Reihen, Funktionen mehrerer Veränderlichen in bezug auf Differentiation und Integration, Fundamentalsätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Fehlertheorie und Ausgleichsrechnung, Lineare Algebra mit besonderer Blickrichtung auf Vektoren und Tensoren 2. Stufe sowie etwas Tensoranalysis. Die Auswahl ist wohl abgewogen und als sehr gelungen anzuerkennen. Eine große Zahl von Beispielen und Übungsaufgaben (mit Lösungen am Schluß des Bandes) belebt die Darstellung. Auch die Ausstattung ist vorzüglich. Für eine sicher zu erwartende Neuauflage bleibt nur zu wünschen, daß die Diktion gestrafft werde, die an manchen Stellen für den Lernenden verschiedene Deutungen offen läßt (eine richtige, und einen Holzweg), und daß auch in einer Anzahl von Beweisen Vollständigkeit herbeigeführt oder der Verzicht auf sie ausdrücklich festgestellt werde; wenn es der Verf. vorzieht, nur einen — meist ausreichenden — Sonderfall zu beweisen, die Aussage des Satzes aber auch allgemeiner zu formulieren, so ist dann nichts mehr einzuwenden. Man sollte aber die jungen Leser nicht über die Tragweite von Beweisen im unklaren lassen. — Diese Anregungen wollen wir als positive Kritik zum Besten der Zukunft des Werkes verstanden wissen.

Egon Ullrich, Gießen.

Die veränderlichen Sterne der nördlichen Milchstraße. Teil VI. Von C. Hoffmeister, E. Rohlfs und P. Ahnert. Veröffentlichungen der Sternwarte in Sonneberg, Band 1, Nummer 5. Akademie-Verlag GmbH., Berlin 1951. 498 S. mit 54 Abb.; Preis DM 13.—.

Die vorliegende Publikation stellt die 6. Fortsetzung der Veröffentlichungen des Sonneberger Plans zur Erforschung der veränderlichen Sterne ausgewählter Milchstraßenfelder dar und schließt sich den früheren eng an. Behandelt werden die Felder um $\varkappa$ Lyrae (92 Sterne), ϱ Cygni (127 Sterne) und 130 Tauri (39 Sterne). Die Helligkeiten wurden auf Platten des 400-mm-Astrographen und zweier kleinerer Triplet-Kameras, gelegentlich auch visuell am Fernrohr, bestimmt. Bis auf 21 Objekte konnte für alle Veränderlichen die Art des Lichtwechsels geklärt werden. Die statistische Auswertung des Materials wurde wie bisher für eine abschließende Diskussion zurückgestellt.

G. R. Miczaika, Heidelberg.

Die Veröffentlichung dieser Festschrift im vorliegenden Umfang erfolgt mit freundlicher Unterstützung durch eine Reihe von Persönlichkeiten und Firmen, welche damit dem Jubilar ihre Verbundenheit zum Ausdruck bringen.

Der Verlag und der Initiator danken an dieser Stelle herzlichst für diese wertvolle Hilfe.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais Stuttgart

Die Massen von ^{23}Na, ^{39}K und ^{41}K

Von Arnim Henglein

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **6a**, 745—750 [1951]; eingegangen am 6. September 1951)

Der Bau eines modernen Parabelspektrographen und einer Ionenquelle nach dem Prinzip von A. E. Shaw wird beschrieben. Die Eigenschaften der Ionenquelle im Betrieb am doppelfokussierenden Massenspektrographen von Mattauch und Herzog werden untersucht und Präzisionsbestimmungen der Massen von ^{23}Na, ^{39}K und ^{41}K durchgeführt.

Für die Masse des ^{23}Na wurde der Wert (22,99665 ± 0,00008) ME gefunden; für die Kaliumisotope ergaben sich die Dublettwerte:

$C_2H_3N - {}^{41}K$ (65,13 ± 0,05) mME und
$C_2HN - {}^{39}K$ (47,58 ± 0,08) mME.

Als Ionenquelle für die hochauflösenden Massenspektrographen von Mattauch und Herzog[1] ist zur Präzisionsbestimmung von Isotopenmassen bisher nur die Kanalstrahlröhre verwendet worden, bei der in idealer Weise die Vorzüge leichter Bedienung, bequemer Justierung und hoher Strahlintensität vereint sind. Die Anwendung dieser Ionenquelle ist naturgemäß auf Stoffe mit genügend hohem Dampfdruck beschränkt, sowie in Sonderfällen auf Substanzen, die als Kathodenmaterial in einer Entladung leicht zerstäubbar und so in Ionenform überführbar sind. Im wesentlichen sind so die meisten Isotopengewichte bis etwa zur Massenzahl 40 gemessen worden. Massenspektrographische Dublettmessungen zahlreicher Isotope liegen noch nicht vor, deren Masse in einigen Fällen nur durch kernphysikalische Reaktionsdaten angeschlossen werden kann.

Die Entwicklung anderer Ionenquellen am doppelfokussierenden Apparat selbst ist schwierig und zeitraubend; z. B. erfordert die Justierung eines Ionenstrahls homogener Energie, der durch den wenige tausendstel Millimeter breiten Spalt, durch das elektrische Ablenkfeld und die Magnetfeldblende geschossen werden soll, eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der Ionenquelle, die nur durch viele Justieraufnahmen mühsam erhalten werden kann.

Zur bequemen Untersuchung von Ionenquellen wurde ein Parabelspektrograph gebaut, der wegen seiner Massen- und Geschwindigkeitsanalyse für diesen Zweck besonders geeignet ist.

Parabelspektrograph und Ionenquelle

Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, das Gerät möglichst vielseitig zu bauen mit stabiler mechanischer Ausführung, guten Justiermöglichkeiten, dauerhaft gutem Vakuum und bequemer Bedienung. Die Analyse der Ionenstrahlen sollte sowohl photographisch als auch visuell durch Bildschirm erfolgen, so daß jede Verstellung an der Ionenquelle in ihrer Wirkung sofort verfolgt werden kann, ähnlich der bequemen Analyse von Elektronenstrahlen in einem Oszillographen.

Es wurden dabei die Prinzipien verfolgt, die Ewald[2] bei der Neukonstruktion des doppelfokussierenden Massenspektrographen angewendet hat durch Verwendung massiver Stücke aus geschmiedetem Messing, Rundgummidichtungen zur Abdichtung starr verbundener und gegeneinander gleitender Teile, Simmer-Ringen für alle Bewegungsdurchführungen sowie Flachschieberventilen[3] für raschen Vakuumwechsel.

Abb. 1 zeigt, stark schematisiert, links einen Vertikalschnitt durch die Apparatur in Richtung der Längsachse, rechts einen Vertikalschnitt senkrecht zum Ionenstrahl durch den magnetischen Kreis.

Am Flachringisolator (3) ist die auf Hochspannungspotential (etwa 20 kV) liegende Ionenquelle (2) mit Gaszuführung (1) angeschraubt. Der Isolator wird an den Kopfteil (4) durch einen Klemmring von innen angezogen, innerhalb dessen die Kathode (3) auswechselbar angebracht ist. An den Kopfteil führen über geeignete Flansche eine Gaszuleitung (4) und ein Anschluß zur Öldiffusionspumpe (11) sowie seitlich ein Anschluß für ein Ionisationsmanometer. Die Ionen treten in den Beobachtungsraum (5—10) ein, der durch eine Öldiffusionspumpe (12) getrennt evakuiert wird. Die verschiebbaren und auswechsel-

[1] J. Mattauch, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145**, 461 [1936].
[2] H. Ewald, Z. Naturforschg. **1**, 131 [1946].
[3] H. Ewald u. H. Hintenberger, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Weinheim 1952.

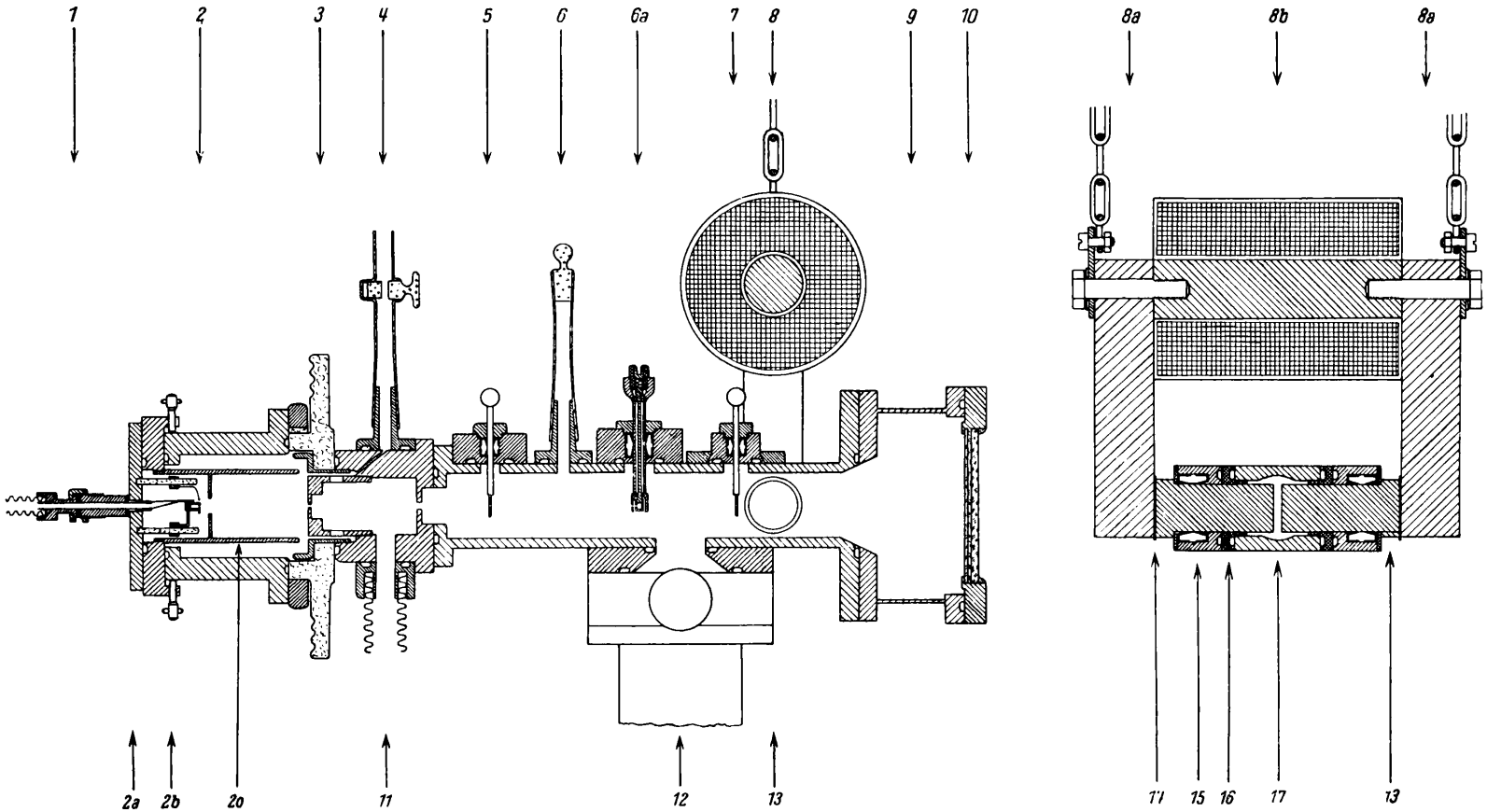


Abb. 1. Links: Vertikalschnitt (stark schematisiert) längs des Apparates, rechts: Vertikalschnitt durch den magnetischen Kreis, senkrecht zur Längsachse. Maßstab 1 : 6.

baren Blenden (5) und (7) von 0,1—0,3 mm Durchmesser dienen zur Aussiebung eines feinen Strahls, der durch das magnetische und elektrische Feld (13) abgelenkt wird und in den Kassettenteil (9) gelangt, der hinten durch ein dickes Glasfenster (10) von 12 cm Durchmesser vakuumdicht abgeschlossen wird. Unmittelbar vor diesem treffen die Ionen auf einen auswechselbaren Leuchtschirm auf, wo die genaue Stelle auf einem Koordinatensystem abgelesen werden kann, das auf einem dünnen Plexiglasscheibchen zwischen Leuchtschirm und Glasfenster eingeritzt ist. Statt des Leuchtschirms kann eine Photoplatte der Größe 9×12 cm eingesetzt werden. Als günstigster Leuchtstoff erwies sich die K 3-grün 2-Type der Leuchtstoff-GmbH., Heidelberg. Der Ionenstrom wird durch Einschieben des Auffängers (6a) gemessen, das Leuchtröhrchen (6) dient zur Vakuumprüfung. Der ganze Apparat ist kräftefrei in einem fahrbaren Gestell aufgehängt, das ferner Batterien, Schalttafel usw. trägt. Der magnetische Kreis (8) ist getrennt aufgehängt, so daß die Joche (8a) bequem über die Polschuhe (13) geschoben werden können. Der Schluß erfolgt durch den Eisenkern (8b), der die Spule trägt, und an den die Joche mit Weicheisenschrauben angezogen werden. Die Polschuhe führen vakuumdicht durch Ölkammern (15) und elektrisch isoliert durch Hartgummizwischenflansche (16) in den Beobachtungsteil (17), wo sie sich im Abstand von 7 mm gegenüberstehen. Dadurch kann die elektrische Ablenkspannung direkt auf die Polschuhe gegeben werden. Zwei 0,2 mm dicke Ölpapierstreifen (14) verhindern einen Kurzschluß über den magnetischen Kreis.

Der untersuchten Ionenquelle liegt das Elektronenstoßprinzip zugrunde in einer Anordnung, die von Shaw zur Bestimmung der Massen der Nickelisotope[4] mit Erfolg benutzt worden ist. In einem Öfchen aus Wolfram, Eisen oder Kupfer befindet sich das zu bestimmende Metall; Verdampfung und Ionisation erfolgen durch Beschuß des Öfchens und des austretenden Metalldampfes mit Elektronen, die einem um das Öfchen gewundenen Heizdraht entstammen. Dabei bestimmt die Leistung der zwischen Heizfaden und Öfchen beschleunigten Elektronen ziemlich scharf die Intensität des Ionenstrahles, die dadurch leicht geregelt werden kann. Um möglichst hohe Flächenintensität zu erhalten, wurden die Ionen durch eine weite Blende in einen Anodenzylinder gezogen, der der Kathode genau zentrisch gegenüber steht und dessen fokussierende Eigenschaften von der Kanalstrahlröhre bekannt sind[5]. Diese Anordnung erwies sich hier als besonders wirksam, da alle Ionen das gesamte Potential zwischen Kathode und Anode durchlaufen und die Führung durch die Kraftlinien nicht durch Raumladungen, wie bei Kanalstrahlbetrieb, beeinträchtigt wird. Die Flächendichte des Ionenbündels, bezogen auf einen kleinen Energiebereich, war teilweise größer als bei der Kanalstrahlröhre; dadurch sind nur kurze Belichtungszeiten für die Ionenströme von Metallen nötig. Bei Verwendung von nicht angereichertem Kalium und Lithium gaben die seltenen Isotope ^{41}K und ^{6}Li bei 0,5 sec Belichtung bereits Linien brauchbarer Intensität.

[4] A. E. Shaw, Physic. Rev. **75**, 1011 [1949].
[5] D. Kamke, Z. Physik **128**, 212 [1950].

Der Anodenzylinder (20) wird von einem Flansch (2b) getragen, der mit Hilfe von Justierschrauben während des Betriebes gegen das Gehäuse (2) der Ionenquelle verschoben werden kann, bis der Zylinder genau auf die Kathode „zielt". Aus Abb. 2 geht hervor, daß bereits Verstellungen von 0,1 mm eine kritische Dejustierung bedeuten. Die einzelnen Elemente der Ionisationskammer sind an Porzellanstangen befestigt, die an einem Flansch (2a) sitzen, der an den Flansch (2b) geschraubt wird, so daß eine Auswechslung oder Reinigung der Ionisationskammer mit keiner Dejustierung verbunden ist. Dieser Flansch trägt ferner eine Gaszuführung (1) und die Durchführungen für die Spannungen von Heizfaden und Öfchen.

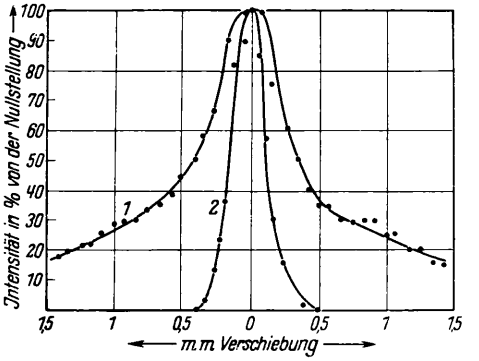


Abb. 2. Abhängigkeit des Ionenstroms von der Dejustierung des Anodenzylinders. Kurve 1 wurde bei Kanalstrahlbetrieb mit Leuchtgas, Kurve 2 entsprechend mit der Elektronenstoßionenquelle bei gleicher Geometrie des Anodenzylinders aufgenommen. Verstellungen von 0,1 bis 0,2 mm wirken sich bei der Kanalstrahlröhre kaum aus, während bei der Elektronenstoßquelle die Intensität bereits auf 30% absinkt. Bei 0,4 mm Verstellung ist hier die Dejustierung vollständig, während der Strom der Kanalstrahlröhre erst bei mehreren mm Dejustierung gegen Null geht. Zum bequemen Arbeiten ist deshalb eine exakt laufende Einstellvorrichtung für den Anodenzylinder nötig.

Durch Ersatz von (2a) durch einen Abschlußflansch und Benutzung der Gaszuführung (4) kann die Ionenquelle ohne Dejustierung als Kanalstrahlröhre benutzt werden. Die Öfchen waren so dimensioniert, daß 20—100 Aufnahmen ohne Nachfüllung möglich waren.

Justierung und Abbildungsfehler bei Betrieb der Ionenquelle am doppelfokussierenden Spektrographen

Jordan[6] hat beobachtet, daß die Ausleuchtung des Spaltes durch die verschiedenen von einer Kanalstrahlentladung gleichzeitig gelieferten Ionensorten nicht gleichartig erfolgt. Er beschrieb das Ausfallen der CH_4-Linie im Dublett CH_4–O bei geringer Dejustierung des Ionenstrahls. Ähnliche Beobachtungen

[6] E. B. Jordan, Physic. Rev. **60**, 710 [1941].

hat Ewald[7] gemacht und auf die ernsten Fehlermöglichkeiten durch diese verschiedene Ausleuchtung hingewiesen. Er hat die Vermutung ausgesprochen, daß die Bündelung vom Entstehungsort der einzelnen Ionensorten abhängt, entsprechend ihren verschiedenen Ionisierungsspannungen und Umladungswegläugen. Daß diese Annahme gerechtfertigt war, läßt sich leicht an den Abbildungsfehlern, die mit der neuen Ionenquelle auftreten können, erkennen. Durch die geringe Winkeldivergenz der Strahlen weisen hier die Linien aller Ionen in verstärktem Maße die hohe Empfindlichkeit gegen geringe Dejustierung des Anodenzylinders auf wie die CH_4-Ionen der Gasentladung, die ebenfalls in der Tiefe des Anodenzylinders gebildet werden.

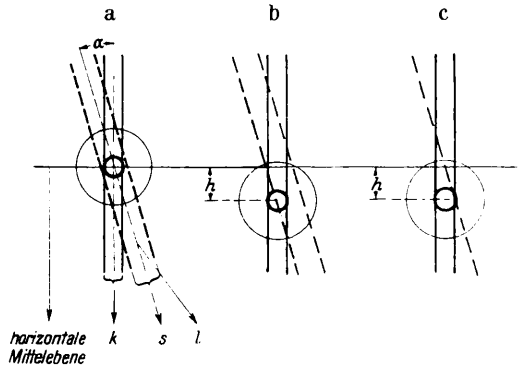


Abb. 3. Blick in Strahlrichtung auf Kathodenschlitz k und dahinter liegenden Spalt s. Der Strahl ist als intensiver „Kern" kleinen Durchmessers und „Streustrahlung" mit größerem Durchmesser angedeutet.

In Abb. 3a blickt man in Richtung des Strahles, der hier vereinfacht als intensiver „Kern" mit engem Durchmesser und Streustrahlung größeren Durchmessers gezeichnet ist, während natürlich ein kontinuierlicher Intensitätsabfall von innen nach außen im Strahl gemäß Abb. 2 vorhanden ist. Der Strahl dringt durch den engen Kathodenschlitz ($k = 0{,}2$ mm) und durch den dahinter befindlichen geöffneten Spalt ($s = 0{,}3$ mm). Spalt und Kathodenschlitz sind meist um einen kleinen Winkel α gegeneinander geneigt. Die Winkeldivergenz des „Kerns" ist etwa so groß, daß er nach Passieren der Ablenkfelder bei engem Spalt l ($^3/_{1000}$ mm) gerade eine völlige Ausleuchtung der Linie auf der Photoplatte bewirkt. In Abb. 4a ist dies schematisch noch einmal dargestellt, indem der in den Ablenkfeldern gekrümmte Strahl, der sehr nahe der horizontalen Mittelebene verläuft, in die Zeichenebene abgewickelt ist. Ohne eine Aussage über die Bahn der Ionen in der Quelle zu machen, sei zur Vereinfachung angenommen, daß „Kern" und Streustrahlung von einem Emissionszentrum herrühren. Da die Horizontaldistanzen in der Zeichnung stark verkürzt sind, erscheinen die Winkel viel zu groß.

Ist jedoch der Anodenzylinder um die kleine Strecke h aus der horizontalen Mittelebene gerückt (Abb. 3b), so wird der eng gestellte Spalt (Abb. 3c

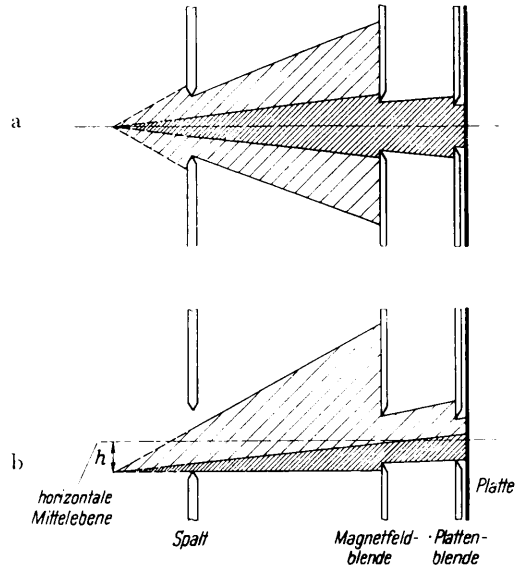


Abb. 4. a: Vollkommene Ausleuchtung der Linie durch den intensiven „Kern" der Ionenstrahlen. b: Unvollkommene Ausleuchtung durch den „Kern" bei vertikaler Dejustierung h des Anodenzylinders.

und 4b) nur im untersten Teil vom „Kern" getroffen, während die Ausleuchtung im übrigen von der Streustrahlung erfolgt, d. h. es tritt ein Intensitätsabfall längs der Linie ein. Da ferner das Engstellen des Spaltes elektrisch durch Messung des Ionenstromes mit einem hinter dem Spalt einschiebbaren Auffänger erfolgt, so besteht zwischen Strom und Spaltbreite keine Proportionalität mehr; denn beim Engstellen wird die hohe Stromstärke des „Kerns" bereits bei relativ weitem Spalt ausgeblendet (beim Übergang von Abb. 3b zu 3c). Die Folge ist häufig eine Verbreiterung aller Linien. Ein Vergleich des Strahlenganges in Abb. 4 mit dem entsprechenden Schema für das CH_4–O-Dublett von Ewald[7] läßt die Gleichartigkeit des Problems erkennen. An Stelle des CH_4-Ions tritt nun der intensive „Kern", während das O-Ion durch die „Streustrahlung" ersetzt ist. Abb. 5 zeigt das Verhalten einer Natriumlinie bei Dejustierung des Anodenzylinders.

[7] H. Ewald, Z. Naturforschg. **2a**, 384 [1947]; **3a**, 114 [1948].

Im Gegensatz zur Kanalstrahlröhre liefert die Elektronenstoßquelle Ionen einheitlicher Energie. Deshalb ist eine genaue Abstimmung der Beschleunigungsspannung der Ionen und der Ablenkspannung des elektrischen Feldes aufeinander erforderlich, damit alle Teilchen nach dem elektrischen Feld genau die Bahn beschreiben, die durch die Magnetfeldblende führt.

Die Magnetfeldblende wird durch Ionen des Mittelstrahls gerade noch ausgeleuchtet, die sich um $\pm V_0\beta$ von der mittleren Voltgeschwindigkeit V_0 unterscheiden, wobei[8] beim 31,88°-Feld

$$\beta = \frac{d}{D + a_e - g_e}$$

ist. Dabei ist d die Breite der Magnetfeldblende, D deren Abstand vom elektrischen Feld mit dem Krüm-

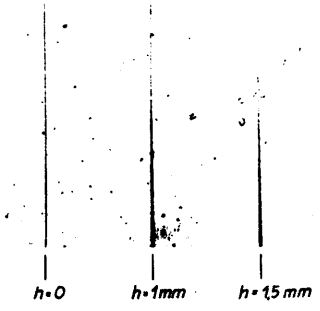


Abb. 5. Ausschnitt aus einer Na-Linie bei verschiedener Dejustierung h des Anodenzylinders (Vergr. 50-fach).

mungsradius a_e und Brennpunktsabstand g_e. Es wurde mit $d = 0{,}3$ mm bis 0,4 mm und $V_0 = 18$ kV gearbeitet; wegen $D = 250$ mm und $a_e = 280$ mm ergibt sich für $V\beta$ ein Wert von 20 V. Die Ziehspannung darf also nicht stärker als um 40 V schwanken. Benützt man eine einfache Hochspannungsanlage, so sind deren Schwankungen so stark, daß 80% aller Ionen im elektrischen Feld stecken bleiben. Nach Bau eines Stabilisierungsgerätes, aus dem bis zu 20 kV Spannungen in Stufen von 10 V entnommen werden konnten, war eine genaue Abstimmung auf die Ablenkspannung möglich, so daß sämtliche Ionen durch das elektrische Feld geschleust wurden. In Übereinstimmung mit der Theorie hatte eine Veränderung der Beschleunigungsspannung um $V_0\beta$ jeweils beträchtlichen Intensitätsverlust zur Folge, bei weiterer Verstellung sank auch die Intensität der Streustrahlung auf Null.

[8] R. Herzog, Z. Physik **89**, 447 [1934].

Die Eigenschaften der Ionenquelle wurden für die einzelnen Metalle jeweils am Parabelspektrographen untersucht. Der Betrieb am doppelfokussierenden Apparat erfolgte dann unter Einhalten aller zuvor ermittelten Betriebsdaten. Über Massenbestimmungen von Natrium und Kaliumisotopen wird im folgenden berichtet.

Die Masse des ^{23}Na

Das ^{23}Na ist ein Isotop, bei dem eine Präzisionsbestimmung der Masse mit der üblichen Dublettmethode für das Atomion selbst nicht möglich ist; denn es ist keine Kombination von Elementen auffindbar, die eine brauchbare Vergleichslinie bei der Massenzahl 23 gibt. Mehrere Kernreaktionen ermöglichen jedoch einen Anschluß an die bekannten Massen der Neonisotope. Die Meßgenauigkeit dieser Energietönungen ist aber zum Teil nicht groß.

Ewald[9] hat versuchsweise die „Doppeldublettmethode" bei einer Neubestimmung der Substandardmassen angewandt, um das schwierige Grunddublett bei der Massenzahl 6 zu umgehen. Dabei wird neben der Linie der unbekannten Masse eine Linie bekannter Masse durch eine zweite Aufnahme erzeugt, indem durch eine Verstellung der Spannung des elektrischen Ablenkfeldes Ionen einer anderen Voltgeschwindigkeit ausgesiebt werden. Ist die Spannungsänderung bekannt, so läßt sich aus dem Abstand des entstandenen „künstlichen" Dubletts die unbekannte Masse errechnen. Die Spannungsänderung läßt sich mit der erforderlichen Genauigkeit nur auf massenspektrographischem Weg bestimmen, indem gleichzeitig ein zweites künstliches Dublett bei einer anderen Massenzahl erzeugt wird. Sind die Massen dieses Dubletts bereits bekannt, so läßt sich die Feldverstellung angeben.

Es seien M_1, M_2 und M_3 bekannte Massen, und M_x die unbekannte. Werden bei verschiedenen Spannungen des elektrischen Feldes U und xU die Aufnahmen so durchgeführt, daß die gegenseitige Lage der Liniensysteme zu zwei künstlichen Dubletts δM_1 und δM_2 führt, wie dies in Abb. 6a gezeigt ist, so erhält man aus den Gleichungen

$$M_3^+ - x M_x^+ = \delta M_2,$$

$$x M_2^+ - M_1^+ = \delta M_1$$

für

$$M_x = \frac{M_3^+ - \delta M_2}{M_1^+ + \delta M_1} M_2^- + m, \qquad (1)$$

wobei m die Elektronenmasse ist.

[9] H. Ewald, erscheint demnächst.

Bei exakt gleichen Verhältnissen der Massenzahlen A_i ist:

$$A_3/A_x = A_1/A_2 = W.$$

Arbeitet man mit ungleichen Verhältnissen der A_i, so daß

$$A_3/A_x = W \quad \text{und} \quad A_1/A_2 = W + w,$$

und wird $x = W + w/2$, so erhält man für

$$|\delta M_1| \approx |\delta A_1| = A_2 \cdot w/2$$

und für

$$|\delta M_2| \approx |\delta A_2| = A_x \cdot w/2.$$

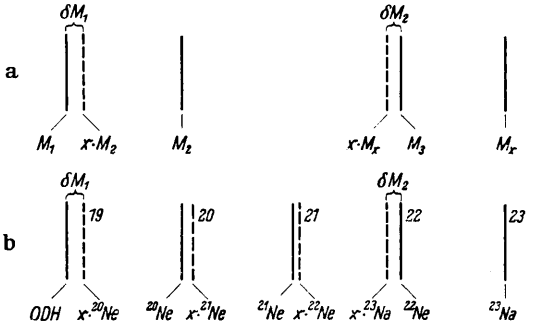


Abb. 6. a: Lage der Liniensysteme bei der Doppeldublettmethode. b: Das Massenspektrum bei der Bestimmung der ^{23}Na-Masse nach der Doppeldublettmethode.

Durch die Ungleichheit der beiden Verhältnisse der Massenzahlen sind also bereits „Dubletts" δA_1 und δA_2 gegeben, so daß die Bedingung

$$w < 0{,}2/A$$

grob erfüllt sein muß, damit ein Dublettabstand von 100 mME nicht überschritten wird. Meistens lassen sich für jedes Isotop mehrere Kombinationen von A_i finden, unter denen diejenige am geeignetsten erscheint, für die x möglichst wenig von 1 abweicht.

Abb. 6b zeigt das benutzte Liniensystem. Es gehen als Vergleichslinien ein die Massen von H, D, ^{20}Ne und ^{22}Ne. Die Feldverstellung ist mit $x = 0{,}953$ sehr klein. Für beide Dubletts diente als Dispersionslinie das ^{20}Ne vom ersten Liniensystem (ausgezogene Linien). Da durch das Häufigkeitsverhältnis der beiden Neonisotope das Belichtungsverhältnis gegeben war, mußte die Intensität der ODH- und Na-Ionen reguliert werden, damit intensitätsgleiche Dubletts entstanden. Die Auswertung erfolgte durch Bestimmung von δM_1 und δM_2 für jede Aufnahme und Einsetzen der Werte in Gl. (1). Für die Bezugsmassen wurden die neuen Werte von Ewald[10] benutzt. Aus 15 Messungen ergab sich für die Masse des ^{23}Na:

$$^{23}\text{Na} = (22{,}99665 \pm 0{,}00008)\ \text{ME},$$

wobei der aus den Messungen erhaltene wahrscheinliche Fehler mit einem Sicherheitsfaktor 4 multipliziert wurde.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Doppeldubletts besteht darin, durch eine Feldverstellung von $x = 1{,}147$ die künstlichen Dubletts $O_2^+ - x \cdot N_2^+$ und $x \cdot {}^{20}Ne^+ - {}^{23}Na^+$ zu erzeugen. Zur Kontrolle wurden einige dieser Dubletts ausgemessen, wobei die Ergebnisse im Streubereich der obenerwähnten Meßreihe lagen.

Ein Nachteil der Doppeldublettmethode ist es, daß keine Dublettwerte, die gegen eine Verschiebung der Substandardmassen invariant sind, angegeben werden können, sondern nur die Masse des ^{23}Na selbst. Jedoch läßt sich die Abhängigkeit der Natriummasse von einer Änderung der H-Masse angeben, da ja alle Bezugsmassen durch Dubletts an die Substandards angeschlossen sind. Tritt eine Verbesserung der H-Masse um den Wert $\pm h$ ein, so wird mit genügender Genauigkeit

$$^{23}\text{Na} = (22{,}99665 \pm 7{,}3 \cdot h)\ \text{ME}.$$

Die Kaliumisotope

Massenspektrographische Dublettmessungen von ^{39}K und ^{41}K liegen noch nicht vor. Diese beiden Hauptisotope wurden gegen Linien des Acetonitrils gemessen.

Aus 17 Messungen folgt für das Dublett:

$$CH_3CN^+ - {}^{41}K^+ = (65{,}13 \pm 0{,}05)\ \text{mME},$$

aus 18 Messungen folgt für das Dublett:

$$CHCN^+ - {}^{39}K^+ = (47{,}58 \pm 0{,}08)\ \text{mME},$$

wobei wieder die wahrscheinlichen Fehler mit einem Sicherheitsfaktor 4 versehen wurden.

Herrn Prof. Dr. Mattauch danke ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. Ewald bin ich zu Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung.

Der Firma Leuchtstoff GmbH., Heidelberg, sei an dieser Stelle gedankt für die freundliche Überlassung zahlreicher Leuchtstoffproben.

[10] H. Ewald, Z. Naturforschg. **6a**, 293 [1951].

Das Termsystem eines Ions mit zwei d-Außenelektronen in einem Feld oktaedrischer Symmetrie

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen 3. Mitteilung*

Von Friedrich Ernst Ilse † und Hermann Hartmann

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 751—754 [1951]; eingegangen am 4. September 1951)

Es werden die Verschiebungen und Aufspaltungen der Terme eines Ions mit zwei d-Elektronen als Außenelektronen in einem elektrischen Feld oktaedrischer Symmetrie gruppentheoretisch und unter Anwendung von Störungsrechnung untersucht.

Wir untersuchen in dieser Abhandlung die Frage: Welche Aufspaltungen und Verschiebungen erleiden die Terme eines Ions mit zwei d-Außenelektronen, wenn dieses unter den Einfluß eines Feldes der Symmetrie O_h gerät, wie das etwa bei dem Ion V^{3+} in dem Komplex $[V(H_2O)_6]^{3+}$ der Fall ist?

Wir denken uns im freien Ion die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ausgeschaltet. Dann ist der Grundzustand durch das Konfigurationssymbol d^2 eindeutig beschrieben. Bei Einschaltung der Elektronenwechselwirkung gehen aus dieser Konfiguration die Terme ^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S in dieser Reihenfolge hervor. Schalten wir jetzt das Störfeld der Symmetrie O_h zusätzlich ein, so spaltet jeder dieser Terme im allgemeinen noch einmal auf, und die „Aufspaltungsprodukte" gehören jeweils zu irreduziblen Darstellungen der Gruppe O_h. Welche Darstellungen das sind, erfährt man, indem man die Darstellungen der Kugeldrehspiegelungsgruppe, zu denen die Terme des freien Ions gehören, nach O_h in der üblichen Weise ausreduziert. Man erhält so das Aufspaltungsbild:

$$(d^2)\ ^3F \rightarrow\ ^3A_2g,\ ^3T_1g,\ ^3T_2g,$$
$$(d^2)\ ^1D \rightarrow\ ^1Eg,\ ^1T_2g,$$
$$(d^2)\ ^3P \rightarrow\ ^3T_1g,$$
$$(d^2)\ ^1G \rightarrow\ ^1A_1g,\ ^1Eg,\ ^1T_1g,\ ^1T_2g,$$
$$(d^2)\ ^1S \rightarrow\ ^1A_1g.$$

Um die Reihenfolge und die Größenordnung der Abstände der Terme kennenzulernen, die so aus einem Term des freien Ions entstehen, ist eine Störungsrechnung auszuführen. Dazu müssen die Eigenfunktionen bekannt sein, die zu den Termen ^3F, ^1D usw. gehören. Diese müssen dann linear so transformiert werden, daß sie Familien bilden, die sich nach den Darstellungen A_2g, T_1g, T_2g; Eg, T_2g usw. transformieren.

Wir geben den Gang der Störungsrechnung hier etwas ausführlicher für ^3F an. Die anderen Terme sind ganz analog zu behandeln.

$\Psi(S\,L\,M_S\,M_L)$ sei eine antisymmetrische Eigenfunktion nullter Näherung, die gleichzeitig Eigenfunktion des Gesamtspinbetrags, des Gesamtbahndrehimpulses, der z-Komponente des Gesamtspins und der z-Komponente des Gesamtbahndrehimpulses zu den Eigenwerten S, L, M_S, M_L dieser Größen ist. Wenn wir speziell den ^3F-Term betrachten, ist immer $S = 1$, $L = 3$.

$$\Phi(m_s^1\, m_l^1\, m_s^2\, m_l^2) = \frac{1}{|2!} \cdot \sum_P (-1)^P P\, \chi(m_s^1, \sigma_1)\, \psi(m_l^1, \tau_1)\, \chi(m_s^2, \sigma_2)\, \psi(m_l^2, \tau_2)$$

sei eine Slatersche Eigenfunktion. P ist der Permutationsoperator. Die Summe geht über die Permutationen. $\chi(a,\sigma)$ ist die Spineigenfunktion zur Spinquantenzahl a, σ bedeutet die Spinkoordinate. $\psi(b,\tau)$ ist die Ortseigenfunktion zur magnetischen Quantenzahl b, τ bedeutet die Raumkoordinaten. Die Ψ mit maximalem M_L sind unmittelbar mit Slater-Funktionen identisch. Zum Beispiel ist $\Psi(1313) = \Phi(^1/_2\,2\ ^1/_2\,1)$. Durch Anwendung der Operatorbeziehungen

$$\mathfrak{L}\,\Psi(S\,L\,M_S\,M_L) = \hbar\,|(L + M_L)(L - M_L + 1)\,\Psi(S\,L\,M_S\,M_L - 1),$$

* 1. Mitt.: F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. **197**, 239 [1951]. — 2. Mitt.: H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197**, 116 [1951].

$$\mathfrak{L}\,\Phi(m_s^1\, m_l^1\, m_s^2\, m_l^2)$$
$$= \hbar\left\{\sqrt{(l^1 + m_l^1)(l^1 - m_l^1 + 1)}\,\Phi(m_s^1\, m_l^1 - 1\, m_s^2\, m_l^2)\right.$$
$$\left. + \sqrt{(l^2 + m_l^2)(l^2 - m_l^2 + 1)}\,\Phi(m_s^1\, m_l^1\, m_s^2\, m_l^2 - 1)\right\}.$$

$\mathfrak{L} \equiv L_x - i\,L_y$

(L_x, L_y: Operatoren für die Komponenten des Bahndrehimpulses)

lassen sich aus $\Psi(1313)$ alle übrigen Funktionen $\Psi(131\,M_L)$ ermitteln und durch Slater-Funktionen darstellen.

Man erhält so:

$$\Psi(1313) = \Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 2\ \tfrac{1}{2}\ 1\right),$$

$$\Psi(1312) = \Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 2\ \tfrac{1}{2}\ 0\right),$$

$$\Psi(1311) = \sqrt{\tfrac{2}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 1\ \tfrac{1}{2}\ 0\right) + \sqrt{\tfrac{3}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 2\ \tfrac{1}{2}\ -1\right),$$

$$\Psi(1310) = \sqrt{\tfrac{4}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 1\ \tfrac{1}{2}\ -1\right) + \sqrt{\tfrac{1}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 2\ \tfrac{1}{2}\ -2\right),$$

$$\Psi(131\,-1) = \sqrt{\tfrac{2}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}\ -1\right) + \sqrt{\tfrac{3}{5}}\,\Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 1\ \tfrac{1}{2}\ -2\right),$$

$$\Psi(131\,-2) = \Phi\left(\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}\ -2\right),$$

$$\Psi(131\,-3) = \Phi\left(\tfrac{1}{2}\ -1\ \tfrac{1}{2}\ -2\right).$$

Wir beschränken uns auf die Funktionen Ψ mit $M_S = 1$, da die Ψ zu verschiedenen M_S-Werten nicht miteinander kombinieren und die Störungsrechnung deshalb allein mit den $\Psi(131\,M_L)$ ausgeführt werden kann.

Die Slater-Funktionen enthalten die Einelektronen-Ortsanteile

$$\psi(m_l;\, r,\, \vartheta,\, \varphi)$$
$$f(r)\left\{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}\right\}^{1/2} P_l^{|m_l|}(\cos\vartheta)\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{i m_l \varphi}.$$

Wir können diese Funktionen linear durch die Funktionen

$$\psi_{\mathrm{I}} = f\,\frac{\sqrt{10}}{2}\,\frac{1}{2}\,(3\cos^2\vartheta - 1)\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}},$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = f\,\sqrt{\frac{15}{12}}\,3\sin^2\vartheta\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\cos^2\varphi,$$

$$\psi_{\mathrm{III}} = f\,\sqrt{\frac{15}{12}}\,3\sin^2\vartheta\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\sin^2\varphi,$$

$$\psi_{\mathrm{IV}} = f\,\sqrt{\frac{15}{6}}\,3\sin\vartheta\cos\vartheta\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\cos\varphi,$$

$$\psi_{\mathrm{V}} = f\,\sqrt{\frac{15}{6}}\,3\sin\vartheta\cos\vartheta\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\sin\varphi$$

ausdrücken und erhalten dann für die $\Psi(131\,M_L)$ die Ausdrücke:

$$\Psi(1313) = \frac{1}{2}\,[(\mathrm{II\ IV}) - (\mathrm{III\ V}) + i\,(\mathrm{III\ IV}) + i\,(\mathrm{II\ V})],$$

$$\Psi(1312) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[(\mathrm{I\ II}) + i\,(\mathrm{I\ III})],$$

$$\Psi(1311) = \sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\mathrm{I\ IV}) + i\,(\mathrm{I\ V})] + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}$$
$$\cdot[(\mathrm{II\ IV}) + (\mathrm{III\ V}) + i\,(\mathrm{III\ IV}) - i\,(\mathrm{II\ V})],$$

$$\Psi(1310) = \sqrt{\frac{4}{5}}\,(\mathrm{IV\ V}) - \sqrt{\frac{1}{5}}\,(\mathrm{II\ III}),$$

$$\Psi(131\,-1) = \sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\mathrm{I\ IV}) - i\,(\mathrm{I\ V})] + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{5}}$$
$$\cdot[(\mathrm{II\ IV}) + (\mathrm{III\ V}) - i\,(\mathrm{III\ IV}) + i\,(\mathrm{II\ V})],$$

$$\Psi(131\,-2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[(\mathrm{I\ II}) - i\,(\mathrm{I\ III})],$$

$$\Psi(131\,-3) = \frac{1}{2}$$
$$\cdot[(\mathrm{II\ IV}) - (\mathrm{III\ V}) - i\,(\mathrm{III\ IV}) - i\,(\mathrm{II\ V})].$$

Dabei bedeutet z. B.

$$(\mathrm{II\ III}) = \frac{1}{\sqrt{2!}}\sum_P (-1)^P P\,\alpha(\sigma_1)\,\psi_{\mathrm{II}}(r_1)\,\alpha(\sigma_2)\,\psi_{\mathrm{III}}(r_2),$$

und analoge Bedeutung haben die anderen Symbole. α ist die Spineigenfunktion zum Eigenwert $m_s = 1/2$.

Bei den Symmetrieoperationen der Symmetriegruppe O transformieren sich die Einelektronenfunktionen Ψ_{I}, Ψ_{II} usw. so, wie Tab. 1 angibt.

Auch für die Gruppe O_h lassen sich aus der Tabelle die Transformationseigenschaften leicht ablesen, wenn man bedenkt, daß bei Inversion am Koordinatenursprung d-Funktionen in sich übergehen.

Nach Tab. 1 läßt sich ohne große Mühe feststellen, wie die $\Psi(131\,M_L)$ linear zu transformieren sind, damit Funktionen entstehen, die sich nach A_{2g}, T_{1g}, T_{2g} transformieren. Diese lauten:

A_{2g}: (I II).

T_{1g}: $\frac{1}{\sqrt{5}}$ [2 (IV V) — (II III)],

$\frac{1}{\sqrt{20}}$ [(II IV) — 4 (III V) — $\sqrt{3}$ (I IV)],

$\frac{1}{\sqrt{20}}$ [(II V) + 4 (III IV) + $\sqrt{3}$ (I V)],

T_{2g}: (I III),

$\frac{1}{2}$ [$\sqrt{3}$ (II V) — (I V)],

$\frac{1}{2}$ [$\sqrt{3}$ (II IV) + (I IV)].

Da die ψ_{I}, ψ_{II}, ... untereinander orthogonal sind und das Störpotential V_S der Symmetrie O_h auf die einzelnen Elektronen wirkt, folgt sofort, daß die Säkulardeterminanten der drei Störungsprobleme zu A_{2g}, T_{1g}, T_{2g} nur Diagonalglieder aufweisen.

Die Energiestörungen ΔE ergeben sich damit in einfacher Weise zu:

^3F $^3A_{2g}$: $\Delta E = 2E_1$,

$^3T_{1g}$: $\Delta E = \frac{1}{5}(E_1 + 9E_2)$,

$^3T_{2g}$; $\Delta E = E_1 + E_2$,

wobei E_1 und E_2 durch

$$E_1 = \int \psi_{\mathrm{I}} V_S \psi_{\mathrm{I}} \, d\tau = \int \psi_{\mathrm{II}} V_S \psi_{\mathrm{II}} \, d\tau,$$

$$E_2 = \int \psi_{\mathrm{III}} V_S \psi_{\mathrm{III}} \, d\tau = \int \psi_{\mathrm{IV}} V_S \psi_{\mathrm{IV}} \, d\tau = \int \psi_{\mathrm{V}} V_S \psi_{\mathrm{V}} \, d\tau$$

erklärt sind. Die Auswertung der Integrale ist in der ersten Mitteilung angegeben.

Wenn man die übrigen Terme ^1D usw. ähnlich behandelt, ergibt sich:

^1D ^1E_g: $\Delta E = \frac{1}{7}(8E_1 + 6E_2)$,

$^1T_{2g}$: $\Delta E = \frac{1}{7}(4E_1 + 10E_2)$,

^3P $^3T_{1g}$: $\Delta E = \frac{1}{5}(4E_1 + 6E_2)$,

^1G $^1A_{1g}$: $\Delta E = \frac{1}{5}(6E_1 + 4E_2)$,

^1E_g: $\Delta E = \frac{1}{7}(6E_1 + 8E_2)$,

$^1T_{1g}$: $\Delta E = E_1 + E_2$,

$^1T_{2g}$: $\Delta E = \frac{1}{7}(3E_1 + 11E_2)$,

^1S $^1A_{1g}$: $\Delta E = \frac{1}{5}(4E_1 + 6E_2)$.

Sowohl E_1 als auch E_2 haben positive Werte, wenn das Störpotential durch 6 negative Ionen oder 6 Dipol-Liganden erzeugt wird, die mit ihrem negativen Ende gegen das Zentralion hin gerichtet sind. Da $E_1 > E_2$ ist, ist die Reihenfolge der Aufspaltungsprodukte des Grundzustandes ^3F des freien Zentralions

$$^3T_{1g},\ ^3T_{2g},\ ^3A_{2g}.$$

Insbesondere ist also der $^3T_{1g}$-Term, der zur selben Rasse gehört wie der aus dem ^3P-Term des freien Ions hervorgehende Term, der unterste. Eine Berücksichti-

	ψ_{I}	ψ_{II}	ψ_{III}	ψ_{IV}	ψ_{V}
E	ψ_{I}	ψ_{II}	ψ_{III}	ψ_{IV}	ψ_{V}
C_2	$-\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$-\psi_{\mathrm{III}}$	ψ_{IV}	$-\psi_{\mathrm{V}}$
C_4	$-\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$-\psi_{\mathrm{V}}$	$-\psi_{\mathrm{IV}}$	ψ_{III}
C_2'	$-\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{I}} - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{1}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$-\psi_{\mathrm{IV}}$	$-\psi_{\mathrm{III}}$	ψ_{V}
C_3	$-\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{I}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{\mathrm{I}} - \frac{1}{2}\psi_{\mathrm{II}}$	ψ_{V}	ψ_{III}	ψ_{IV}

Tab. 1.

gung der Konfigurationswechselwirkung zwischen diesen beiden Termen gleicher Rasse ist also in der ersten Näherung nicht unbedingt notwendig. Wenn man die Konfigurationswechselwirkung noch berücksichtigen würde, so würde diese, wie man sich leicht überlegen kann, den Abstand der beiden Terme gleicher Rasse noch vergrößern.

In Anbetracht der Tatsache, daß Interkombinationen zwischen Termen verschiedener Multiplizität, verglichen mit Übergängen zwischen Termen gleicher Multiplizität, äußerst selten sind, wird die langwellige Absorption des unter der Einwirkung des Feldes V_s stehenden Ions durch die Übergänge

$$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}, \quad {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

bestimmt. Diese Übergänge sind ebenso wie der entsprechende Übergang beim Ion mit einem d-Elektron (s. Mitteilg. I) als reine Elektronenübergänge verboten. Es existieren aber Normalschwingungen eines entsprechenden Komplexions oktaedrischer Symmetrie, in Kombination mit denen die Übergänge erlaubt sind.

Eine quantitative Abschätzung der Termdifferenzen für die Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[VF_6]^{3+}$, bei der natürlich die zugrundegelegten Abstände zwischen Zentralion und Liganden und das zugrundegelegte Moment des H_2O-Moleküls im Komplex etwas unsicher sind, zeigt, daß die den beiden genannten Übergängen entsprechenden Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet liegen sollten.

Für Komplexionen des V^{3+} mit Dipol-Liganden ergibt sich aus den angegebenen Formeln nach Auswertung der Integrale, daß die beiden Absorptionsbanden um so mehr nach dem Roten verschoben sein sollten, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist. Ebenso sollte der Abstand der beiden Banden um so kleiner werden, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist*.

* Wegen der in dieser Abhandlung gebrauchten gruppentheoretischen Symbole vgl. man die 1. Mitt. der Reihe.

Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins mit oktaedrischer Symmetrie

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen
4. Mitteilung

Von Hermann Hartmann und Hans Ludwig Schläfer

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 754—759 [1951]; eingegangen am 4. September 1951)

Die Lichtabsorptionseigenschaften einer Reihe von Lösungen der Komplexionen des dreiwertigen Vanadins vom Typus $[V A_6]^{3+}$, wo A H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH sowie *iso*-C_4H_9OH ist, wurden gemessen. Ferner wurden die Absorptionsspektren von kristallisiertem Ammonium- sowie Caesiumvanadin(III)-alaun aufgenommen.

Intensitätsverhältnisse und spektrale Lage der in allen Spektren auftretenden langwelligen Banden stehen in guter Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie für den Fall eines Zentralions mit zwei d-Elektronen bei O_h-Symmetrie des Komplexfeldes.

Nachdem kürzlich die Lichtabsorptionseigenschaften elektrostatischer Komplexe mit einem zum Zentralion gehörigen d-Elektron mit Hilfe quantenmechanischer Überlegungen[1] behandelt und die Theorie für den Fall des Ti^{3+} in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen[2] gefunden wurde (vgl. auch[1]), lag es nahe, auch die Theorie für den Fall zweier d-Elektronen[3] mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Im V^{3+} liegt ein Ion mit zwei d-Elektronen vor. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf Komplexionen des dreiwertigen Vanadins, die mit größter Wahrscheinlichkeit als vorwiegend elektrostatisch aufzufassen sind und die oktaedrische Symmetrie besitzen.

[1] F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. **179**, 239 [1951].

[2] H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197**, 116 [1951].

[3] F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. Naturforschg. **6a**, 751 [1951].

gung der Konfigurationswechselwirkung zwischen diesen beiden Termen gleicher Rasse ist also in der ersten Näherung nicht unbedingt notwendig. Wenn man die Konfigurationswechselwirkung noch berücksichtigen würde, so würde diese, wie man sich leicht überlegen kann, den Abstand der beiden Terme gleicher Rasse noch vergrößern.

In Anbetracht der Tatsache, daß Interkombinationen zwischen Termen verschiedener Multiplizität, verglichen mit Übergängen zwischen Termen gleicher Multiplizität, äußerst selten sind, wird die langwellige Absorption des unter der Einwirkung des Feldes V_s stehenden Ions durch die Übergänge

$$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}, \quad {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

bestimmt. Diese Übergänge sind ebenso wie der entsprechende Übergang beim Ion mit einem d-Elektron (s. Mitteilg. I) als reine Elektronenübergänge verboten. Es existieren aber Normalschwingungen eines entsprechenden Komplexions oktaedrischer Symmetrie, in Kombination mit denen die Übergänge erlaubt sind.

Eine quantitative Abschätzung der Termdifferenzen für die Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[VF_6]^{3+}$, bei der natürlich die zugrundegelegten Abstände zwischen Zentralion und Liganden und das zugrundegelegte Moment des H_2O-Moleküls im Komplex etwas unsicher sind, zeigt, daß die den beiden genannten Übergängen entsprechenden Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet liegen sollten.

Für Komplexionen des V^{3+} mit Dipol-Liganden ergibt sich aus den angegebenen Formeln nach Auswertung der Integrale, daß die beiden Absorptionsbanden um so mehr nach dem Roten verschoben sein sollten, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist. Ebenso sollte der Abstand der beiden Banden um so kleiner werden, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist*.

* Wegen der in dieser Abhandlung gebrauchten gruppentheoretischen Symbole vgl. man die 1. Mitt. der Reihe.

Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins mit oktaedrischer Symmetrie

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen
4. Mitteilung

Von Hermann Hartmann und Hans Ludwig Schläfer

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 754—759 [1951]; eingegangen am 4. September 1951)

Die Lichtabsorptionseigenschaften einer Reihe von Lösungen der Komplexionen des dreiwertigen Vanadins vom Typus $[V A_6]^{3+}$, wo A H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH sowie *iso*-C_4H_9OH ist, wurden gemessen. Ferner wurden die Absorptionsspektren von kristallisiertem Ammonium- sowie Caesiumvanadin(III)-alaun aufgenommen.

Intensitätsverhältnisse und spektrale Lage der in allen Spektren auftretenden langwelligen Banden stehen in guter Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie für den Fall eines Zentralions mit zwei d-Elektronen bei O_h-Symmetrie des Komplexfeldes.

Nachdem kürzlich die Lichtabsorptionseigenschaften elektrostatischer Komplexe mit einem zum Zentralion gehörigen d-Elektron mit Hilfe quantenmechanischer Überlegungen[1] behandelt und die Theorie für den Fall des Ti^{3+} in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen[2] gefunden wurde (vgl. auch[1]), lag es nahe, auch die Theorie für den Fall zweier d-Elektronen[3] mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Im V^{3+} liegt ein Ion mit zwei d-Elektronen vor. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf Komplexionen des dreiwertigen Vanadins, die mit größter Wahrscheinlichkeit als vorwiegend elektrostatisch aufzufassen sind und die oktaedrische Symmetrie besitzen.

[1] F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. **179**, 239 [1951].

[2] H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197**, 116 [1951].

[3] F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. Naturforschg. **6a**, 751 [1951].

Für das Hexaquo-vanadin(III)-Ion, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, liegen sehr genaue Messungen amerikanischer Autoren[4] vor. Wir haben daher, um die Aussagen der Theorie weiterhin zu prüfen, die Lichtabsorption von wasserfreiem VCl_3 in verschiedenen einwertigen Alkoholen untersucht, in denen wir auf Grund unserer Beobachtungen (vgl. spezieller Teil) Vanadin(III)-alkoholato-Komplexe annehmen. Weiterhin wurden zwei Vanadin-alaune, $NO_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, bezüglich ihrer Lichtabsorptionseigenschaften untersucht.

Experimenteller Teil

1. Darstellung von wasserfreiem Vanadin(III)-chlorid[5]

Nach Überleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorgas über Schwefelmonochlorid wird der mit S_2Cl_2 beladene Chlorstrom durch ein mit V_2O_5 beschicktes Verbrennungsrohr geleitet, das auf 500° C erhitzt wird. An dieses Rohr schließt sich ein zweites an, das durch einen auf etwa 700° C geheizten Glühofen geführt ist. Eine in einer Eis/NaCl-Kältemischung befindliche Vorlage dient zur Aufnahme des übergehenden VCl_4/S_2Cl_2-Gemisches. Aus der in der Vorlage sich ansammelnden schwarzbraunen Flüssigkeit wird unter trockenem CO_2 das Schwefelmonochlorid abdestilliert, während Vanadintrichlorid zurückbleibt. Das als violettes Pulver anfallende VCl_3 wird im CO_2-Strom noch kurze Zeit kräftig erhitzt, um S_2Cl_2 möglichst quantitativ zu entfernen, sodann unter SO_2 in eine trockene Pulverflasche abgefüllt.

Die Analyse des so erhaltenen Produktes ergab:

	Gefundene Werte in %		Theor. Wert in %
V^{III}	31,8	32,1	32,4
Cl	67,0	67,2	67,6.

Die Differenz von rund 1% gegenüber dem theoretischen Wert dürfte neben geringen schwefelhaltigen Verunreinigungen, die von der Darstellung herrühren, bei den Werten für V^{III} innerhalb der Fehlergrenze der verwandten Titrationsmethode mit $n/10$-$KMnO_4$ in 3—4-*n*. schwefelsaurer Lösung liegen.

2. Darstellung von Hexamethylalkoholato-vanadin(III)-chlorid $[V(CH_3OH)_6]Cl_3$

Wasserfreies VCl_3 löst sich in absolutem Methanol mit schwach positiver Wärmetönung mit grüner Farbe auf. Zur Verhinderung der Oxydation durch Luftsauerstoff wird unter trockenem Stickstoff gearbeitet und zu möglichst vollständiger Lösung des Trichlorids am Rückfluß kurz gekocht. Sodann wird von noch eventuell vorhandenem Ungelöstem abfiltriert und die so erhaltene Lösung an der Wasserstrahlpumpe in der Kälte durch Abpumpen des leicht flüchtigen Methanols konzentriert. Alsbald scheiden sich jadegrüne Kristalle des Salzes ab, die abgenutscht und kurz mit absolutem Äther nachgewaschen werden.

Die so erhaltenen Kristalle zersetzen sich an der Luft schon nach kurzer Zeit unter Braunfärbung (Ersatz von CH_3OH durch H_2O, sodann Hydrolyse). In geschlossenen Gefäßen unter ihrem eigenen Dampfdruck sind sie jedoch für 1—2 Tage haltbar. Bei längerem Stehen geht die jadegrüne Farbe langsam in eine dunkelgrüne über. Die Kristalle zerfließen allmählich und es läßt sich freie Salzsäure im Dampfraum nachweisen. Diese Erscheinung dürfte in einer Alkoholyse ihre Erklärung finden.

Die Analyse des frisch bereiteten Salzes ergab:

	Gefundene Werte in %			Theor. Wert in %
V^{III}	14,9	15,4	15,8	14,6
Cl	31,3	30,5	30,8	30,4
C	19,2	18,5	18,7	20,6
H	6,8	6,3	6,6	6,9.

Die zu hohen Vanadinwerte erklären sich durch die Ungenauigkeit der Endpunktsbestimmung bei der Titration mit $n/10$-$KMnO_4$ in 3—4-*n*. H_2SO_4, verursacht durch das Methanol, das auch beim Arbeiten in der Kälte reduzierend wirkt und daher einen geringen Mehrverbrauch an Permanganat bedingt.

Die zu niedrigen Kohlenstoffwerte sind verursacht durch die Schwierigkeiten bei der Verbrennung der Substanz, die einer normalen Elementaranalyse unterworfen wurde. Dabei zeigt sich, daß als Rückstand kein reines V_2O_5 verbleibt (Carbidbildung).

3. Darstellung des Ammonium- und Caesiumvanadin(III)-alauns

Die Darstellung des Ammoniumalauns erfolgte nach den Angaben von J. Meyer und Markowicz[6], wobei Ammoniumvanadat, H_2O und konz. H_2SO_4 bei gelinder Wärme mit gasförmigem SO_2 behandelt werden, bis eine klare tiefblaue Lösung entstanden ist. Diese wird durch Kochen von überschüssigem SO_2 befreit und dann die ammoniumsulfat-haltige Vanadylsulfatlösung an Pb-Elektroden in einer Elektrolysierapparatur unter CO_2-Atmosphäre elektrolysiert. Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Tondiaphragma voneinander getrennt. Aus der grünen Lösung scheiden sich kleine blauviolette Kristalle des Alauns aus.

Durch Zugabe von Caesiumsulfat zu Vanadylsulfat-Lösungen und anschließender Reduktion kann der Caesiumalaun erhalten werden.

Die Züchtung größerer, bis zu 25 mm großer, gut ausgebildeter Oktaeder, die zur Anfertigung der Schliffe für

[4] S. C. Furman u. C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1785 [1950].

[5] S. Matignon u. R. Bourion, Chem.-Ztg. **29**, 780 [1905]; Gmelin's Hdb. anorg. Chem. Vanadin, S. 117, 119 [1908].

[6] J. Meyer u. E. Markowicz, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 211 [1926].

die spektroskopische Untersuchung notwendig waren, erfolgte nach den bei unseren Untersuchungen über den Caesiumtitan(III)-alaun bewährten Methoden[2]. Die Vanadinalaune sind etwas beständiger als der Caesiumtitan(III)-alaun. Sie können vorteilhaft ebenfalls unter Zedernöl aufbewahrt werden.

4. Reinigung der für die spektroskopischen Untersuchungen verwandten Lösungsmittel

Die verwandten Alkohole (Methanol, Äthanol und *iso*-Butanol) wurden nach der Vorschrift von Pestemer[7] gereinigt und durch Kochen über Ca-Metall und zweimaliges Fraktionieren in einer Kolonne wasserfrei gemacht.

Siedepunkte und Brechungsindizes der für die spektroskopischen Messungen verwandten gereinigten Lösungsmittel sind folgende:

	$Sdp._{760}$ in °C	n_D^{20}
Methanol	64,7	1,3290
Äthanol	78,3	1,3622
iso-Butanol	99,5 — 99,6	1,3967

5. Absorptionsspektren von wasserfreiem VCl_3 in Methanol, Äthanol und *iso*-Butanol

Die Spektren wurden mit einem Quarzspektrographen Q 24 (Zeiß) sowie einem Steinheil-Universalglasspektrographen aufgenommen, unter Verwendung einer Wasserstofflampe als Lichtquelle für das ultraviolette und einer Xenon-Hochdrucklampe für das sichtbare Spektralgebiet. Zur Wellenlängenbestimmung diente ein Eisenbogen. Als Küvetten fanden Baly-Rohre aus Quarz bzw. Glas Verwendung. Weiterhin wurden die Spektren noch mittels eines Beckmann-Spektralphotometers nachgemessen, besonders, um die im roten Gebiet liegenden Teile der Absorptionsspektren genauer vermessen zu können.

Die Temperatur der untersuchten Lösungen lag zwischen 20 und 22° C (Raumtemperatur).

Untersucht wurden durch Auflösen von wasserfreiem VCl_3 in den absoluten Alkoholen durch Kochen unter trockenem Stickstoff erhaltene Lösungen, deren Konzentration an V^{III} etwa 0,04 Mol/*l* betrug. Die Lösungen wurden stets 5—6 Stdn. nach dem Ansetzen untersucht, um die notwendige Zeit, die besonders bei den höheren Alkoholen (C_2H_5OH und *iso*-C_4H_9OH) bis zur Ausbildung der grünen Endfarbe nötig ist — zunächst entstehen braungrüne Zwischenfarben — zu gewährleisten.

Abb. 1 zeigt die gemessenen Absorptionsspektren. Dabei ist das von Furman und Garner[4] aufgenommene Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions, umgerechnet auf den log ε-Maßstab, mit eingezeichnet.

Die Lagen der Maxima der beiden im sichtbaren Spektralgebiet gelegenen schwachen Banden sind bei allen drei verwandten Alkoholen fast identisch. Lediglich in den Extinktionswerten sind geringe Unterschiede zu beobachten.

Die Spektren zeigen denselben Typus wie das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions, jedoch ist eine Rotverschiebung und Extinktionserhöhung festzustellen.

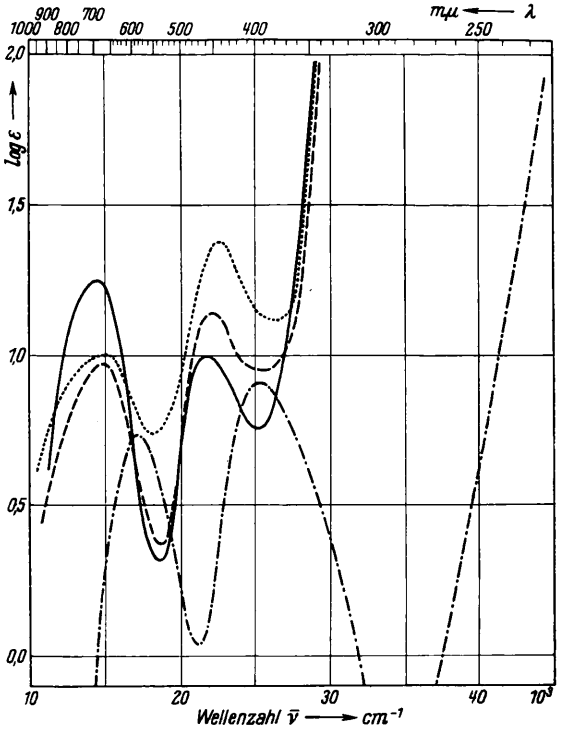


Abb. 1. Absorptionsspektren von Hexaquo- und Hexaalkoholatovanadin(III)-Ionen in Lösung.

		Maxima	
$V^{III}(ClO_4)_3$	------ in $HClO_4$	580 mμ	400 mμ
VCl_3 0,04 Mol/*l*	····· in CH_3OH	675 mμ	445 mμ
	- - - - - in C_2H_5OH	675 mμ	448 mμ
	——— in *iso*-C_4H_9OH	688 mμ	455 mμ

6. Absorptionsspektren der kristallisierten Vanadinalaune[8]

Zur Untersuchung gelangten planparallel geschliffene Kristallplatten[9] von 0,5 und 1 mm Dicke des $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

Für den sichtbaren Spektralbereich wurde ein Steinheil-Universalglasspektrograph, für das ultraviolette Gebiet ein Q 24 (Zeiß) benutzt. Als Lichtquellen fanden eine Osram-Punktlampe sowie eine Wasserstofflampe Verwendung. Ein Eisenbogen diente als Vergleichspektrum zur Wellen-

[7] H. Pestemer, Z. angew. Chem. **63**, 118 [1951].

[8] Die Spektren sind der Diplomarbeit von L. Luft-Zurakowski (Frankfurt a. M. 1951) entnommen.

[9] Die Schliffe wurden von der Firma Dr. Steeg u. Reuter, Bad Homburg v. d. Höhe, angefertigt.

längenbestimmung. Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer von Zeiß ausphotometriert. Als Plattenmaterial fand Perutz-Peromnia 19/10 Din panchromatisch Verwendung. Die Untersuchungen fanden bei Zimmertemperatur (20° C) statt. Die sonstige Versuchstechnik entsprach weitgehend der von uns bei der Untersuchung des Titanalauns[2] verwandten.

In Abb. 2 sind die gemessenen Kurven für beide untersuchte Alaune angegeben. Die Spektren, die für beide Alaune nahezu völlig identisch sind, zeigen

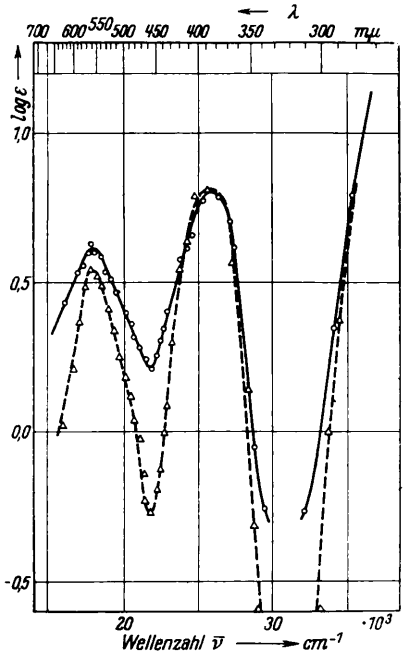


Abb. 2. Absorptionsspektren von Ammonium- und Caesiumvanadinalaun.

		Maxima	
-----	$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	562 mμ	389 mμ
———	$CsV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	562 mμ	389 mμ

zwei schwache, praktisch gleich hohe Banden mit 562 mμ und 389 mμ als Werte für die Maxima.

Die Werte für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε wurden erhalten unter Berücksichtigung der Dichtewerte für die Alaune (Ammoniumalaun: $\varrho = 1{,}69$; Caesiumalaun: $\varrho = 2{,}0$), woraus für die jeweiligen Konzentrationen an Vanadin in Mol/*l* folgt: 3,52 und 3,36 Mol/*l*.

Es wurde mit Absicht, wie auch bei unseren Messungen am Titanalaun, ε berechnet, obwohl es im allgemeinen bei Festkörpern üblich ist, den Bunsenschen Extinktionskoeffizienten a anzugeben und die Konzentration c nicht mit in die Rechnung hineinzunehmen. Durch die Angabe von ε bzw. $\log\varepsilon$ ist ein direkter Vergleich der Kristallspektren mit den Lösungsspektren möglich.

Diskussion der Versuchsresultate

Im Hinblick auf die von Ilse und dem einen von uns[3] angestellten theoretischen Überlegungen interessieren die Lichtabsorptionsverhältnisse beim dreiwertigen Vanadin. Hier liegt der Fall eines Ions mit zwei d-Elektronen vor. Besonders das Hexaquovanadin(III)-Ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$, bei dem wir ein Komplexfeld oktaedrischer Symmetrie haben, ist zur Prüfung der Theorie von Bedeutung.

VCl_3 löst sich in zur Vermeidung starker Hydrolyse angesäuertem Wasser mit grüner Farbe. Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in gekühlte Lösungen ist ein grünes Hexahydrat[10] $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$ erhältlich. In den grünen Lösungen sind nach den Untersuchungen von Furman und Garner[4] neben Hexaquovanadin(III)-Ionen auch bereits infolge partieller Hydrolyse nach der Gleichung

$$[V(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3^+O$$

Hydroxo-pentaquo-vanadin(III)-Ionen vorhanden. Letztere bedingen infolge starker Absorption (Bandenmaximum bei 430 mμ, $\varepsilon = 200$) die grüne Farbe. Das Spektrum des reinen Hexaquo-vanadin(III)-Ions konnte durch Untersuchung des Vanadin(III)-perchlorats bei hoher Perchlorsäure-Konzentration ermittelt werden. Bei hohen Perchlorsäure-Konzentrationen ist die Hydrolyse stark zurückgedrängt, so daß man bei Untersuchung solcher Lösungen unter Berücksichtigung geringer Korrekturen für die in kleinen Anteilen noch vorhandenen Ionen $[V^{III}(H_2O)_5OH]^{2+}$ und $V^{IV}O^{+}_{aq.}$ das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions erhält.

Das von Furman und Garner auf diesem Wege erhaltene Spektrum von $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ist in Abb. 1 eingezeichnet, wobei die Extinktionswerte auf den $\log\varepsilon$-Maßstab umgerechnet wurden. Die blauviolette Farbe, die diesem Ion zukommt, ist durch eine Bande mit einem Maximum bei 580 mμ, $\log\varepsilon = 0{,}74$ bedingt. Eine weitere nahezu gleichhohe kurzwelligere Bande hat ihren Schwerpunkt bei 400 mμ, $\log\varepsilon = 0{,}92$. Im kurzwelligen ultravioletten Gebiet erfolgt ein steiler Anstieg in der Gegend von 250 mμ.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Theorie, wonach durch Aufspaltung des ^3F-Grundterms des freien V^{3+} im Feld bei O_h-Symmetrie 3 Terme hervorgehen. Es sind dann 2 Übergänge

[10] J. Meyer u. R. Backa, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 177 [1924].

zwischen den Aufspaltungsprodukten möglich, die als reine Elektronenübergänge verboten, jedoch in Verbindung mit geeigneten Schwingungen des Komplexions möglich sind. In Anbetracht mit den in der Rechnung verwandten Näherungen ist die Übereinstimmung als befriedigend zu betrachten.

Vanadin(III)-chlorid ist in niederen einwertigen Alkoholen mit grüner Farbe löslich. Es liegt die Vermutung nahe, daß eventuell in diesen alkoholischen Lösungen Komplexionen der Form $[V(alk)_n]^{3+}$ — wobei n die Koordinationszahl bedeutet — vorliegen.

Es gelang uns, aus den Lösungen von wasserfreiem VCl_3 in absolutem Methanol jadegrüne Kristalle zu isolieren, denen nach der Analyse die Zusammensetzung $VCl_3 \cdot 6\,CH_3OH$ zukommt. Wir glauben daher — besonders in Verbindung mit den spektroskopischen Befunden — in den grünen Lösungen von VCl_3 in CH_3OH Vanadin(III)-hexamethylalkoholato-Ionen $[V(CH_3OH)_6]^{3+}$ annehmen zu dürfen.

Das Absorptionsspektrum einer etwa 0,04 Mol/l V^{III} enthaltenden Lösung von VCl_3 in CH_3OH (Abb. 1) zeigt denselben Typus wie das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions. Beide Banden sind lediglich nach dem roten Spektralgebiet verschoben und etwas höher.

Bei Verwendung von absolutem Äthanol erhält man über bräunliche Zwischenfarben ebenfalls grüne Lösungen. Hier gelang es ebensowenig wie bei anderen höheren Alkoholen kristallisierte Produkte zu isolieren. Anscheinend machen sich die aliphatischen Reste bei höheren Alkoholen gegenüber dem weitaus „wasserähnlicheren" CH_3OH störend bemerkbar. Man erhält beim Einengen an der Pumpe nur viskose Lösungen von sirupöser Konsistenz und saftgrüner Farbe.

Die Absorptionsspektren von VCl_3 in C_2H_5OH und *iso*-Butanol (0,04 Mol/l V^{III}) sind ebenfalls in Abb. 1 zu sehen und sind bezüglich der Lage der Maxima beider Banden mit dem Spektrum von VCl_3 in CH_3OH weitgehend identisch. Wir glauben daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß auch in diesen Lösungen Alkoholatokomplexe analoger Konstitution wie im Falle des Methanols vorliegen.

Lagen und Extinktionswerte beider Banden der Lösungen von VCl_3 in den verschiedenen Alkoholen sind:

Bande I		Bande II		
λ	log ε	λ	log ε	
675 mμ	0,99	450 mμ	1,14	CH_3OH
675 mμ	1,02	448 mμ	1,37	C_2H_5OH
688 mμ	1,26	455 mμ	1,00	*iso*-C_4H_9OH.

Diese Meßergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie, wonach bei gleicher Symmetrie (Symm.-Gr. O_h) beim Übergang von H_2O zu Alkohol in erster Sphäre des Komplexions infolge der kleineren Momente der Alkohole eine Rotverschiebung der beiden Banden zu erwarten ist. Die Dipolmomente sind für *iso*-Butanol 1,58, für Methanol 1,68 und für Äthanol 1,70 gegenüber H_2O 1,84 (gemessen in Debye-Einheiten).

Beim Auflösen von wasserfreiem VCl_3 in den verschiedenen absoluten, einwertigen Alkoholen kann man folgende interessante Beobachtung machen.

VCl_3 löst sich in Methanol beim Erwärmen sofort mit grüner Farbe. Nimmt man Äthanol, tritt zunächst eine gelbbraune bis grünbraune Zwischenfarbe auf, die nach kurzer Zeit in eine rein grüne Endfarbe übergeht. Benutzt man *iso*-Butanol als Lösungsmittel, so ist zunächst die Lösung rein bräunlich gefärbt und geht dann im Laufe von einigen Minuten über grünbraune Mischfarben nach Grün über. Hier ist die Zeit bis zur Ausbildung der grünen Endfarbe länger als beim Äthanol. Ferner ist die zuerst auftretende Lösungsfarbe beim *iso*-Butanol rein gelbbraun, wogegen beim Äthanol die Anfangsfarbe schon grünstichig ist.

Dieser Effekt, der nicht auf einer Änderung der Oxydationsstufe des Vanadins beruhen kann — der Permanganatverbrauch ist am Anfang und am Ende des Vorgangs derselbe —, dürfte vermutlich seine Erklärung in einer Zeitabhängigkeit der Komplexbildung, die über Zwischenstufen verläuft, seine Erklärung finden. Wie aus den Spektren der grünen Endlösungen hervorgeht, ist der Endlösungszustand in allen Fällen sicherlich derselbe. Es liegen grüne Hexaalkoholato-Komplexe vor. Die Bildung derselben geht beim sehr stark „wasserähnlichen" CH_3OH praktisch am schnellsten vor sich, schon langsamer beim Äthanol, und dauert beim *iso*-Butanol am längsten.

Im Hinblick auf die interessierenden Absorptionseigenschaften des Ions $[V(H_2O)_6]^{3+}$, das in Lösung nur in Vanadin(III)-perchloratlösungen mit starkem Perchlorsäure-Überschuß rein vorhanden ist, haben wir weiterhin die beiden Vanadin(III)-alaune, $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums in kristallisiertem Zustand bei Zimmertemperatur untersucht. Aus den Strukturuntersuchungen der Alaune[11] weiß man, daß

[11] K. Spangenberg, Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A **1949**, 99. H. Lipson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **151**, 347 [1935], und vorangehende Arbeiten.

speziell im Fall der β-Alaune, um die es sich hier handelt, das dreiwertige Metallion genau oktaedrisch von 6 H_2O-Molekülen in erster Sphäre umgeben ist, an die sich weitere 6 H_2O-Moleküle in zweiter Sphäre anschließen (näheres vgl. [2]). Die Verhältnisse im Alaun sind also ähnlich denjenigen bei den freien Hexaquo-Ionen in der Lösung, nur mit dem Unterschied, daß zu dem durch die Liganden bedingten

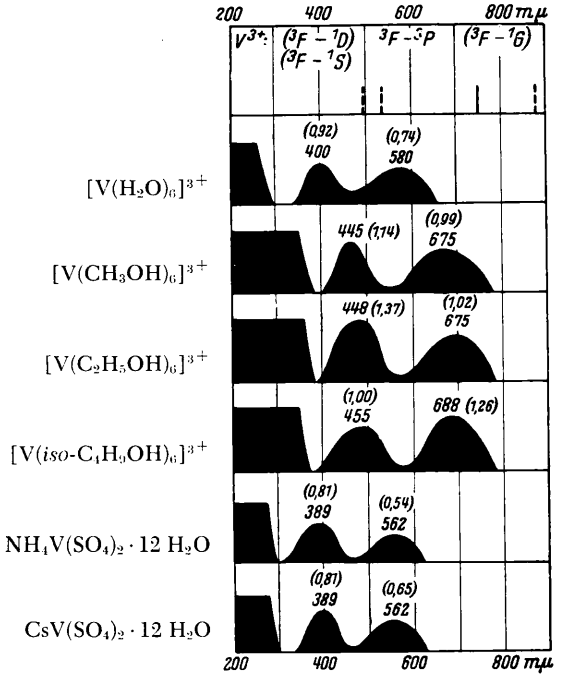


Abb. 3. Übersicht über die Spektren von V^{3+}-Komplexionen der Symmetriegruppe O_h (schematisch), $T = 20°$ C.

Komplexfeld noch zusätzlich das Madelungsche Gitterfeld hinzukommt.

Abb. 3 gibt die gemessenen Absorptionsspektren beider Alaune an. Der Gesamttypus der Spektren, die sich untereinander nur unwesentlich unterscheiden, gleicht weitgehend demjenigen des Hexaquo-vanadin-(III)-Spektrums. Die Intensitätsverhältnisse sind sehr ähnlich, beide Banden sind jedoch gegenüber dem Spektrum des freien Hexaquo-Ions um 11 bzw. 18 mμ nach dem kurzwelligen Spektralgebiet verschoben. Die Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen beim Übergang vom Lösungsspektrum zum Kristallspektrum beobachteten auch Rehberg und Schloßmacher[12] bei $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$, dort beträgt der Effekt der Verschiebung des Bandenmaximums 15 mμ.

In Abb. 3 sind die gemessenen Spektren nochmals schematisch übersichtlich zusammengestellt. In der obersten Spalte sind zum Vergleich die längstwelligen Absorptionslinien des freien gasförmigen V^{3+} eingezeichnet. Gestrichelt sind solche Absorptionslinien, die Interkombinationslinien darstellen. Die Zahlenangaben bedeuten Wellenlänge und Logarithmus des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die Bandenmaxima.

Die Wellenzahldifferenzen für die Maxima der beiden Banden bei allen Komplexionen oktaedrischer Symmetrie des V^{3+}, die hier untersucht wurden, sind sehr ähnlich, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	$\Delta\bar{\nu}_{I\,II}$ in cm^{-1}
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	7760
$[V(CH_3OH)_6]^{3+}$	7650
$[V(C_2H_5OH)_6]^{3+}$	7500
$[V(iso\text{-}C_4H_9OH)_6]^{3+}$	7440
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	7910
$CsV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	7910

Der Gang der Differenzen ist in Übereinstimmung mit dem, was man nach der Theorie zu erwarten hat, derselbe wie der Gang der Dipolmomente der Liganden.

[12] C. H. Rehberg u. K. Schloßmacher, Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A **1944**, 81.

Über die Absorptionsspektren elektrostatischer Komplexionen dreiwertiger Übergangselemente mit oktaedrischer Symmetrie

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen 5. Mitteilung

Von HERMANN HARTMANN und HANS LUDWIG SCHLÄFER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

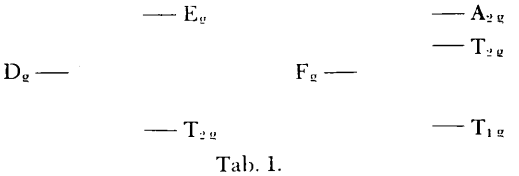
(Z. Naturforschg. **6a**, 760–763 [1951]; eingegangen am 4. September 1951)

Es wird gezeigt, daß man die langwelligen Absorptionsspektren der magnetisch normalen oktaedrischen Komplexionen mit den Übergangsmetallionen Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} und Fe^{3+} verstehen kann, wenn man annimmt, daß die schwachen langwelligen Banden durch Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten der jeweiligen Grundterme entstehen, wobei die Aufspaltungen durch das elektrostatische Feld der Liganden zustande kommen.

Es ist gezeigt worden, daß bei dem zweifellos elektrostatisch aufzufassenden Ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ das von den Liganden herrührende elektrische Feld den ^2D-Grundterm des freien Ti^{3+}-Ions in zwei Terme aufspaltet, von denen jeder zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Ions (O_h) gehört[1]. Eine Abschätzung der Größe der Aufspaltung mit Hilfe einer Störungsrechnung hat ergeben, daß ein Übergang zwischen den beiden Aufspaltungsprodukten einer Absorptionsfrequenz im sichtbaren Spektralgebiet entsprechen müßte. Da im einfachen Fall des Ti^{3+} sonst keine tiefliegenden Terme existieren, konnten wir die im sichtbaren Spektralbereich liegende schwache Absorptionsbande diesem Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit zuordnen und damit eine Erklärung der sonst rätselhaften Farbabsorption der wäßrigen Lösungen von Titan(III)-Salzen geben[2].

Wir wollen in dieser Mitteilung von dem bei der Untersuchung der Titan(III)-Spektren gewonnenen Standpunkt aus den langwelligen Teil der Absorptionsspektren der oktaedrischen elektrostatischen Komplexionen mit den Zentralionen: V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} sowie Fe^{3+} diskutieren. Dazu ist es nötig, daß wir zunächst die möglichen Termaufspaltungen qualitativ betrachten.

Die Symbole S, P, D usw. können in bekannter Weise als Symbole für die irreduziblen Darstellungen der vollen Kugeldrehgruppe aufgefaßt werden. Wenn man eine dieser Darstellungen betrachtet und aus ihr diejenigen Matrices herausgreift, die Symmetrieoperationen entsprechen, die auch in der Oktaedergruppe O vorkommen, so bilden diese Matrices eine im allgemeinen noch reduzible Darstellung der Oktaedergruppe O. Durch Bestimmung der irreduziblen Darstellungen der Gruppe O, die in der gebildeten reduziblen Darstellung enthalten sind, erhält man Auskunft darüber, zu welcher Darstellung von O die Terme gehören, die aus einem Term des kugelsymmetrischen Gebildes entstehen, der zu der betrachteten irreduziblen Darstellung der Kugeldrehgruppe gehört und wieviele Terme es sind. Dasselbe Verfahren kann man anwenden, wenn man nicht von den Darstellungen der Kugeldrehgruppe, sondern von denen der Kugeldrehspiegelungsgruppe ausgeht, wenn man also untersuchen will, welche Terme bei Einwirkung eines Feldes von der Symmetrie O_h aus einem Term des kugelsymmetrischen Falles hervorgehen, von dem man zusätzlich noch weiß, ob es ein gerader oder ungerader Term ist. Da wir es im folgenden nur mit geraden Termen zu tun haben, die wir durch den Index g charakterisieren, erhalten wir in der angegebenen Weise die in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsbilder.



Tab. 1.

[1] 1. Mitt.: F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. **197**, 239 [1951].

[2] 2. Mitt.: H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197**, 116 ff. [1951].

[Die Reihenfolge der Terme läßt sich gruppentheoretisch nicht ermitteln. In der Darstellung sind die Reihenfolgen angegeben, die eine Störungsrechnung bei Ti^{3+} (^2D) und V^{3+} (^3F) ergibt. Die Termordnung bei Cr^{3+} (^4F) z. B. ist gerade umgekehrt wie die bei V^{3+}.]

Die tiefliegenden Terme der freien Ionen Ti^{3+} bis Fe^{3+} gehören jeweils zur Elektronenkonfiguration d^n mit $n = 1$ bis 5. Sie sind also alle gerade. Wir haben nun von vorneherein zwei Aufspaltungsfälle bei der Einwirkung eines Feldes der Symmetrie O_h zu unterscheiden:

1. Der Grundterm des Komplexions geht aus dem Grundterm des freien Ions hervor, er ist mit anderen Worten ein Aufspaltungsprodukt dieses Terms.

2. Ein Aufspaltungsprodukt eines im freien Ion höher liegenden Terms kommt bei der Einschaltung des Störungsfeldes der Liganden unter die Aufspaltungsprodukte aller anderen Terme zu liegen. Wenn der Term des freien Ions, aus dem der Grundterm des Komplexions in dieser Weise hervorgegangen ist, andere Multiplizität besitzt als der Grundterm des freien Ions, muß das magnetische Verhalten des Komplexions „anomal" sein.

Welcher der beiden Fälle jeweils vorliegt, läßt sich nur durch eine an die gruppentheoretischen Überlegungen sich anschließende Störungsrechnung entscheiden. Immerhin gibt aber „normales" magnetisches Verhalten einen, wenn auch nicht völlig eindeutigen, so doch sehr starken Hinweis darauf, daß Fall 1 vorliegt. Die von uns hier in Betracht gezogenen Komplexionen der Ionen Ti^{3+} bis Fe^{3+} zeigen „normales" magnetisches Verhalten.

Wenn Fall 1 vorliegt, interessieren für das optische Verhalten wegen der Auswahlregel, daß praktisch nur Übergänge zwischen Termen gleicher Multiplizität vor sich gehen, nur Terme, die dieselbe Multiplizität besitzen wie der Grundterm des Komplexions. Diese kann man sich in Gruppen zusammengefaßt denken, von denen jede beim Einschalten des Störfeldes aus einem Term des freien Ions entstanden ist. Terme, die zu verschiedenen Gruppen, aber zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, können sich nicht überkreuzen, beeinflussen aber ihre Lage gegenseitig in Gestalt einer Konfigurationswechselwirkung. Das rührt daher, daß unabhängig von der Gruppenzugehörigkeit alle Terme zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung aus *einem* Säkularproblem der Störungsrechnung hervorgehen. Wenn im freien Ion die angeregten Terme, die dieselbe Multiplizität haben wie der Grundterm, von diesem weit genug entfernt sind, dürften Überschneidungen von Termen, die zu verschiedenen Gruppen und verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören, kaum vorkommen. Wir haben deshalb, obwohl wir bisher Störungsrechnungen nur für Ti^{3+}, V^{3+} und Cr^{3+} durchgeführt[1,3] und die ausgesprochene Vermutung insbesondere beim V^{3+} bestätigt gefunden haben, bei der folgenden Diskussion angenommen, daß keine Überschneidungen stattfinden. Unter dieser Voraussetzung ist die Zahl der langwelligen Banden der Komplexionen, wie aus der Tab. 1 hervorgeht, einfach durch die Bahndrehimpulsquantenzahl bzw. die diesem Term zugehörige irreduzible Darstellung der Kugeldrehgruppe bestimmt. Die langwelligen Banden entstehen durch Übergang von dem tiefsten zu den anderen Aufspaltungsprodukten des Grundterms des freien Ions. Sie sind schwach, weil alle diese Übergänge, wie man leicht nachrechnen kann, als reine Elektronenübergänge verboten sind und nur in Kombination mit Schwingungsübergängen vonstatten gehen können.

Elektrostatische Komplexionen oktaedrischer Symmetrie der Ionen Ti^{3+} bis Mn^{3+} sollten also eine schwache langwellige Bande aufweisen, wenn der Grundterm des freien Ions ein D-Term ist, und sie sollten zwei schwache langwellige Banden aufweisen, wenn der Grundterm des freien Ions ein F-Term ist. Die Grundterme der freien Ionen sind in Tab. 2 angegeben.

Ti^{3+}	^2D
V^{3+}	^3F
Cr^{3+}	^4F
Mn^{3+}	^5D
Fe^{3+}	^6S

Tab. 2. Grundterme der freien Ionen.

Wie wir in der zweiten Mitteilung[2] gezeigt haben, ist bei dem Ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ die Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment, da dieses Ion eine schwache langwellige Bande besitzt. Daß das Ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$ zwei schwache langwellige Banden aufweist, haben Furman und Garner[4] gezeigt. Ebenso fanden wir bei der Untersuchung der kristallisierten Vanadin(III)-alaune $[NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ und $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ zwei schwache Banden[5]. Wir konnten außerdem in der

[3] 3. Mitt.: F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. Naturforschg. **6a**, 751 [1951].

[4] S. C. Furman u. C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1785 [1950].

[5] 4. Mitt.: H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. **6a**, 754 [1951].

4. Mitteilung[5] zeigen, daß die ebenfalls oktaedrischen Ionen $[V(alk)_6]^{3+}$ (alk. = Methanol, Äthanol und *iso*-Butanol) auch zwei schwache langwellige Banden besitzen und daß die geringfügige Verschiebung der beiden Maxima gegenüber der Lage beim Hexaquovanadin(III)-Ion qualitativ im Sinne der Störungsrechnung erklärt werden kann. Die elektrostatischen Komplexionen oktaedrischer Symmetrie von Cr^{3+} sollten zwei schwache Banden zeigen. Nach Messungen von Tsuchida und Kobayashi[6] an $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ist dies auch der Fall. Besonders interessant war für uns der Fall des Mn^{3+}, das einen ^5D-Term als Grundterm besitzt, und bei dessen oktaedrischen Komplexen deshalb wieder nur eine schwache Bande zu erwarten war. Da in Mangan(III)-Salzlösungen wegen der Bildung von Acidoverbindungen sehr undurchsichtige Verhältnisse herrschen, blieb als einziges geeignetes Objekt für eine spektroskopische Untersuchung der Caesium-mangan(III)-alaun. Über die Herstellung dieser äußerst instabilen Substanz und die Durchführung und genauen Ergebnisse der optischen Untersuchung werden wir an anderer Stelle berichten. Wir kennen aber jetzt schon sicher den sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums, in dem eine schwache Bande liegt, und wir können außerdem mit Sicherheit angeben, daß vor dem starken Absorptionsanstieg im kurzwelligen UV keine schwache Bande mehr auftritt.

In der jüngsten Zeit haben außerdem Scheffer und Hammaker[7] das Absorptionsspektrum des Ions $[MnF_6]^{3-}$ ermittelt und dabei eine schwache langwellige Bande gefunden, deren Maximum bei 460 mμ liegt, während das des Caesiummangan(III)-alauns von uns bei 475 mμ gefunden wurde. Auch beim Mn^{3+} sind also die Beobachtungen in Übereinstimmung mit unseren theoretischen Vorstellungen.

Der Fall des Eisen(III)-Ions, das durch Anlagerung von 6 H_2O-Molekülen ein magnetisch normales Komplexion ergibt, ist besonders interessant, weil der aus der Konfiguration d^5 hervorgehende Grundterm des freien Fe^{3+}-Ions ein ^6S ist und aus derselben Konfiguration sonst nur Terme niedrigerer Multiplizität hervorgehen. Ein S-Term kann natürlich beim Hinzukommen des Komplexfeldes nicht aufspalten, so daß für den langwelligen Teil des Absorptionsspektrums des Ions $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ nur Interkombinationsbanden zwischen Termen verschiedener Multiplizität in Frage kommen. Diese müßten aber wesentlich schwächer sein als die schwachen Banden der übrigen hier betrachteten Komplexe. Tatsächlich zeigt das Absorptionsspektrum dieses Ions nach Messungen von v. Kiss und Mitarbeitern[8] sowie Rabinowitch und Stockmayer[9], das wir zusammen mit den Absorptionsspektren der schon besprochenen Ionen in Abb. 1 schematisch wiedergegeben haben, einen zwischen 350 und 400 mμ beginnenden starken UV-

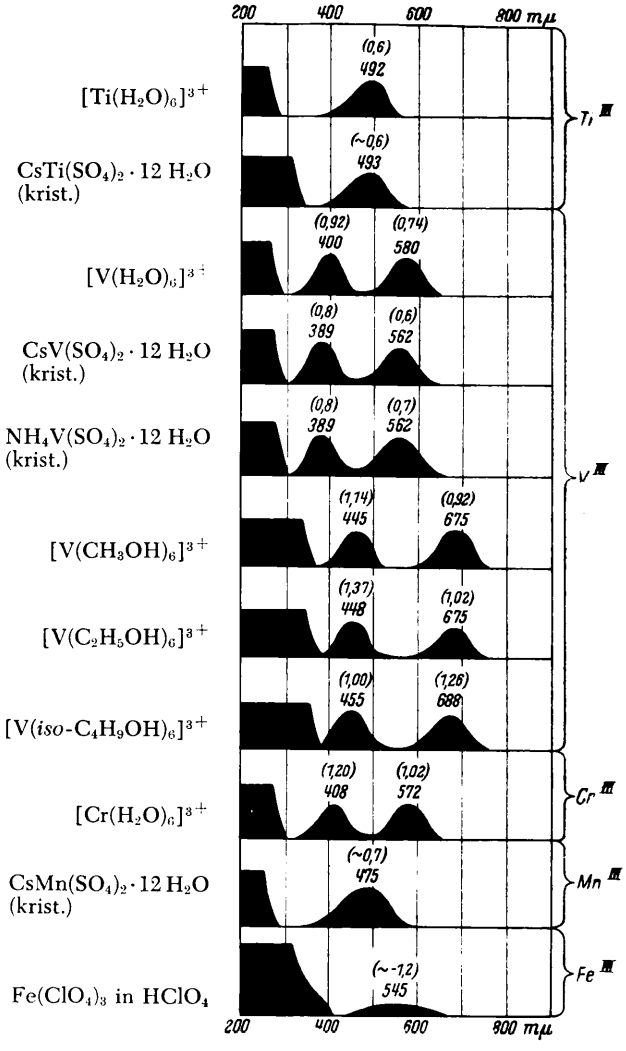


Abb. 1. Schematische Darstellung der Absorptionsspektren von Komplexionen mit O_h-Symmetrie. (Zahlen in Klammern bedeuten $\log \varepsilon$ für das Bandenmaximum.)

[6] R. Tsuchida u. M. Kobayashi, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 476 [1938].

[7] E. R. Scheffer u. E. M. Hammaker, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2575 [1950].

[8] A. v. Kiss, J. Abraham u. I. Hegedüs, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 99 [1940].

[9] E. Rabinowitch u. W. H. Stockmayer, J. Amer. chem. Soc. **64**, 335 [1942].

Anstieg; im langwelligen Gebiet aber nur eine Absorption deren log ε den Wert $-1{,}2$ nie überschreitet, während die log ε-Werte der schwachen langwelligen Banden der übrigen hier besprochenen Komplexionen alle größenordnungsmäßig bei $+1$ liegen. Die langwelligen Absorptionsbanden des $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ sind also in Übereinstimmung mit der Theorie um mindestens den Faktor 100 schwächer als die der übrigen vergleichbaren Ionen.

Beim hydratisierten $Mn^{2+}_{aq.}$-Ion liegen, da dieses Ion ebenfalls die Konfiguration d^5 besitzt, ganz analoge Verhältnisse vor, und tatsächlich zeigt das Absorptionsspektrum dieses Ions, worauf wir aber an dieser Stelle noch nicht näher eingehen wollen, im langwelligen Teil nur Banden, deren Intensität etwa gleich der der langwelligen Bande des hydratisierten $Fe^{3+}_{aq.}$-Ions ist. Fe^{3+} und Mn^{2+} spielen bei den Ionen der Übergangsmetalle hinsichtlich des optischen Verhaltens also dieselbe Rolle wie das Gd^{3+} in der Reihe der Seltenen Erden.

Die Deutung, die Deutschbein[10] für die Entstehung der beiden Chrombanden gegeben hat, halten wir für unzutreffend, da die Aufspaltungen der Terme der freien Ionen, die Deutschbein überhaupt nicht in Betracht zieht, nach den Ergebnissen unserer Störungsrechnungen so groß sind, daß Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten schon zu Absorptionen im sichtbaren Spektralgebiet Veranlassung geben. Außerdem läßt sich, abgesehen davon, daß Deutschbein den tiefliegenden ^4P-Term des Cr^{3+}-Ions nicht berücksichtigt, leicht zeigen, daß seine Deutung bei der Übertragung seiner Grundvorstellung auf die übrigen Komplexionen der Übergangsmetalle, die wir hier diskutiert haben, zu Ergebnissen führt, die nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen sind.

Unsere bisherigen Ergebnisse haben uns ermutigt, die theoretische Untersuchung der in den schönen Arbeiten von Linhard[11] mitgeteilten Bandenaufspaltungen bei Komplexionen niedrigerer Symmetrie von unserem Standpunkt aus in Angriff zu nehmen. Wir werden darüber in den folgenden Abhandlungen dieser Reihe berichten.

[10] O. Deutschbein, Z. Physik **77**, 489 [1932], und andere Arbeiten.

[11] M. Linhard u. M. Weigel, Über Komplexverbindungen VIII, Z. anorg. allg. Chemie (im Druck) sowie vorhergehende Arbeiten.

Methylcellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades in ihrer Auswirkung auf polarographische Reduktionen

Von Ludwig Holleck und Herbert J. Exner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6 a**, 763—767 [1951]; eingegangen am 17. September 1951)

Bei der polarographischen Reduktion 0,001-*mol.* gepufferter *p*-Nitranilin-Lösungen bei p_H 11,0 ergab sich bei Zusätzen von Methylcellulose eine Abhängigkeit der Beeinflussung der Stromspannungskurven vom Polymerisationsgrad des Zusatzes. Es kamen Präparate vom Polymerisationsgrad 125, 200, 315, 500, 590 zur Anwendung.

Bei gleicher Gewichtskonzentration zeigte das stärker abgebaute Produkt eine größere Wirkung als das höhermolekulare. Aus diesem Zusammenhang folgt, daß die Fadenmoleküle der Methylcellulose mit ihrer Molekülachse senkrecht zur Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert werden.

Für die Verwendung zur Maximumdämpfung ergibt sich danach, daß Methylcellulosen höheren Polymerisationsgrades bis zu größeren Gewichtskonzentrationen anwendbar sind, ohne daß es zu einer Veränderung der Kurvengestalt kommt.

Eine häufige Erscheinung bei der Aufnahme polarographischer Stromspannungskurven sowohl anorganischer als auch organischer Verbindungen ist das Auftreten sog. Maxima. Man versteht darunter das Ansteigen der Stromstärke, z. Tl. weit über den Diffusionsstrom hinaus, die dann bei einem bestimmten Potential fast momentan auf den Betrag des Diffusionsstromes zurückgeht. Um nun für die analytische Auswertung zu einer einwandfreien Ausmessung der Reduktionsstufen zu kommen, sucht man die auftretenden Maxima zu unterdrücken. Dies geschieht in der polarographischen Praxis meist durch oberflächenaktive Stoffe, die an der Quecksilberoberfläche der Tropfkathode adsorbiert werden. Als solche Maxima-

Anstieg; im langwelligen Gebiet aber nur eine Absorption deren log ε den Wert $-1{,}2$ nie überschreitet, während die log ε-Werte der schwachen langwelligen Banden der übrigen hier besprochenen Komplexionen alle größenordnungsmäßig bei $+1$ liegen. Die langwelligen Absorptionsbanden des $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ sind also in Übereinstimmung mit der Theorie um mindestens den Faktor 100 schwächer als die der übrigen vergleichbaren Ionen.

Beim hydratisierten $Mn^{2+}_{aq.}$-Ion liegen, da dieses Ion ebenfalls die Konfiguration d^5 besitzt, ganz analoge Verhältnisse vor, und tatsächlich zeigt das Absorptionsspektrum dieses Ions, worauf wir aber an dieser Stelle noch nicht näher eingehen wollen, im langwelligen Teil nur Banden, deren Intensität etwa gleich der der langwelligen Bande des hydratisierten $Fe^{3+}_{aq.}$-Ions ist. Fe^{3+} und Mn^{2+} spielen bei den Ionen der Übergangsmetalle hinsichtlich des optischen Verhaltens also dieselbe Rolle wie das Gd^{3+} in der Reihe der Seltenen Erden.

Die Deutung, die Deutschbein[10] für die Entstehung der beiden Chrombanden gegeben hat, halten wir für unzutreffend, da die Aufspaltungen der Terme der freien Ionen, die Deutschbein überhaupt nicht in Betracht zieht, nach den Ergebnissen unserer Störungsrechnungen so groß sind, daß Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten schon zu Absorptionen im sichtbaren Spektralgebiet Veranlassung geben. Außerdem läßt sich, abgesehen davon, daß Deutschbein den tiefliegenden ^4P-Term des Cr^{3+}-Ions nicht berücksichtigt, leicht zeigen, daß seine Deutung bei der Übertragung seiner Grundvorstellung auf die übrigen Komplexionen der Übergangsmetalle, die wir hier diskutiert haben, zu Ergebnissen führt, die nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen sind.

Unsere bisherigen Ergebnisse haben uns ermutigt, die theoretische Untersuchung der in den schönen Arbeiten von Linhard[11] mitgeteilten Bandenaufspaltungen bei Komplexionen niedrigerer Symmetrie von unserem Standpunkt aus in Angriff zu nehmen. Wir werden darüber in den folgenden Abhandlungen dieser Reihe berichten.

[10] O. Deutschbein, Z. Physik **77**, 489 [1932], und andere Arbeiten.

[11] M. Linhard u. M. Weigel, Über Komplexverbindungen VIII, Z. anorg. allg. Chemie (im Druck) sowie vorhergehende Arbeiten.

Methylcellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades in ihrer Auswirkung auf polarographische Reduktionen

Von Ludwig Holleck und Herbert J. Exner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **6 a**, 763—767 [1951]; eingegangen am 17. September 1951)

Bei der polarographischen Reduktion 0,001-*mol.* gepufferter *p*-Nitranilin-Lösungen bei p_H 11,0 ergab sich bei Zusätzen von Methylcellulose eine Abhängigkeit der Beeinflussung der Stromspannungskurven vom Polymerisationsgrad des Zusatzes. Es kamen Präparate vom Polymerisationsgrad 125, 200, 315, 500, 590 zur Anwendung.

Bei gleicher Gewichtskonzentration zeigte das stärker abgebaute Produkt eine größere Wirkung als das höhermolekulare. Aus diesem Zusammenhang folgt, daß die Fadenmoleküle der Methylcellulose mit ihrer Molekülachse senkrecht zur Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert werden.

Für die Verwendung zur Maximumdämpfung ergibt sich danach, daß Methylcellulosen höheren Polymerisationsgrades bis zu größeren Gewichtskonzentrationen anwendbar sind, ohne daß es zu einer Veränderung der Kurvengestalt kommt.

Eine häufige Erscheinung bei der Aufnahme polarographischer Stromspannungskurven sowohl anorganischer als auch organischer Verbindungen ist das Auftreten sog. Maxima. Man versteht darunter das Ansteigen der Stromstärke, z. Tl. weit über den Diffusionsstrom hinaus, die dann bei einem bestimmten Potential fast momentan auf den Betrag des Diffusionsstromes zurückgeht. Um nun für die analytische Auswertung zu einer einwandfreien Ausmessung der Reduktionsstufen zu kommen, sucht man die auftretenden Maxima zu unterdrücken. Dies geschieht in der polarographischen Praxis meist durch oberflächenaktive Stoffe, die an der Quecksilberoberfläche der Tropfkathode adsorbiert werden. Als solche Maxima-

dämpfer finden in allen Potentialbereichen Gelatine und Methylcellulose (Tylose) Verwendung, gewöhnlich sind sie zu 0,01 (Gewichts-)% in der Analysenlösung enthalten. Bei Tylose wurde aber bisweilen sogar 1% als Zusatz empfohlen.

Im Zusammenhang mit der polarographischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen hatte es sich nun gezeigt, daß deren Stromspannungskurven durch Maximadämpfer in höherer Konzentration als 0,01% eine charakteristische Beeinflussung erfahren[1]. Die Art der Beeinflussung war neben dem p_H-Wert der untersuchten Lösung und der Natur des zu reduzierenden Stoffes auch noch von der Natur und der Konzentration des oberflächenaktiven Zusatzes abhängig.

In welcher Weise sich die Polarogramme verändern, zeigt Abb. 1.

Diese gibt die Stromspannungskurven von 0,001-*mol.* *p*-Nitranilin-Lösungen bei p_H 11,0 und wechselnden Gehalten von Gelatine wieder. Man erkennt, daß bei Gelatinekonzentrationen $< 0{,}01\%$ das Stromstärkemaximum gedämpft wird, darüber hinaus aber weitgehende Deformation der Reduktionskurve stattfindet. Bei etwa 0,1% Gelatine hat sich schließlich eine Grenzform der Kurve ausgebildet, die sich durch erhöhte Gelatinekonzentration nicht mehr weiter verändert.

In grundsätzlich gleicher Weise, nur verschieden stark, wirken kolloid oder molekular gelöste oberflächenaktive Stoffe. In Abb. 2 werden Gelatine, Agar-Agar, Methylcellulose, Campher und Benzophenon miteinander verglichen.

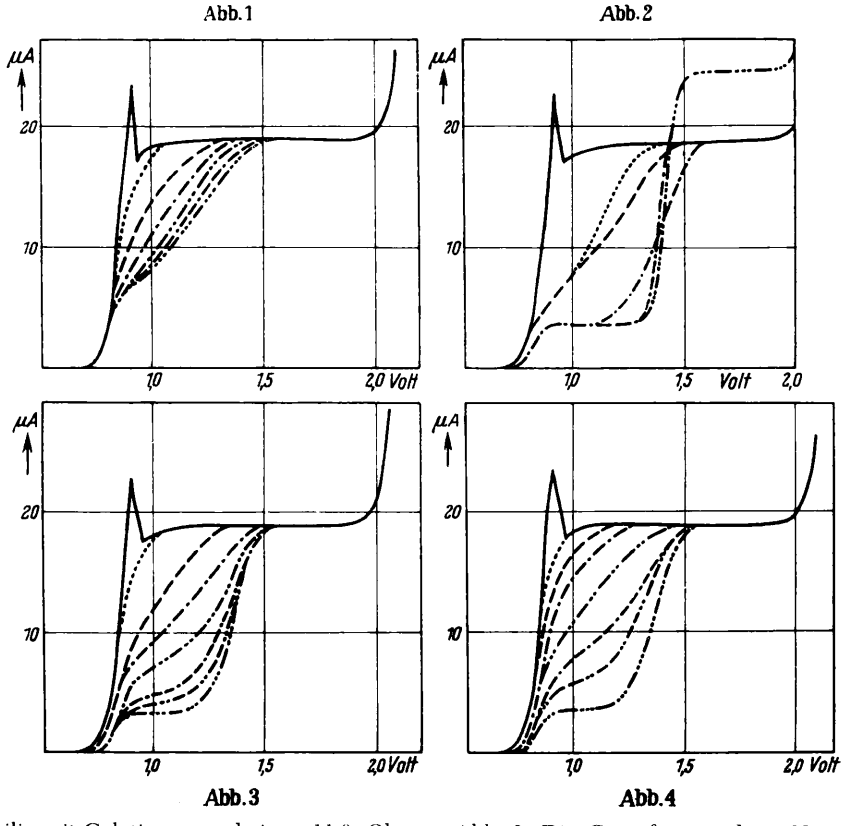


Abb. 1. *p*-Nitranilin mit Gelatinezusatz bei p_H 11,0. Ohne Zusatz ——; Gew.-% Gelatine: 0,0125 ·····; 0,0170 -----, 0,031 -·-·-·-; 0,050 -·-·-·-; 0,100 --·--·--; 0,250 -·-·-·-·-.

Abb. 2. Die Grenzformen des *p*-Nitranilins bei p_H 11,0. Ohne Zusatz ——; Agar-Agar ····; Gelatine ----; Methylcellulose -·-·-; Campher --·--·--; Benzophenon -·-·-·-·-.

Abb. 3. *p*-Nitranilin mit Methylcellulosezusatz $\bar{P}$ 125 bei p_H 11,0. Ohne Zusatz ———; Gew.-% Methylcellulose: 0,005 ·····; 0,0075 -----; 0,00875 -·-·-·-; 0,010 -·-·-·-; 0,015 -·-·-·-; 0,020 --·--·--; 0,050 und 0,100 -·-·-·-·-.

Abb. 4. *p*-Nitranilin mit Methylcellulosezusatz $\bar{P}$ 590 bei p_H 11,0. Ohne Zusatz ———; Gew.-% Methylcellulose: 0,005 ·····; 0,010 ------; 0,0125 -·-·-·-; 0,015 -·-·-·-; 0,020 --·--·--; 0,025 --·--·--; 0,050 und 0,100 -·-·-·-·-.

[1] L. Holleck u. H. J. Exner, Heyrovsky-Festschrift (im Druck).

Man sieht hier die Grenzform der *p*-Nitranilin-Reduktionsstufe bei p_H 11,0, die sich bei Zusatz von je 0,1% dieser Stoffe ausgebildet hat, und erkennt deutlich die verschieden starke Wirkung. Die molekular gelösten Stoffe Campher und Benzophenon haben den größten stufenverändernden Einfluß. Bei Methylcellulose, Campher und Benzophenon wird die Reduktionsstufe des *p*-Nitranilins auf $^1/_6$ der ursprünglichen Höhe erniedrigt, und die Stromstärke steigt erst bei negativeren Potentialen wieder an, wo die Desorption des oberflächenaktiven Stoffes von der Tropfenoberfläche erfolgt. Da die Maximadämpfer selbst nicht reduzierbar sind, entspricht der Diffusionsstrom einem Wert, der allein vom *p*-Nitranilin herrührt. Nur bei dem Zusatz von Benzophenon, das kathodisch reduzierbar ist, ergibt sich der Diffusionsstrom als Summe des *p*-Nitranilins und des Benzophenons. Man hat bei dem oberflächenaktiven Benzophenon ein Beispiel dafür, daß sein Desorptionspotential und sein Halbstufenpotential zusammenfallen.

Der Einfluß der oberflächenaktiven Stoffe ist auf eine Hemmung von Elektrodenreaktionen zurückzuführen; im Falle des hier verfolgten Nitranilins werden die auf den im alkalischen Gebiet potentialbestimmenden, reversibel verlaufenden Primärvorgang[2] $RNO_2 + \ominus = RNO_2^-$ folgenden Reaktionen bis zur Desorption des oberflächenaktiven Stoffes inhibiert.

Aus dem Verhalten der verschiedenartigen Stoffe ergab sich nun die Frage, welche Unterschiede in der Beeinflussung der polarographischen Stromspannungskurven bei Substanzen von gleichem chemischem Bautypus, aber verschiedener Teilchengröße auftreten. Hierzu schienen definierte Abbauprodukte eines hochmolekularen Stoffes geeignet und am Beispiel der Methylcellulose von verschiedenem Polymerisationsgrad soll dessen Einfluß auf die Reduktion des *p*-Nitranilins gezeigt werden.

Experimentelles

Die Stromspannungskurven wurden mit dem großen Polarographen der Firma Hellige, Freiburg i. Br., aufgenommen. Die Daten für die Kapillare der Tropfelektrode waren folgende: Die Tropfzeit (t) (jedesmal beim Halbstufenpotential gemessen) hatte im Mittel den Wert 3,2 sec. Das Gewicht der pro Sek. ausgeflossenen Quecksilbermenge betrug 1,84 mg. Es wurde in der gepufferten Lösung des Depolarisators bei offenem Stromkreis bestimmt. Die Meßzelle, die an anderem Orte beschrieben wurde[2], taucht in die bei 20° C gesättigte Kaliumchlorid-Lösung der Kalomelbezugselektrode. Die Temperaturkonstanz von 20 ± 0,1° wurde durch Einhängen der Meßanordnung in das Umlaufgefäß eines Thermostaten erreicht. Alle Versuche wurden mit einer $1 \cdot 10^{-3}$-*mol.* Lösung von *p*-Nitranilin ausgeführt, die 5% Methanol und den oberflächenaktiven Zusatz enthielt. Die Lösungen waren mit dem Puffer von Teorell und Stenhagen versetzt. Der gelöste Sauerstoff wurde durch ausreichendes Durchleiten von reinem Stickstoff entfernt.

Als Ausgangsmaterial für die Methylcellulose diente ein Produkt der Firma Kalle & Co. unter der Bezeichnung Tylose SL 600. Das Material wurde durch Lösen und Filtrieren gereinigt und dann mit kochender methylalkoholischer Salzsäure schrittweise abgebaut. Der Durchschnittspolymerisationsgrad $\bar{P}$ wurde durch viskosimetrische Messungen ermittelt unter Zugrundelegung der Formel von Staudinger, $\bar{P} = \frac{Z_\eta}{c \cdot K_m}$; wobei

$$Z_\eta = \frac{\eta_{spez}}{1 - 0{,}28\,\eta_{spez}}; \qquad \eta_{spez} = \frac{t_1}{t_2} - 1.$$

Es bedeutet η_{spez} die spezifische Viskosität, t_1 ist die Durchlaufzeit der Lösung im Ostwald-Viskosimeter, t_2 die des Lösungsmittels (Wasser), K_m ist eine Konstante, sie beträgt für Methylcellulose $10 \cdot 10^{-4}$, c die Konzentration in g/Liter (die Angaben der Gehalte an oberflächenaktiven Stoffen in den Lösungen der Nitroverbindungen sind demgegenüber in %, d. h. in g/100 ml gemacht). Die erhaltenen Präparate hatten ein $\bar{P}$ von 590, 500, 315, 200 und 125.

Die Reduktionsstufen des *p*-Nitranilins in Gegenwart von Methylcellulose

Um nun zu einer Beurteilung der Präparate verschiedenen Polymerisationsgrades zu kommen, wurden die Stromspannungskurven des *p*-Nitranilins bei p_H 11,0 mit steigender Konzentration der zugesetzten Methylcellulose aufgenommen. Dies wird für die beiden extremen Fälle, den Polymerisationsgrad 125 und 590, in den Abb. 3 und 4 aufgezeigt.

Wie man sieht, wird die Reduktionskurve fortschreitend deformiert, bis sich schließlich eine Stufe ausgebildet hat, die $^1/_6$ der Gesamtstufenhöhe besitzt. Über ihre Bedeutung — sie entspricht der Primärreduktion der Nitrogruppe — wurde an anderer Stelle berichtet. Die Grenzformen der Reduktionskurve des *p*-Nitranilins sind bei Zusatz von Methylcellulose sowohl vom $\bar{P}$ 125 als auch vom $\bar{P}$ 590 identisch. Bei vollständiger Belegung der Tropfenoberfläche mit dem oberflächenaktiven Stoff, etwa von 0.05% Zusatz an, ist die Reduktionsbehinderung unabhängig vom Polymerisationsgrad. Andere Verhält-

[2] L. Holleck u. H. J. Exner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

nisse herrschen bei solchen Konzentrationen an Methylcellulose, wenn sich noch kein vollständiger Adsorptionsfilm ausgebildet hat, die Reduktionsbehinderung also noch nicht ihren Grenzwert erreicht hat. Hier ist die Stärke der Einwirkung auf die Reduktion von der Kettenlänge der Methylcellulose — das Molekül ist linear gebaut — abhängig. In

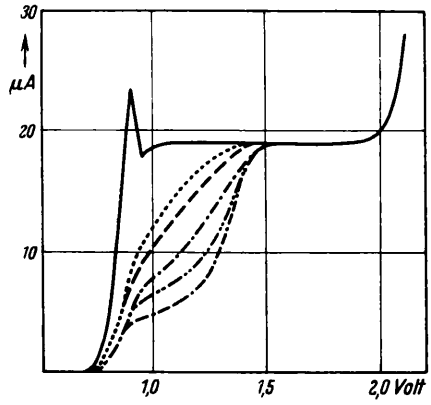


Abb. 5. p-Nitranilin bei Zusatz von 0,015 % Methylcellulose verschiedenen Polymerisationsgrades. Ohne Zusatz ——; $\bar{P}$ = 125 ····; $\bar{P}$ = 200 - - - -; $\bar{P}$ = 315 - · - ·; $\bar{P}$ = 500 - · · · · ·; $\bar{P}$ = 590 - - · - · - · -.

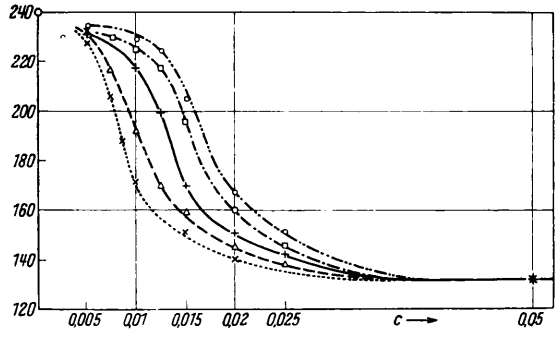


Abb. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenbeeinflussung von p-Nitranilin durch Methylcellulose verschiedenen Polymerisationsgrades. $\bar{P}$ = 125 ·····; $\bar{P}$ = 200 - - - - - -; $\bar{P}$ = 315 ——; $\bar{P}$ = 500 - · - · - · -; $\bar{P}$ = 590 - - · - · - · - · -.

Abb. 5 sind die Polarogramme 0,001-*mol.* p-Nitranilin-Lösungen bei p_H 11,0 wiedergegeben, die alle 0,015 % Methylcellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades enthielten. Der Einfluß nimmt bei gleicher Gewichtskonzentration mit zunehmendem Polymerisationsgrad laufend ab.

Eine vergleichende Darstellung der Wirkung der einzelnen Methylcellulosen erhält man nun auf folgende Weise. Die gesamte Einwirkung des oberflächenaktiven Stoffes läßt sich durch den Flächeninhalt unter der jeweiligen Reduktionsstufe bis zu einem Punkt nach der Desorption angeben. Je kleiner dieser Flächeninhalt gegenüber der unbeeinflußten Reduktionskurve des p-Nitranilins ist, um so größer ist die Wirksamkeit des Zusatzes. (Dieser Darstellung parallel geht das Absinken der Stromstärke bei einem bestimmten Potential, hier etwa 1,0 V.) Abb. 6 zeigt nun die Wirkung der Methylcellulose verschiedenen Polymerisationsgrades auf die Stromspannungskurven des p-Nitranilins, ausgedrückt durch den oben erwähnten Flächeninhalt, in Abhängigkeit von seiner Konzentration.

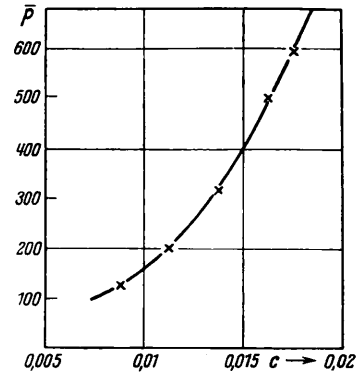


Abb. 7. Die Halbwertskonzentrationen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Ausgehend von dem Wert für die Kurve ohne Zusatz steigt die Beeinflussung in einem begrenzten Konzentrationsbereich stark an, um bei höheren Konzentrationen nach Art der Adsorptionsisothermen einen für alle Polymerisationsgrade gleichen und konstanten Wert zu erreichen. Man sieht, daß bei Methylcellulosen höheren Polymerisationsgrades eine größere Gewichtskonzentration erforderlich ist, um die gleiche Wirkung auf das Polarogramm des p-Nitranilins zu erzielen. Daraus kann man eine Ordnung der verschiedenen Abbauprodukte vornehmen, indem man die Konzentrationen für jeden Stoff, bei denen die Beeinflussung die Hälfte der vollen Beeinflussung erreicht hat, gegen den Polymerisationsgrad aufträgt. Diese Abhängigkeit der „Halbwertskonzentration" von der Kettenlänge gibt Abb. 7 wieder.

Der Verlauf ist bei höheren Polymerisationsgraden linear, mit sinkender Kettenlänge wird der Einfluß geringer, als er sich aus dem linearen Verlauf ergeben würde. Die Kurve ist nach unten leicht gekrümmt.

Über die Art der Adsorption kann man nun aus diesen Ergebnissen folgendes aussagen. Da die Konzentrationsangaben in Gewichtsprozenten und nicht

in Molprozenten gemacht werden, sind bei gleichen Konzentrationen in der Lösung des Stoffes mit höherem Polymerisationsgrad weniger Moleküle vorhanden als in einer mit niedrigerem Polymerisationsgrad. Für den Vorgang der Adsorption wird jedoch die Zahl der in Lösung vorhandenen kinetisch selbständigen Moleküle maßgebend sein. So ist, wie es auch die Versuchsergebnisse zeigen, eine größere Konzentration des höhermolekularen Zusatzes zur Erzielung der gleichen Beeinflussung notwendig als von einem weiter abgebauten Produkt. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist dahingehend zu verstehen, daß die Methylcelluloseketten mit ihrer Molekülachse senkrecht zur Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert werden und so gewissermaßen eine „Molekelbürste" bilden, deren „Borstenlänge" vom Polymerisationsgrad abhängt. Würden nämlich die Methylcellulosemoleküle in ihrer ganzen Länge am Quecksilber adsorbiert werden, so dürfte unter der Annahme vergleichbarer Adsorptionskräfte keine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu erwarten sein und bei gleicher Gewichtskonzentration des Zusatzes auch gleiche Wirksamkeit gefunden werden müssen.

Für die praktische Polarographie ergibt sich daraus, daß die höhermolekularen Methylcellulosen bis zu größeren Gehalten zwecks Maximaunterdrückung verwendbar sind, ohne daß dadurch eine Deformation der polarographischen Kurven eintritt.

Ebene Wellen endlicher Amplitude in idealen Gasen

Von KARL BECHERT und HELMUT MARX

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Mainz
und den Optischen Werken E. Leitz, Wetzlar

(Z. Naturforschg. **6a**, 767–775 [1951]; eingegangen am 6. September 1951)

Der physikalische Zustand in einer ebenen Welle endlicher Amplitude läßt sich durch die Größen $v = ac + u$ und $w = ac - u$ beschreiben; c ist die Schallgeschwindigkeit, u die Strömungsgeschwindigkeit, a die Zahl der Freiheitsgrade der Gasmoleküle (§ 2). Häufig ist es bequemer, statt v, w die Schallgeschwindigkeiten c_v, c_w oder die Drucke p_v, p_w zu verwenden, welche zu den beiden fortschreitenden Wellen gehören würden, die aus der v- und w-Welle entstünden, wenn die v- und w-Wellen sich einzeln in ungestörtem Gebiet ausbreiten könnten (§ 3). Mit diesen Größen lassen sich Vorgänge der Reflexion und der Rohrströmung besonders einfach beschreiben. Behandelt werden: Reflexion an einer festen Wand, Reflexion am offenen Ende eines Rohres, Reflexion an der Grenze von 2 Gebieten mit verschiedener Adiabatenkonstante, wie sie in Verbrennungsmotoren als die Gebiete des Verbrannten und Unverbrannten vorkommen (§ 4). Auch Druck und Strömungsgeschwindigkeit in einer beliebigen ebenen Welle können durch p_v, p_w dargestellt werden. Wenn in einem Rohr mit einem offenen und einem geschlossenen Ende Überdruck erzeugt wird, so entstehen durch Reflexion der Wellen am offenen Ende Unterdruckwellen, die zum geschlossenen Ende zurücklaufen. Dieser Unterdruck wächst mit steigender Stärke der erzeugenden Überdruckwelle nur bis zu einem Grenzwert, der verschieden ist, je nach dem, ob das Gas aus Gebieten verschiedener Adiabatenkonstante besteht oder nicht (§ 4). Der größte Unterdruck wird berechnet, der so bei der Reflexion an der festen Wand entsteht (§ 4). Allgemeine Aussagen über die Strömung in einem solchen Rohr, wenn in der festen Wand Ventile angebracht sind, die aufgehen, sobald der Druck an dieser Wand unter den Außendruck sinkt (§ 4). Wenn die Druckstörungen Δp nicht wesentlich über das Doppelte des ungestörten Druckes p_n hinausgehen, steigen die zugehörigen Δc nicht wesentlich über 0,1 c_n, wo c_n die ungestörte Schallgeschwindigkeit bedeutet. In diesem Gebiet kann man nach $\Delta c/c_n$ entwickeln, während die akustische Näherung, welche Entwicklung nach $\Delta p/p_n$ bedeutet, in diesem Gebiet versagt (§ 5). Die in § 4 abgeleiteten Beziehungen zwischen den $\Delta c_i/c_{ni}$ sind fast alle linear; es wird ein allgemeiner Satz bewiesen, wonach jede lineare Beziehung in den $\Delta c_i/c_{ni}$ sich unmittelbar in eine näherungsweise gültige Produktbeziehung zwischen den zugehörigen „reduzierten Drucken" $P_i = p_i/p_n$ umschreiben läßt [Gl. (5.6), (5.8)]. Der Fehler gegenüber der strengen Gleichung ist von der Ordnung $(\Delta c_i/c_{ni})^2$; er läßt sich leicht angeben bis zu Gliedern der Ordnung $(\Delta c_i/c_{ni})^3$ einschließlich, (5.9). Anwendung auf die Beispiele von § 4 zeigt, daß die Beziehungen zwischen den anschaulichen Größen P_v, P_w, d. h. zwischen den zugehörigen reduzierten Drucken der fortschreitenden Wellen, recht einfach werden (§ 5). Auch die Strömungsgeschwindigkeit ist durch P_v, P_w darstellbar (5.16). Man beherrscht so den in der Praxis wichtigen Bereich mäßig großer endlicher Amplituden mit einfachen Formeln.

in Molprozenten gemacht werden, sind bei gleichen Konzentrationen in der Lösung des Stoffes mit höherem Polymerisationsgrad weniger Moleküle vorhanden als in einer mit niedrigerem Polymerisationsgrad. Für den Vorgang der Adsorption wird jedoch die Zahl der in Lösung vorhandenen kinetisch selbständigen Moleküle maßgebend sein. So ist, wie es auch die Versuchsergebnisse zeigen, eine größere Konzentration des höhermolekularen Zusatzes zur Erzielung der gleichen Beeinflussung notwendig als von einem weiter abgebauten Produkt. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist dahingehend zu verstehen, daß die Methylcelluloseketten mit ihrer Molekülachse senkrecht zur Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert werden und so gewissermaßen eine „Molekelbürste" bilden, deren „Borstenlänge" vom Polymerisationsgrad abhängt. Würden nämlich die Methylcellulosemoleküle in ihrer ganzen Länge am Quecksilber adsorbiert werden, so dürfte unter der Annahme vergleichbarer Adsorptionskräfte keine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu erwarten sein und bei gleicher Gewichtskonzentration des Zusatzes auch gleiche Wirksamkeit gefunden werden müssen.

Für die praktische Polarographie ergibt sich daraus, daß die höhermolekularen Methylcellulosen bis zu größeren Gehalten zwecks Maximaunterdrückung verwendbar sind, ohne daß dadurch eine Deformation der polarographischen Kurven eintritt.

Ebene Wellen endlicher Amplitude in idealen Gasen

Von KARL BECHERT und HELMUT MARX

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Mainz
und den Optischen Werken E. Leitz, Wetzlar

(Z. Naturforschg. **6a**, 767–775 [1951]; eingegangen am 6. September 1951)

Der physikalische Zustand in einer ebenen Welle endlicher Amplitude läßt sich durch die Größen $v = ac + u$ und $w = ac - u$ beschreiben; c ist die Schallgeschwindigkeit, u die Strömungsgeschwindigkeit, a die Zahl der Freiheitsgrade der Gasmoleküle (§ 2). Häufig ist es bequemer, statt v, w die Schallgeschwindigkeiten c_v, c_w oder die Drucke p_v, p_w zu verwenden, welche zu den beiden fortschreitenden Wellen gehören würden, die aus der v- und w-Welle entstünden, wenn die v- und w-Wellen sich einzeln in ungestörtem Gebiet ausbreiten könnten (§ 3). Mit diesen Größen lassen sich Vorgänge der Reflexion und der Rohrströmung besonders einfach beschreiben. Behandelt werden: Reflexion an einer festen Wand, Reflexion am offenen Ende eines Rohres, Reflexion an der Grenze von 2 Gebieten mit verschiedener Adiabatenkonstante, wie sie in Verbrennungsmotoren als die Gebiete des Verbrannten und Unverbrannten vorkommen (§ 4). Auch Druck und Strömungsgeschwindigkeit in einer beliebigen ebenen Welle können durch p_v, p_w dargestellt werden. Wenn in einem Rohr mit einem offenen und einem geschlossenen Ende Überdruck erzeugt wird, so entstehen durch Reflexion der Wellen am offenen Ende Unterdruckwellen, die zum geschlossenen Ende zurücklaufen. Dieser Unterdruck wächst mit steigender Stärke der erzeugenden Überdruckwelle nur bis zu einem Grenzwert, der verschieden ist, je nach dem, ob das Gas aus Gebieten verschiedener Adiabatenkonstante besteht oder nicht (§ 4). Der größte Unterdruck wird berechnet, der so bei der Reflexion an der festen Wand entsteht (§ 4). Allgemeine Aussagen über die Strömung in einem solchen Rohr, wenn in der festen Wand Ventile angebracht sind, die aufgehen, sobald der Druck an dieser Wand unter den Außendruck sinkt (§ 4). Wenn die Druckstörungen Δp nicht wesentlich über das Doppelte des ungestörten Druckes p_n hinausgehen, steigen die zugehörigen Δc nicht wesentlich über 0,1 c_n, wo c_n die ungestörte Schallgeschwindigkeit bedeutet. In diesem Gebiet kann man nach $\Delta c/c_n$ entwickeln, während die akustische Näherung, welche Entwicklung nach $\Delta p/p_n$ bedeutet, in diesem Gebiet versagt (§ 5). Die in § 4 abgeleiteten Beziehungen zwischen den $\Delta c_i/c_{ni}$ sind fast alle linear; es wird ein allgemeiner Satz bewiesen, wonach jede lineare Beziehung in den $\Delta c_i/c_{ni}$ sich unmittelbar in eine näherungsweise gültige Produktbeziehung zwischen den zugehörigen „reduzierten Drucken" $P_i = p_i/p_n$ umschreiben läßt [Gl. (5.6), (5.8)]. Der Fehler gegenüber der strengen Gleichung ist von der Ordnung $(\Delta c_i/c_{ni})^2$; er läßt sich leicht angeben bis zu Gliedern der Ordnung $(\Delta c_i/c_{ni})^3$ einschließlich, (5.9). Anwendung auf die Beispiele von § 4 zeigt, daß die Beziehungen zwischen den anschaulichen Größen P_v, P_w, d. h. zwischen den zugehörigen reduzierten Drucken der fortschreitenden Wellen, recht einfach werden (§ 5). Auch die Strömungsgeschwindigkeit ist durch P_v, P_w darstellbar (5.16). Man beherrscht so den in der Praxis wichtigen Bereich mäßig großer endlicher Amplituden mit einfachen Formeln.

§ 1. Einleitung

Ebene Störungen in idealen Gasen können durch physikalische Größen beschrieben werden, die für fortschreitende Wellen kennzeichnend sind. Diese Betrachtungsweise ist besonders geeignet, das Wellenwandern in Motoren und in nicht zu langen Rohren zu beschreiben. Die Beschränkung auf „nicht zu lange Rohre" meint hier, daß wir Stoßwellen aus unserer Betrachtung ausschließen; wir betrachten auch nur solche Motorenvorgänge, bei denen Stoßwellen keine wesentliche Rolle spielen. Ein Beispiel dazu sind die Vorgänge im Schmidt-Rohr, dessen Theorie wir mit den Methoden der vorliegenden Arbeit in drei noch nicht veröffentlichten Arbeiten (1942/44) gegeben haben[1].

Auch die Reibung und Wärmeleitung vernachlässigen wir, sie spielen nur bei sehr steilen Wellen und in besonders engen Rohren eine Rolle. Kommen auch Verbrennungsvorgänge neben dem Wellenwandern vor, so kann man häufig so schematisieren, daß das Gebiet des Verbrannten durch einen bestimmten Wert der Adiabatenkonstante charakterisiert wird, das Gebiet des Unverbrannten durch einen anderen. Die Verbrennungszone selbst, die Flamme, ist sehr dünn; ihre Dicke liegt in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-3} cm². Interessiert man sich nur für das Wellenwandern, so wird man die Flamme als beliebig dünn schematisieren; auf jeden Fall braucht man über sie dann nur zu wissen, daß zu ihren beiden Seiten die Adiabatenkonstante einen bestimmten, auf beiden Seiten verschiedenen Wert hat.

§ 2. Die Grundgleichungen

Wandergeschwindigkeit fester Werte von v, w

Die Wanderrichtung der Störungen sei die positive oder negative x-Richtung, wir bezeichnen die Dichte mit ϱ, die Strömungsgeschwindigkeit mit u, den Druck mit p, die Entropie pro g mit S. Dann lauten die Gleichungen der Erhaltung von Masse, Impuls und Energie:

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} + \varrho \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \tag{2.1}$$

$$\varrho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \tag{2.2}$$

$$\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t = 0. \tag{2.3}$$

[1] K. Bechert u. H. Marx, Zur theoretischen Beschreibung der Vorgänge im Schmidt-Rohr.

Für ideale Gase ist:

$$p = \varrho R T / M, \tag{2.4}$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht bedeuten. Aus (2.3) folgt zunächst nur, daß die spezifische Entropie einer wandernden Gasschicht beim Weiterwandern erhalten bleibt, aber nicht, daß die Entropie überall im Gas denselben Wert habe. Wir machen aber jetzt die Annahme, daß die Entropie und damit die Adiabatenkonstante stückweise räumlich konstant sei. Bei Verbrennungsvorgängen z. B. soll sie im ganzen Gebiet des Verbrannten einen festen Wert haben, im ganzen Gebiet des Unverbrannten einen davon verschiedenen, aber auch räumlich überall gleichen Wert. Wir nehmen weiter an, daß das Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen praktisch temperaturunabhängig sei im betrachteten Temperaturbereich. An Stelle von $\varkappa$ benützen wir meist die Größe α, die durch die Gleichung definiert ist:

$$\varkappa = 1 - \frac{2}{\alpha}; \tag{2.5}$$

im Sinn der kinetischen Gastheorie ist α die Zahl der Freiheitsgrade des Gasmoleküls, liegt also bei Luft etwas über 5.

Die Schallgeschwindigkeit c ist definiert durch:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)_{S = \mathrm{const}} = c^2. \tag{2.6}$$

Nennen wir das spezifische Volumen s, so gilt:

$$S - S_0 = c_s \lg \frac{p\, s^{\varkappa}}{p_0\, s_0^{\varkappa}}; \tag{2.7}$$

dabei ist c_s die spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Für die „Adiabatenkonstante" führen wir die Abkürzung f ein:

$$p_0 s_0^{\varkappa} = f; \tag{2.8}$$

nach unseren Annahmen ist f räumlich gebietweise konstant. Es ist:

$$c^2 = \varkappa f \varrho^{\varkappa - 1}; \quad \varrho = \left(\frac{c^2}{\varkappa f}\right)^{1/(\varkappa - 1)}. \tag{2.9}$$

Mit der Abkürzung:

$$g = \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{1}{\varkappa f}\right)^{1/(\varkappa - 1)} \tag{2.10}$$

wird:

$$p = g\, c^{\alpha - 2}; \tag{2.11}$$

auch g ist räumlich gebietweise konstant.

[2] K. Bechert, Z. Naturforschg. **3a**, 584 [1948]; Ann. Physik (6) **4**, 191 [1949]; **5**, 349; **7**, 113 [1950]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 239 [1950].

Wir führen die Größen v, w ein durch die Gleichungen:

$$\alpha c + u = v; \qquad \alpha c - u = w, \tag{2.12}$$

woraus folgt: $2u = v - w$; $2\alpha c = v + w$.

Für v, w gelten wegen (2.1), (2.2) die Gleichungen:

$$\frac{dv}{dt} + c\frac{\partial v}{\partial x} = 0; \qquad \frac{dw}{dt} - c\frac{\partial w}{\partial x} = 0, \tag{2.13}$$

oder auch:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (u+c)\frac{\partial v}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial w}{\partial t} + (u-c)\frac{\partial w}{\partial x} = 0. \tag{2.14}$$

Die letzten 2 Gleichungen lehren, daß ein fester Wert von v mit der Geschwindigkeit $u + c$ wandert, ein fester Wert von w mit der Geschwindigkeit $u - c$. Wir schreiben dies:

$$\dot{x}_v = u - c; \qquad \dot{x}_w = u - c. \tag{2.15}$$

Stets ist die Relativgeschwindigkeit der v- und der w-Welle gleich $2c$. Solange $|u| < c$, ist $\dot{x}_v > 0$, $\dot{x}_w < 0$; die v-Welle wandert nach rechts, die w-Welle nach links. Wenn $|u| > c$, wandern beide Wellen in Richtung der Strömung u, bei positivem u nach rechts, bei negativem u nach links. Im ersten Fall ist die v-Welle die schnellere: $\dot{x}_v > \dot{x}_w$; im zweiten Fall die w-Welle. Wenn die Wellen sich frei ausbreiten können, trennen sich v- und w-Welle voneinander, weil sie die Relativgeschwindigkeit $2c$ haben.

§ 3. Fortschreitende Wellen

Die Größen Δc_v, Δc_w

Als „Normalzustand" bezeichnen wir einen solchen, bei dem der Druck den Wert p_n hat und die Strömungsgeschwindigkeit Null ist. Auch an andere Größen hängen wir den Index n, wenn sie sich auf den Normalzustand beziehen. Haben wir verschiedene Gebiete i mit verschiedenen Adiabatenkonstanten g_i, so gilt:

$$p_n = g_i c_{ni}^{\alpha_i + 2}; \quad u_n = 0; \quad v_{ni} = w_{ni} = \alpha_i c_{ni}. \tag{3.1}$$

Aus der Kenntnis von α_i, g_i und dem festgesetzten Wert von p_n können c_{ni}, v_{ni}, w_{ni} berechnet werden.

Allgemein ist für beliebigen Druck:

$$p_i = g_i c_i^{\alpha_i + 2}. \tag{3.2}$$

Wir nennen eine Welle *„fortschreitende v-Welle"*, wenn in ihr überall im betrachteten Gebiet w den ungestörten Wert w_{ni} hat; den zugehörigen c-Wert nennen wir c_{vi}. Nach (2.12) ist:

$$v_i = 2\alpha_i c_{vi} - w_{ni} = \alpha_i (2c_{vi} - c_{ni}). \tag{3.3}$$

Gibt man andererseits v_i *für eine beliebige Welle* vor, so findet man aus (3.3) den Wert c_{vi}, der als c-Wert zu diesem v_i gehören würde, wenn w_i gleich w_{ni} wäre, wenn v_i also eine fortschreitende v-Welle wäre. Man kann so v_i charakterisieren durch denjenigen Wert c_{vi} der Schallgeschwindigkeit, der einer fortschreitenden v-Welle entsprechen würde.

Dieselbe Überlegung läßt sich für w machen. Eine Welle heißt *„fortschreitende w-Welle"*, wenn in ihr überall im betrachteten Gebiet v den ungestörten Wert v_{ni} hat; der zugehörige c-Wert heißt c_{wi}. Es gilt:

$$w_i = 2\alpha_i c_{wi} - w_{ni} = \alpha_i (2c_{wi} - c_{ni}). \tag{3.4}$$

Ist w_i *für eine beliebige Welle* gegeben, so findet man aus (3.4) den Wert c_{wi}, der als c-Wert zu diesem w_i gehören würde, wenn w_i eine fortschreitende w-Welle wäre. Man kann so w_i charakterisieren durch denjenigen Wert c_{wi} der Schallgeschwindigkeit, der einer fortschreitenden w-Welle entsprechen würde.

Die Bezeichnung „fortschreitende Welle" rechtfertigt sich dadurch, daß z. B. $w = \text{const}$ eine v-Welle gleichbleibender Höhe und Breite bedeutet, die im Grenzfall der Akustik unverzerrt wandert.

Wir bilden die Größen:

$$\Delta v_i \equiv v_i - v_{ni}; \quad \Delta w_i \equiv w_i - w_{ni}; \quad \Delta c_{vi} \equiv c_{vi} - c_{ni};$$
$$\Delta c_{wi} \equiv c_{wi} - c_{ni}; \quad \Delta c_i \equiv c_i - c_{ni}; \quad \Delta p_i \equiv p_i - p_n, \tag{3.5}$$

und erhalten aus (3.3), (3.4):

$$\Delta v_i = 2\alpha_i \Delta c_{vi}; \qquad \Delta w_i = 2\alpha_i \Delta c_{wi}, \tag{3.6}$$

und aus (2.12):

$$2\alpha_i \Delta c_i = \Delta v_i + \Delta w_i; \qquad \Delta c_i = \Delta c_{vi} + \Delta c_{wi};$$
$$2u_i = \Delta v_i - \Delta w_i; \qquad u_i = \alpha_i (\Delta c_{vi} - \Delta c_{wi}). \tag{3.7}$$

Mit den Formeln für Δc_i und u_i sind die Abweichungen von c_i und u_i von den Normalwerten c_{ni}, 0 dargestellt durch die Abweichungen Δc_{vi}, Δc_{wi} der Schallgeschwindigkeiten c_{vi}, c_{wi} vom Normalwert c_{ni}, welche auftreten würden, wenn einerseits die v-Welle allein in ein ungestörtes Gebiet hineinliefe, und andererseits die w-Welle allein in ein ungestörtes Gebiet

hineinliefe. Aus gegebenem a_i, g_i, v_i, w_i und fest gewähltem p_n können diese Δ-Größen leicht berechnet werden. Statt durch v_i, w_i kann man den physikalischen Zustand also durch Δc_{vi}, Δc_{wi} beschreiben, was oft bequemer ist.

In der fortschreitenden Welle ist entweder $\Delta c_{vi} = 0$ oder $\Delta c_{wi} = 0$; also hat in der fortschreitenden v-Welle die Strömungsgeschwindigkeit u_i das Vorzeichen von Δc_{vi}, in der fortschreitenden w-Welle hat sie das umgekehrte Vorzeichen von Δc_{wi}. Die Gl. (3.2) erlaubt, zu c_{vi} den Druck p_{vi} zu berechnen, der in einer fortschreitenden Welle zum vorgegebenen v_i gehören würde:

$$p_{vi} = g_i \, c_{vi}^{\,a_i + 2}. \tag{3.8}$$

Ebenso kann man zu c_{wi} den Druck p_{wi} der zugehörigen fortschreitenden Welle berechnen:

$$p_{wi} = g_i \, c_{wi}^{\,a_i + 2}. \tag{3.9}$$

§ 4. Anwendung auf Reflexionsvorgänge und Rohrströmung

1. Reflexion an fester Wand

Die Wand soll senkrecht zur Wanderrichtung der Wellen stehen; wir beschränken uns ja in dieser Arbeit auf ebene Wellen. An der Wand ist ständig $u = 0$; den Index i können wir hier weglassen, an der Wand soll sich ein Gas von gegebener Adiabatenkonstante g befinden. Aus (3.7) folgt an der Wand:

$$\Delta c_v = \Delta c_w; \tag{4.1}$$

d. h. wegen (3.6): Aus jedem anlaufenden v-Wert wird ein ebenso großer zurücklaufender w-Wert, und umgekehrt. Außerdem ist an der Wand:

$$\Delta c_W = 2\,\Delta c_v = 2\,\Delta c_w; \tag{4.2}$$

der Index W soll andeuten, daß dieser Δc-Wert für den Zustand an der Wand gilt.

Charakterisiert man die anlaufende und die zurücklaufende Welle durch die Werte, welche ihnen zukommen, wenn sie einzeln in ungestörtem Gebiet laufen, wenn sie also fortschreitende Wellen sind, so kann man wegen (4.1) sagen: *das Δc der anlaufenden fortschreitenden Welle ist gleich dem Δc der reflektierten fortschreitenden Welle.* Die Wellenamplitude wird also durch die Wellenreflexion nicht geändert. Da in der fortschreitenden Welle entweder Δc_v oder Δc_w gleich Null ist, so kann man aus (3.7) schließen: *die Strömungsgeschwindigkeit in der anlaufenden fortschreitenden Welle ist entgegengesetzt gleich der Strömungsgeschwindigkeit in der reflektierten fortschreitenden Welle.*

Weil nach (4.1) an der Wand Δc_v und Δc_w dasselbe Vorzeichen haben, so gilt: *Überdruck wird als Überdruck reflektiert, Unterdruck als Unterdruck.*

Für den Druck p_W an der Wand ist:

$$\frac{p_W}{p_n} = \left(\frac{c_W}{c_n}\right)^{a+2} = \left(1 + \frac{\Delta c_W}{c_n}\right)^{a+2} = \left(1 + \frac{2\,\Delta c_v}{c_n}\right)^{a+2} = \left(\frac{2\,c_v}{c_n} - 1\right)^{a+2} = \left(2\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(a+2)} - 1\right)^{a+2}; \tag{4.3}$$

also auch:

$$\frac{\Delta p_W}{p_n} = \left[2\left(1 + \frac{\Delta p_v}{p_n}\right)^{1/(a+2)} - 1\right]^{a+2} - 1. \tag{4.4}$$

Der Ausdruck rechts ist für nicht verschwindendes Δp_v immer $> \frac{2\,\Delta p_v}{p_n}$; im Grenzfall der Akustik wird:

$$\Delta p_W \approx 2\,\Delta p_v, \tag{4.5}$$

weil dann $\Delta p_v \ll p_n$ ist. Wegen $\Delta c_v = \Delta c_w$ an der Wand, kann man in den Gln. (4.3) bis (4.5) den Index v durch den Index w ersetzen.

2. Reflexion am offenen Ende eines Rohres

Die Größen, welche sich auf den Zustand am offenen Ende beziehen, bezeichnen wir mit dem Index E. Solange die Strömungsgeschwindigkeit dort kleiner als die Schallgeschwindigkeit ist, *solange also* $u_E < c_E$, können wir annehmen, daß der Druck p_E am offenen Ende gleich dem ungestörten Außendruck ist. Auch die Adiabatenkonstante g können wir gleich derjenigen der Umgebung setzen. Den „Normaldruck" p_n, über den wir noch verfügen können, wählen wir hier gleich p_E. Also gilt wegen (3.7):

$$p_E = p_n; \quad \Delta p_E = 0; \quad \Delta c_E = 0 \quad \Delta c_v + \Delta c_w. \tag{4.6}$$

Δc_v und Δc_w haben am offenen Ende umgekehrtes Vorzeichen; *aus einer anlaufenden Überdruckwelle wird also eine zurücklaufende Unterdruckwelle, und umgekehrt.* Außerdem ist:

$$u_E = 2\,a\,\Delta c_v \quad -2\,a\,\Delta c_w. \tag{4.7}$$

Das bedeutet: läuft Überdruck an, so geht die Strömung aus dem Rohr hinaus; läuft Unterdruck an, so übt das Rohr eine Saugwirkung aus.

Deutet man die anlaufenden v- bzw. w-Werte als fortschreitende Wellen, so gilt: *das Δc der anlaufenden fortschreitenden Welle ist entgegengesetzt gleich dem Δc der reflektierten fortschreitenden Welle; die Strömungsgeschwindigkeit der anlaufenden fortschreitenden Welle ist gleich der Strömungsgeschwindigkeit in der reflektierten fortschreitenden Welle.*

In den Drucken der fortschreitenden Wellen geschrieben, lauten die Gln. (4.6), (4.7):

$$\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} + \left(\frac{p_w}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} = 2; \tag{4.8}$$

$$\frac{u_E}{c_n} = 2\alpha\left|\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} - 1\right| = 2\alpha\left[1 - \left(\frac{p_w}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)}\right]. \tag{4.9}$$

Eine reflektierte Welle gibt es nur, solange $|u_E| \lesssim c_E$ ist; wir nehmen dabei an, daß auch für $|u_E| \approx c_n$ noch die Randbedingung $p_E = p_n$ wenigstens annähernd erfüllt ist. Wenn das Rohrende etwa rechts liegt und die anlaufende Welle von links kommt, also eine v-Welle ist, so muß wegen (3.7) für die anlaufende Welle gelten:

$$\Delta c_v \leq \frac{c_n}{2\alpha}, \quad 2\alpha\left[\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} - 1\right] \leq 1, \tag{4.10}$$

wenn es eine zurücklaufende Welle geben soll. Allgemein darf das Δc der anlaufenden Welle, die als fortschreitende Welle gedacht ist, nicht größer als

$$\frac{c_n}{2\alpha} = \frac{(\varkappa-1)}{4} c_n$$

sein. Für Luft ist das rund $^1/_{10}\, c_n$; p_v wäre dann rund $1{,}94 \cdot p_n$; bei äußerem Atmosphärendruck darf die anlaufende fortschreitende Welle nicht mehr als 0,94 at Überdruck haben, sonst tritt Überschall-Ausströmen aus dem Rohr auf, und die über 0,94 atü liegenden v-Werte werden nicht mehr reflektiert, sondern geben nur aus dem Rohr hinauslaufende Wellen.

3. Reflexion an der Grenze zweier Gebiete mit verschiedener Adiabatenkonstante

Solche Gebiete gibt es in Verbrennungsmotoren, wo das Verbrannte eine andere Adiabatenkonstante hat als das Unverbrannte. Wir unterscheiden die beiden Gebiete durch die Indizes 1, 2. An der Grenze müssen Druck und Strömungsgeschwindigkeit stetig sein. Wegen der Stetigkeit von u gilt nach (3.7):

$$\alpha_1 (\Delta c_{v1} - \Delta c_{w1}) = \alpha_2 (\Delta c_{v2} - \Delta c_{w2}). \tag{4.11}$$

Die Stetigkeit von p verlangt:

$$\frac{p_1}{p_n} = \frac{p_2}{p_n} = \left(\frac{c_1}{c_{n1}}\right)^{\alpha_1+2} = \left(\frac{c_2}{c_{n2}}\right)^{\alpha_2+2}; \tag{4.12}$$

das bedeutet:

$$1 + \frac{\Delta c_{v1}}{c_{n1}} + \frac{\Delta c_{w1}}{c_{n1}} = \left(1 + \frac{\Delta c_{v2}}{c_{n2}} + \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}\right)^{(\alpha_2+2)/(\alpha_1+2)}. \tag{4.13}$$

In den Drucken der fortschreitenden Wellen geschrieben, lauten die Gln. (4.11), (4.13):

$$\left(\frac{p_{v1}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_1+2)} - \left(\frac{p_{w1}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_1+2)} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\frac{c_{n2}}{c_{n1}}\left[\left(\frac{p_{v2}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_2+2)} - \left(\frac{p_{w2}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_2+2)}\right]; \tag{4.14}$$

$$\left(\frac{p_{v1}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_1+2)} + \left(\frac{p_{w1}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_1+2)} - 1 = \left|\left(\frac{p_{v2}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_2+2)} + \left(\frac{p_{w2}}{p_n}\right)^{1/(\alpha_2+2)} - 1\right|^{(\alpha_2+2)/(\alpha_1+2)}. \tag{4.15}$$

c_{n2}/c_{n1} kann man nach (3.1) auch umschreiben:

$$\frac{c_{n2}}{c_{n1}} = \frac{g_1^{1/(\alpha_1+2)}}{g_2^{1/(\alpha_2+2)}}, \tag{4.16}$$

also durch die Adiabatenkonstanten und Freiheitsgrade ausdrücken.

4. Beliebige ebene Welle

Druck und Strömungsgeschwindigkeit einer beliebigen ebenen Welle kann man mit Hilfe von (3.7) ebenfalls durch die Drucke darstellen, welche in den zugeordneten fortschreitenden Wellen herrschen würden, also in den Wellen, welche aus der ebenen Welle durch das Auseinanderlaufen der v- und w-Welle hervorgehen, wenn die ebene Welle sich frei ausbreiten kann. So ist:

$$\frac{p}{p_n} = \left[\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} + \left(\frac{p_w}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} - 1\right]^{\alpha+2}; \tag{4.17}$$

$$\frac{u}{c_n} = \alpha\left|\left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} - \left(\frac{p_w}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)}\right|. \tag{4.18}$$

5. Strömung in einem Rohr mit einem geschlossenen und einem offenen Ende

Das offene Ende sei rechts, das geschlossene links. Wenn Überdruck gegen das offene Ende anläuft, wird nach den Überlegungen in § 4.2 Unterdruck zurücklaufen, solange $\Delta c_v \leq c_n/2\alpha$ ist; wegen (4.6) gilt für den zurücklaufenden Unterdruck: $\Delta c_w \geq -c_n/2\alpha$.

Wir berechnen jetzt den größten Unterdruck, der durch die zurücklaufende Welle am geschlossenen Ende erzeugt werden kann. Dort ist $u_W = 0$.

a) *Wenn im Rohr nur Gas der gleichen Adiabatenkonstante vorhanden ist,* so gilt nach (4.3) und (4.2):

$$\frac{p_W}{p_n} \geq \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{\alpha+2}. \tag{4.19}$$

Das Gleichheitszeichen gibt den kleinsten Druck am geschlossenen Ende; ihm entspricht ein größter Unterdruck von:

$$|\Delta p_W|_{max} = p_n \left|1 - \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{\alpha+2}\right|. \tag{4.20}$$

Für $\varkappa = 1{,}40$, was annähernd Luft bei Normalbedingungen entspricht, ist $\alpha = 5$ und

$$p_{Wmin} = 0{,}21\ p_n;\quad |\Delta p_W|_{max} = 0{,}79\ p_n.$$

Die rechte Seite der Ungleichung (4.19) hat für $\alpha = 1$ den Wert Null und wächst mit wachsendem α, für großes α strebt die Funktion gegen den Wert $1/e = 0{,}37$.

b) Wird das Rohr als Motor betrieben, so gibt es im allgemeinen *zwei Gasgebiete verschiedener Adiabatenkonstante* darin. Am offenen Ende sei ein Gasgebiet mit der Konstanten g_1, am geschlossenen Ende ein Gasgebiet mit g_2. Für den stärksten vom offenen Ende zurücklaufenden Unterdruck ist: $\Delta c_{w1} = -c_{n1}/2\alpha_1$. An der Grenze der Gebiete 1, 2 gelten die Gln. (4.11), (4.13) mit $\Delta c_{v2} = 0$. Aus (4.11) folgt so:

$$\Delta c_{v1} = \Delta c_{w1} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\Delta c_{w2}.$$

Das gibt aus (4.13) für den stärksten zurücklaufenden Unterdruck:

$$\left(1 + \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}\right)^{(\alpha_2+2)/(\alpha_1+2)} = 1 - \frac{1}{\alpha_1} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\frac{\Delta c_{w2}}{c_{n1}}. \tag{4.21}$$

Aus dieser Gleichung ist Δc_{w2} zu berechnen, dann ergibt sich für den stärksten Unterdruck am geschlossenen Ende aus (4.3):

$$\left(\frac{p_W}{p_n}\right)_{min} = \left(1 + \frac{2\,\Delta c_{w2}}{c_{n2}}\right)^{\alpha_2+2}, \tag{4.22}$$

wobei Δc_{w2} aus (4.21) einzusetzen ist. Wenn $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha$, so wird aus (4.22):

$$\left(\frac{p_W}{p_n}\right)_{min} = \left(1 - \frac{2}{(1 + c_{n2}/c_{n1})\,\alpha}\right)^{\alpha+2}. \tag{4.23}$$

Um ein Beispiel für Verhältnisse zu geben, wie sie in Motoren vorkommen, nehmen wir an, es sei: $c_{n1} = 2c_{n2}$; c_{n1} entspricht verbranntem Gas, c_{n2} dem Frischgas; α setzen wir gleich 5. Dann wird $(p_W/p_n)_{min} = 0{,}11$.

Wir schließen einige qualitative Bemerkungen[3] an über die Strömung in einem einseitig offenen Rohr, wenn in der geschlossenen Wand Ventile angebracht

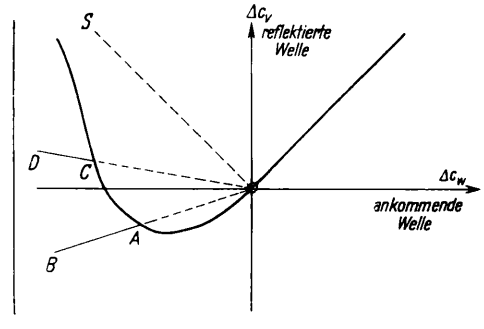


Abb. 1. Reflexion an der mit Luftklappen versehenen Stirnwand eines einseitig offenen Rohres; Δc_v der reflektierten Welle in Abhängigkeit von Δc_w der ankommenden Welle, schematisch. Zeichenerklärung im Text.

sind, die sich öffnen, sobald im Rohr Unterdruck herrscht gegenüber dem Druck auf der Außenseite dieser Wand; wir nennen die Wand jetzt „Stirnwand". Sie liege wieder links, das offene Ende rechts. Wir nehmen an, daß außen an der Stirnwand der Druck p_n herrscht, was bei einem ruhenden Motor zutrifft. Wird das Rohr als Antrieb verwendet, so ist der Druck außen an der Stirnwand größer als p_n, da wir den Druck am offenen Ende des Rohres weiter p_n nennen wollen.

Wenn die Ventile aufgehen, wird eine ziemlich regellose Strömung und Druckverteilung in nächster Nähe der Stirnwand im Rohr entstehen, von der wir annehmen können, daß sie in einiger Entfernung von der Stirnwand sich wieder zu einer einigermaßen geregelten Strömung, einer Überdruck- und Unterdruckwelle zusammensetzt, so daß auch die reflektierte Welle durch ein Δc, hier durch Δc_v, charak-

[3] Eine quantitative Theorie der Vorgänge in einem solchen Rohr ist von uns in den oben zitierten Arbeiten gegeben worden.

terisiert werden kann. Diese Annahme ist durch Beobachtungen ausreichend bestätigt. In Abb. 1 stellen wir Δc_v in Abhängigkeit von Δc_w schematisch dar. Im Sinn der Bezeichnung von Gl. (4.21) müßten wir Δc_{v2} und Δc_{w2} schreiben; wir lassen aber den Index 2 jetzt weg. Solange $\Delta c_w > 0$, kommt Überdruck an, die Ventile bleiben geschlossen, und es gilt: $\Delta c_v = \Delta c_w$. Das gibt die gerade Linie nach rechts oben in Abb. 1.

Sobald $\Delta c_w < 0$ ist, gehen die Ventile auf, bei kleinem $|\Delta c_w|$ nur wenig. Die Wand wirkt als noch fast geschlossen, so daß immer noch $\Delta c_v \approx \Delta c_w$ ist. Dem entspricht die annähernd geradlinige Fortsetzung der Kurve links von 0 nach unten in Abb. 1. Bei sehr großem negativen Δc_w wird Überdruck reflektiert, wenn die Ventile weit genug aufgehen können. Lassen sie sich so weit öffnen, daß fast nichts mehr an reflektierender Wand da ist, dann wird $\Delta c_v \approx -\Delta c_w$. Die Kurve in Abb. 1 muß sich also der gestrichelten Geraden OS nähern. Der reflektierte Unterdruck nimmt demnach mit zunehmendem ankommendem Unterdruck nur bis zu einem größten Wert zu und dann wieder ab und geht schließlich in reflektierten Überdruck über. Unter plausiblen Annahmen ergibt sich für geöffnete Ventile, wie in den oben zitierten Arbeiten über das Schmidt-Rohr gezeigt wurde[1]:

$$\Delta c_v = \lambda(\eta)\, \Delta c_w ; \tag{4.24}$$

η ist das Verhältnis von reflektierendem Wandquerschnitt zum gesamten Wandquerschnitt; λ ist eine Funktion von η allein. $\eta = 1$ bedeutet geschlossene Ventile, $\eta = 0$ heißt, daß gar keine Stirnwand da ist. Es ist $\lambda(1) = 1$; $\lambda(0) = -1$. Wenn die Ventile nur so weit aufgehen können, daß auch bei größter Öffnung noch Unterdruck reflektiert wird (Punkt A in Abb. 1), so ist $\eta = \eta_{\min}$, und $\lambda(\eta) = \lambda(\eta_{\min})$ ein fester Wert, auf dem λ stehen bleibt, wenn noch stärkerer Unterdruck ankommt. Bei weiter wachsendem Unterdruck besteht also wieder (annähernd) Proportionalität zwischen Δc_v und Δc_w. Die Kurve wird in diesem Fall bei zunehmendem Unterdruck von 0 aus nur bis zum Punkt A durchlaufen. Von dort an stellt die von 0 ausstrahlende Gerade AB den Zusammenhang zwischen Δc_v und Δc_w dar. Sinngemäß dasselbe gilt, wenn die Ventile so weit aufgehen können, daß Überdruck reflektiert wird (Punkt C auf der Kurve). In diesem Fall würde die Kurve von 0 über A bis C durchlaufen und dann sich die Gerade CD daran schließen. Die Vertikale links in Abb. 1 gibt die Grenze an, bis zu der Δc_w nach Gl. (4.21) abnehmen kann.

§ 5. Entwicklung nach Δc_i, c_{ni}. Die reduzierten Drucke

Die in den Gleichungen der Akustik verwendete Näherung bedeutet Entwicklung nach $\Delta p/p_n$ und Beibehaltung der Glieder erster Ordnung. Für $p_n = 1$ at kann Δp also nicht über etwa 0,1 at hinausgehen.

Die in der Praxis vorkommenden Druckstörungen bei Rohrströmung oder Motorenvorgängen sind weit größer, gehen aber häufig nicht über etwa $\Delta p/\Delta p_n \approx 2$ hinaus. Die akustische Näherung ist hier unzureichend, ja sie kann zu unsinnigen Ergebnissen führen wie im Fall der Reflexion am offenen Rohrende, wo sich für $\Delta p/p_n > 1$ negativer reflektierter Druck ergeben würde. In diesem Bereich steigt $\Delta c/c_n$ nicht wesentlich über 0,15; deshalb ist es hier zweckmäßig, nach den Größen $\Delta c/c_n$ zu entwickeln. Man erfaßt so durch einfache Formeln die genannten praktisch wichtigen Strömungsvorgänge; dieses Näherungsverfahren reicht weit über den akustischen Bereich hinaus, dessen Ergebnisse den Grenzfall $\Delta p/p_n \ll 1$ unseres Näherungsverfahrens bilden.

Bevor wir das Verfahren allgemein besprechen, geben wir ein Beispiel. Eine v-Welle laufe gegen die feste Wand W an; es sei $p_v = 2$ at; $p_n = 1$ at, $\alpha = 5$. Das bedeutet:

$$\frac{c_v}{c_n} = \left(\frac{p_v}{p_n}\right)^{1/(\alpha+2)} = 2^{1/7} = 1{,}10\,; \qquad \frac{\Delta c_v}{c_n} = 0.10\,.$$

Wegen (4.2) ist allgemein:

$$\frac{\Delta c_W}{c_n} = 2\,\frac{\Delta c_v}{c_n}\,;$$

also:

$$\frac{c_W}{c_n} = 1 + \frac{2\,\Delta c_v}{c_n} = \left(1 + \frac{\Delta c_v}{c_n}\right)^2 - \left(\frac{\Delta c_v}{c_n}\right)^2 = \left(\frac{c_v}{c_n}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{\Delta c_v}{c_v}\right)^2\right); \tag{5.1}$$

$$\frac{p_W}{p_n} = \left(\frac{p_v}{p_n}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{\Delta c_v}{c_v}\right)^2\right)^{\frac{\alpha+2}{2}}. \tag{5.2}$$

(5.1), (5.2) gelten streng und allgemein. In unserem Beispiel ist $(\Delta c_v/c_v)^2 = 10^{-2}/1{,}21 = 8{,}3 \cdot 10^{-3} \ll 1$. Hier kann man also die zweite Klammer in (5.2) rechts durch Eins ersetzen. Noch für $c_v/c_n = 1{,}20$, was $p_v/p_n = 3{,}60$ bedeutet, ist der Fehler kleiner als 2%, wenn man die zweite Klammer rechts in (5.2) nach $(\Delta c_v/c_v)^2$ nur bis zur ersten Potenz dieser Größe entwickelt. Es wird häufig für die Anwendungen

genügen, wenn man die Formeln bis zu quadratischen, höchstens kubischen Gliedern in $\Delta c/c_n$ einschließlich entwickelt.

Die Form der Gl. (5.2) legt nahe, an Stelle der Drucke ihr Verhältnis zum Normaldruck p_n einzuführen, für das wir die Bezeichnung „reduzierter Druck" verwenden wollen. Wir schreiben diese Größen mit P und definieren also:

$$P \equiv \frac{p}{p_n}\,;\quad P_W \equiv \frac{p_W}{p_n}\,;\quad P_v \equiv \frac{p_v}{p_n}\,;\quad P_w \equiv \frac{p_w}{p_n}\,. \tag{5.3}$$

Aus (5.2) wird so, wenn wir in der besprochenen Weise entwickeln:

$$P_W = P_v^{\,2}\left(1-(\alpha+2)\left(\frac{\Delta c_v}{c_v}\right)^2\right). \tag{5.4}$$

In erster Näherung wäre dies: $P_W \cdot P_v^{-2} = 1$. Halten wir die Gl. (4.2) daneben in der Form:

$$\frac{\Delta c_W}{c_n} - \frac{2\,\Delta c_v}{c_n} = 0\,, \tag{5.5}$$

so sehen wir, daß aus der in den $\Delta c/c_n$ linearen Beziehung (4.2) eine Produktbeziehung in den P geworden ist, wobei die Faktoren vor den $\Delta c/c_n$ zu den Exponenten der P werden.

Das ist ein Spezialfall eines allgemeinen Zusammenhangs. Wenn für hinreichend kleine Größen $\Delta c_i/c_{ni}$ eine lineare Beziehung mit den Koeffizienten β_i besteht:

$$\sum_i \beta_i \frac{\Delta c_i}{c_{ni}} = 0\,, \tag{5.6}$$

so folgt für die durch:

$$P_i \equiv \frac{p_i}{p_n} = \left(\frac{c_i}{c_{ni}}\right)^{\alpha+2} \tag{5.7}$$

definierten Größen P_i aus (5.6) unter Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung $(\Delta c_i/c_{ni})^2$:

$$\prod_i P_i^{\beta_i} = 1\,. \tag{5.8}$$

Die Gleichung ist durch Reihenentwicklung leicht zu beweisen, wobei wir die in (5.8) nicht angeschriebenen Glieder höherer Ordnung in $\Delta c_i/c_{ni}{}^2$ gleich mitbekommen. Wir setzen voraus, daß alle $\Delta c_i/c_{ni}$ zum gleichen α gehören, so daß wir an α keinen Index zu hängen brauchen. Es ist:

$$P_i^{\beta_i} = \left(\frac{p_i}{p_n}\right)^{\beta_i} = \left(1-\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^{\beta_i(\alpha+2)};$$

also:

$$\beta_i \log P_i \approx \beta_i\,(\alpha+2)\left[\frac{\Delta c_i}{c_{ni}} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^3\right];$$

$$\sum_i \beta_i \log P_i = \log\left(\prod_i P_i^{\beta_i}\right)$$

$$\approx -\frac{(\alpha+2)}{2}\sum_i \beta_i\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^2 + \frac{(\alpha+2)}{3}\sum_i \beta_i\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^3;$$

folgt:

$$\prod_i P_i^{\beta_i} \approx 1 - \frac{(\alpha+2)}{2}\sum_i \beta_i\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^2 + \frac{(\alpha+2)}{3}\sum_i \beta_i\left(\frac{\Delta c_i}{c_{ni}}\right)^3. \tag{5.9}$$

In erster Näherung kommt wirklich Gl. (5.8) heraus.

Für die Reflexion an einer festen Wand gilt also:

$$P_W \approx P_v^{\,2} = P_w^{\,2}, \tag{5.10}$$

mit einer Ungenauigkeit von höchstens rund $(\alpha+2)\,\%$, wenn $|\Delta c_v/c_n|$ nicht größer als 0,1 ist.

Bei der Reflexion am offenen Ende gilt nach (4.6):

$$\frac{\Delta c_v}{c_n} + \frac{\Delta c_w}{c_n} = 0\,,$$

woraus in unserer Näherung folgt:

$$P_w \approx \frac{1}{P_v}\,, \tag{5.11}$$

mit einer Ungenauigkeit von höchstens rund $(\alpha+2)\,\%$, wenn $|\Delta c_v/c_n|$ nicht größer als 0,1 ist.

Das bedeutet z. B., daß für $p_n = 1$ at ein anlaufender Druck p_v von 2 at durch die Reflexion am offenen Ende in einen Druck p_w von $^1/_2$ at verwandelt wird. Die Akustik würde das unsinnige Ergebnis $p_w = 0$ liefern.

Für die Darstellung des Druckes einer ebenen Welle durch die Drucke p_v, p_w der entsprechenden fortschreitenden Wellen bekommt man aus (3.7):

$$\frac{\Delta c}{c_n} - \frac{\Delta c_v}{c_n} - \frac{\Delta c_w}{c_n} = 0$$

die Näherungsgleichung:

$$P \approx P_v\,P_w\,. \tag{5.12}$$

Auch die Reflexion an der Grenze von zwei Medien läßt sich in dieser einfachen Weise behandeln, wenn α in beiden Medien als praktisch gleich angesehen werden kann. Dann gelten die Gln. (4.11), (4.13) in der Form:

$$\frac{\Delta c_{v1}}{c_{n1}} - \frac{\Delta c_{w1}}{c_{n1}} = \left(\frac{\Delta c_{v2}}{c_{n2}} - \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}\right)\frac{c_{n2}}{c_{n1}};$$

$$\frac{\Delta c_{v1}}{c_{n1}} + \frac{\Delta c_{w1}}{c_{n1}} = \frac{\Delta c_{v2}}{c_{n2}} + \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}.$$

Das gibt die zwei Näherungsgleichungen:

$$\frac{P_{v1}}{P_{w1}} \approx \left(\frac{P_{v2}}{P_{w2}}\right)^{c_{n2}/c_{n1}}; \qquad (5.13)$$

$$P_{v1} P_{w1} \approx P_{v2} P_{w2}, \qquad (5.14)$$

aus denen z. B. P_{v2}, P_{w2} berechnet werden können, wenn P_{v1}, P_{w1} bekannt sind. Man sieht, daß die Gleichungen erheblich einfacher sind als die strengen Gln. (4.14), (4.15).

Auch die in § 4.5 angegebene Näherungsgleichung für die Reflexion an der Stirnwand eines Rohres mit Ventilen läßt sich nach dem hier gegebenen Verfahren leicht auf die reduzierten Drucke umschreiben. Aus $\Delta c_v = \lambda(\eta)\,\Delta c_w$ folgt näherungsweise:

$$P_v \approx P_w^{\lambda(\eta)}. \qquad (5.15)$$

Aus der Formel (3.7) kann man schließlich noch eine Näherungsformel für die Strömungsgeschwindigkeit u gewinnen. Es ist nach (3.7):

$$\frac{u}{a\,c_n} = \frac{c_v}{c_n} - \frac{c_w}{c_n}.$$

Da nun c_v, c_w immer ziemlich nahe an Eins liegen, können wir entwickeln:

$$\frac{u}{a\,c_n} = e^{\lg c_v/c_n} - e^{\lg c_w/c_n}$$

$$\approx 1 + \lg\frac{c_v}{c_n} + \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_v}{c_n}\right)^2 - 1 - \lg\frac{c_w}{c_n} - \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_w}{c_n}\right)^2$$

$$= \left(\lg\frac{c_v}{c_n} - \lg\frac{c_w}{c_n}\right)\left[1 + \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_v}{c_n} + \lg\frac{c_w}{c_n}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{a+2}\lg\left(\frac{P_v}{P_w}\right)\left[1 + \frac{1}{2(a+2)}\lg(P_v P_w)\right].$$

Das gibt wegen (5.12):

$$\frac{u}{c_n} \approx \frac{a}{a+2}\lg\left(\frac{P_v}{P_w}\right)\left[1 + \frac{1}{2(a+2)}\lg P\right]. \qquad (5.16)$$

In erster Näherung kann die eckige Klammer gleich Eins gesetzt werden.

Mit den hier entwickelten Näherungsmethoden können Wellenvorgänge in Motoren und Rohren mit maximalen Überdrucken von etwa 1,5 at ausreichend beschrieben werden, wie die Verfasser in den oben zitierten Arbeiten über das Schmidt-Rohr gezeigt haben.

27^d-Variation der harten Komponente der kosmischen Strahlung und Magnetfeld der Erde zur Zeit eines Minimums der Sonnenaktivität

Von Herma Gheri

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Innsbruck

(Z. Naturforschg. 6 a, 775–780 [1951]; eingegangen am 18. September 1951)

An einem 23 Sonnenrotationen umfassenden Beobachtungsmaterial der kosmischen Strahlung wird gezeigt, daß nur ein geringer Anteil der 27-Tage-Variation durch erdmagnetische Einflüsse gedeutet werden kann. Nach der magnetischen Korrektur der Strahlungswerte zeigt die Häufigkeitsverteilung der Lage des Maximums im Gegensatz zur unkorrigierten Strahlung zwei den Störpegel deutlich überragende Spitzen: a) 12 Rotationen mit Maximum am 1.—6. Tag, b) 5 Rotationen mit Maximum am 9.—11. Tag. Während der Rotationen a), die hauptsächlich zur Zeit der magnetischen Wiederkehr beobachtet wurden, scheint die Emission der Wellenstrahlung der Sonne am Beginn des Rotationsintervalls verringert zu sein (erschlossen aus dem Verlauf der Bodentemperatur), so daß es plausibel erscheint, die Variation der Strahlung während dieser Rotationen durch atmosphärische Einflüsse zu erklären. Eine Deutung der Variationen b) war nicht möglich.

A. Übersicht über die Ursachen der 27^d-Variation

Als Ursache der 27^d-Variation der kosmischen Strahlung (KS) kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

1. Die Stellung der Erde im Magnetfeld der Sonne ändert sich periodisch infolge der Rotation der Sonne (Vallarta-Godart).

2. Aktive Zentren auf der Sonne, deren Lebensdauer größer ist als eine Sonnenrotation, können die KS auf folgende Weise beeinflussen:

$$\frac{\Delta c_{v1}}{c_{n1}} - \frac{\Delta c_{w1}}{c_{n1}} = \left(\frac{\Delta c_{v2}}{c_{n2}} - \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}\right)\frac{c_{n2}}{c_{n1}};$$

$$\frac{\Delta c_{v1}}{c_{n1}} + \frac{\Delta c_{w1}}{c_{n1}} = \frac{\Delta c_{v2}}{c_{n2}} + \frac{\Delta c_{w2}}{c_{n2}}.$$

Das gibt die zwei Näherungsgleichungen:

$$\frac{P_{v1}}{P_{w1}} \approx \left(\frac{P_{v2}}{P_{w2}}\right)^{c_{n2}/c_{n1}}; \qquad (5.13)$$

$$P_{v1} P_{w1} \approx P_{v2} P_{w2}, \qquad (5.14)$$

aus denen z. B. P_{v2}, P_{w2} berechnet werden können, wenn P_{v1}, P_{w1} bekannt sind. Man sieht, daß die Gleichungen erheblich einfacher sind als die strengen Gln. (4.14), (4.15).

Auch die in § 4.5 angegebene Näherungsgleichung für die Reflexion an der Stirnwand eines Rohres mit Ventilen läßt sich nach dem hier gegebenen Verfahren leicht auf die reduzierten Drucke umschreiben. Aus $\Delta c_v = \lambda(\eta)\,\Delta c_w$ folgt näherungsweise:

$$P_v \approx P_w^{\lambda(\eta)}. \qquad (5.15)$$

Aus der Formel (3.7) kann man schließlich noch eine Näherungsformel für die Strömungsgeschwindigkeit u gewinnen. Es ist nach (3.7):

$$\frac{u}{a\,c_n} = \frac{c_v}{c_n} - \frac{c_w}{c_n}.$$

Da nun c_v, c_w immer ziemlich nahe an Eins liegen, können wir entwickeln:

$$\frac{u}{a\,c_n} = e^{\lg c_v/c_n} - e^{\lg c_w/c_n}$$

$$\approx 1 + \lg\frac{c_v}{c_n} + \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_v}{c_n}\right)^2 - 1 - \lg\frac{c_w}{c_n} - \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_w}{c_n}\right)^2$$

$$= \left(\lg\frac{c_v}{c_n} - \lg\frac{c_w}{c_n}\right)\left[1 + \frac{1}{2}\left(\lg\frac{c_v}{c_n} + \lg\frac{c_w}{c_n}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{a+2}\lg\left(\frac{P_v}{P_w}\right)\left[1 + \frac{1}{2(a+2)}\lg(P_v P_w)\right].$$

Das gibt wegen (5.12):

$$\frac{u}{c_n} \approx \frac{a}{a+2}\lg\left(\frac{P_v}{P_w}\right)\left[1 + \frac{1}{2(a+2)}\lg P\right]. \qquad (5.16)$$

In erster Näherung kann die eckige Klammer gleich Eins gesetzt werden.

Mit den hier entwickelten Näherungsmethoden können Wellenvorgänge in Motoren und Rohren mit maximalen Überdrucken von etwa 1,5 at ausreichend beschrieben werden, wie die Verfasser in den oben zitierten Arbeiten über das Schmidt-Rohr gezeigt haben.

27^d-Variation der harten Komponente der kosmischen Strahlung und Magnetfeld der Erde zur Zeit eines Minimums der Sonnenaktivität

Von Herma Gheri

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Innsbruck

(Z. Naturforschg. 6 a, 775–780 [1951]; eingegangen am 18. September 1951)

An einem 23 Sonnenrotationen umfassenden Beobachtungsmaterial der kosmischen Strahlung wird gezeigt, daß nur ein geringer Anteil der 27-Tage-Variation durch erdmagnetische Einflüsse gedeutet werden kann. Nach der magnetischen Korrektur der Strahlungswerte zeigt die Häufigkeitsverteilung der Lage des Maximums im Gegensatz zur unkorrigierten Strahlung zwei den Störpegel deutlich überragende Spitzen: a) 12 Rotationen mit Maximum am 1.—6. Tag, b) 5 Rotationen mit Maximum am 9.—11. Tag. Während der Rotationen a), die hauptsächlich zur Zeit der magnetischen Wiederkehr beobachtet wurden, scheint die Emission der Wellenstrahlung der Sonne am Beginn des Rotationsintervalls verringert zu sein (erschlossen aus dem Verlauf der Bodentemperatur), so daß es plausibel erscheint, die Variation der Strahlung während dieser Rotationen durch atmosphärische Einflüsse zu erklären. Eine Deutung der Variationen b) war nicht möglich.

A. Übersicht über die Ursachen der 27^d-Variation

Als Ursache der 27^d-Variation der kosmischen Strahlung (KS) kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

1. Die Stellung der Erde im Magnetfeld der Sonne ändert sich periodisch infolge der Rotation der Sonne (Vallarta-Godart).

2. Aktive Zentren auf der Sonne, deren Lebensdauer größer ist als eine Sonnenrotation, können die KS auf folgende Weise beeinflussen:

a) Die Zentren liefern eine solare Komponente der KS (Bagge).

b) Die von den Zentren ausgehende Partikelstrahlung der Sonne löst erdmagnetische Störungen aus, deren Variation die Intensität der Strahlung ändert (Forbush u. a.).

c) Die von den Zentren ausgehende Wellenstrahlung der Sonne ändert die Verhältnisse in der Erdatmosphäre. Zum Beispiel könnte eine verstärkte UV-Strahlung infolge Absorption in der Ozonschicht eine Erwärmung und Hebung der Luftschicht hervorrufen, in der ein wesentlicher Teil der in der harten Komponente gemessenen Mesonen erzeugt wird (Roka).

Nach 1. wäre eine streng periodische Welle zu erwarten, während nach 2. die Schwankungen der Intensität der KS nur Wiederkehr-Charakter haben. Ändert sich die Lage der aktiven Zentren auf der Sonne, verschieben sich die Extremwerte im Rotationsintervall. Beobachtet werden dann Wellen mit veränderlicher Phase und Amplitude. Gerade wegen der Vielfalt der möglichen anfangs erwähnten Effekte, die sich gleichzeitig überlagern können, dürfte deren Trennung schwierig sein. Daher ist auch noch nicht endgültig entschieden, ob eine periodische Welle in der KS existiert, denn eine Welle mit verhältnismäßig geringer Amplitude kann durch Wiederkehrerscheinungen mit großen Amplituden weitgehend verdeckt werden. Das Vorhandensein einer solchen periodischen Welle ist jedoch auf Grund der Beobachtungen unwahrscheinlich.

Eine ausführliche zusammenfassende Darstellung der 27^d-Variation der KS und deren Ursache gibt Roka[1] (s. auch Bagge[2]).

Es erscheint zweckmäßig, die Untersuchungen der Strahlung während eines Minimums der Sonnenaktivität durchzuführen, denn es ist zu erwarten, daß dann die Wiederkehreffekte möglichst gering sind. Es muß dann auch nicht mit mehreren aktiven Zentren gerechnet werden, deren Einflüsse sich überlagern wie zur Zeit eines Maximums der Sonnenaktivität.

B. Vorbereitung der Daten der KS zur weiteren Bearbeitung

Mit einer Ionisationskammer nach Steinke, die allseitig mit 10 cm Blei abgeschirmt war, wurde im Höhenlaboratorium Hafelekar bei Innsbruck (2300 m) während der Jahre 1943—1945 die Intensität der harten Komponente der KS registriert. Dieser Zeitraum umfaßt die Sonnenrotationen 1506—1534 nach Bartelscher Zählung. Die Registrierungen während der Rotationen 1507, 1514, 1526—1529 waren wegen größerer Beobachtungslücken unbrauchbar bzw. fehlten vollständig.

Die Tagesmittel der Strahlung wurden auf Barometer und Bodentemperatur korrigiert. (Die Apparattemperatur wurde konstant gehalten.) Es wurden die Abweichungen der Tagesmittel der KS und der Horizontalintensität[3] vom jeweiligen Rotationsmittel berechnet und durch „Drehung" der einzelnen Abschnitte langperiodische Erscheinungen (Jahresvariation) eliminiert. Außerdem wurde übergreifend gemittelt (Glättungsintervall zwei Tage). Bei kurzen Beobachtungslücken wurden die Strahlungswerte und ebenfalls die zugehörigen magnetischen Daten durch Interpolation gewonnen.

C. Auswertung

1. Vorerst wurde zur Orientierung in etwas geänderter Form, wie bei Hogg[4] der Einfluß der magnetischen Aktivität untersucht. Hogg kam auf Grund seines Beobachtungsmaterials (Canberra, Ionisationskammer mit 10 cm Blei) aus dem Jahr 1935 bis 1940 zu dem Schluß, daß Erscheinungen auf der Sonne (27^d-Rotation, Sonnenfleckenrelativzahlen, Chromosphärische Eruptionen) nur dann eine Beeinflussung der KS ergeben, wenn gleichzeitig magnetische Störungen auftreten. Bezüglich der 27^d-Variation fand Hogg u. a., daß die Maxima im Amplitudendiagramm fast immer korreliert sind mit hohen Werten der internationalen magnetischen Charakterzahlen. Nach Korrektur des magnetischen Einflusses lag das Maximum der ersten harmonischen Welle im Mittel bei $0{,}4 \pm 1{,}5^d$.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden aus dem gesamten Material diejenigen Rotationen ausgewählt, bei denen das Rotationsmittel der magnetischen Charakterzahlen größer als 0,67 war. Dieser Wert stellt einen Mittelwert der Charakterzahlen aus einem Zeitabschnitt mit starker Sonnenaktivität dar.

[1] E. G. v. Roka, Z. Naturforschg. **5a**, 517 [1950].
[2] E. Bagge, Ergebn. exakt. Naturwiss. **22**, 202 [1949].

[3] Die Tagesmittel der Horizontalintensität des Erdfeldes stellte dankenswerterweise die Zentralanstalt für Meteorologie, Wien Auhof, zur Verfügung. Da ab Ende des Jahres 1944 die Registrierungen nicht mehr vollständig vorlagen, wurden die Tagesmittel von Paris verwendet. Die Schwankungen der Horizontalintensität beider Stationen zeigten befriedigende Übereinstimmung.

[4] A. R. Hogg, J. atmosph. terr. Physics **1**, 56 [1950].

Es erwiesen sich nur 7 Rotationen als magnetisch überdurchschnittlich gestört. Bei vier von diesen Rotationen liegt das Maximum der Intensität der KS am Beginn des Intervalles. Dies entspricht der bevorzugten Phasenlage, wie sie bereits aus einer früheren Bearbeitung[5] des Beobachtungsmaterials während eines Zeitraumes mit starker Sonnenaktivität bekannt war. In Abb. 1a sind die über diese 4 Rotationen gemittelten Schwankungen der Strahlung I und der Horizontalintensität H dargestellt. Abb. 1b enthält das Mittel aus den restlichen drei Rotationen. In beiden Abbildungen ist sowohl in I als auch in H eine deutlich ausgeprägte Welle erkennbar. Der Vergleich der beiden Abbildungen bleibt insofern sehr unbefriedigend, als ein unmittelbarer Zusammenhang der Wellen von I und H nicht zu bemerken ist. Denn bei gleichbleibendem Verlauf von H sind die Wellen in I nahezu antiparallel. Es ist bekannt[6,7], daß größere magnetische Störungen einen Gleichlauf in der Strahlung auslösen. Im Gegensatz dazu tritt das Minimum in der Strahlung in Abb. 1a etwa 5 Tage später, in Abb. 1b etwa 5 Tage früher als in H ein. Trotz des gleichzeitigen Auftretens von Wellen in I und H lassen sich daher die Schwankungen der untersuchten 7 Rotationen in I nicht allein durch die Variation des Erdfeldes erklären.

2. Die einzelnen Rotationen wurden nun gesondert untersucht. Abb. 2a enthält die Abweichung vom Rotationsmittel von H, Abb. 2b die von I und die berechneten ersten harmonischen Wellen. Es fällt sogleich auf, daß die Wellen in H von Rotation 1506 bis 1519 eine auffallend schöne Wiederkehr mit dem Minimum in der ersten Hälfte des Analysenintervalls zeigen. Ab 1519 werden die Amplituden immer kleiner, die Lagen der Minima schwanken ziemlich regellos. In der Strahlung (Abb. 2b) hat die schöne Wiederkehr während Rot. 1506—1519 kein Analogon. Die Amplituden sind großen Schwankungen unterworfen, auch die Phasen aufeinanderfolgender Rotationen zeigen keinerlei erkennbare Gesetzmäßigkeit. Ebenso sind im zweiten Teil des Materials, abgesehen von den drei aufeinanderfolgenden Wellen 1531 bis 1533, die auf Grund ihrer großen Amplitude und Phasenkonstanz auffallen, Amplituden und Phasen anscheinend regellos verteilt.

Nun wurde der Versuch unternommen, den in der Strahlung evtl. von H verursachten Einfluß auszuschalten. Zugrunde gelegt wurde ein Magneteffekt von 1 mI/1 γ. Dieser Wert wurde aus Strahlungsminima, die als Magneteinwirkungen deutlich erkennbar sind, abgeleitet (z. B. Mitte 1518). Er entspricht auch ungefähr dem bei Heß[6] angegebenen magnetischen Effekt. Wäre die 27^d-Variation von I hauptsächlich durch H bedingt, müßte die Variation in den magnetisch korrigierten Kurven Abb. 2c nahezu verschwunden sein. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Um die Phasenbeziehungen, die in Abb. 2 nur schwer erkennbar sind, deutlicher darzustellen, wurden vorerst in Abb. 3 noch einmal die Lagen der Maxima von I und I_{korr} sowie die Minima von H der einzelnen Rotationen gezeichnet.

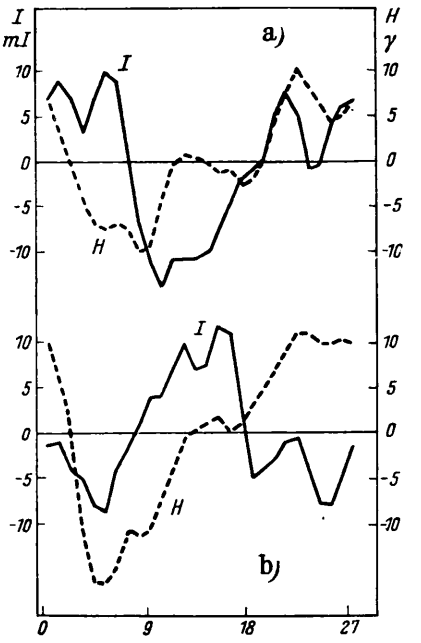


Abb. 1. Schwankung der Horizontalintensität und der kosm. Strahlung, gemittelt über 4 (a) und 3 (b), Rotationen mit überdurchschnittlicher magnetischer Aktivität. Abszisse: Tage des Rotationsintervalls.

Wegen der z. Tl. recht beträchtlichen Schwankungen der Strahlungswerte sind die Phasen natürlich nicht ganz sicher feststellbar. Es wurde durch eine grobe Abschätzung die Genauigkeit der Lage des Maximums ermittelt, und zwar wurde angenommen, daß die Ungenauigkeit eines Tagesmittels gerade so groß wie seine Abweichung von der 1. Harmonischen ist. Nach Berechnung der Genauigkeit der Fourier-Koeffizienten wurden graphisch die Grenzwinkel bestimmt, die den Fehlerbereich der beiden Koeffizien-

[5] H. Gheri u. R. Steinmaurer, Terr. magn. and atmosph. electr. Sept. 1949.
[6] V. F. Hess, R. Steinmaurer u. A. Demmelmair, Nature [London] **141**, 686 [1938].
[7] S. E. Forbush, Rev. mod. Physics **11**, 168 [1939].

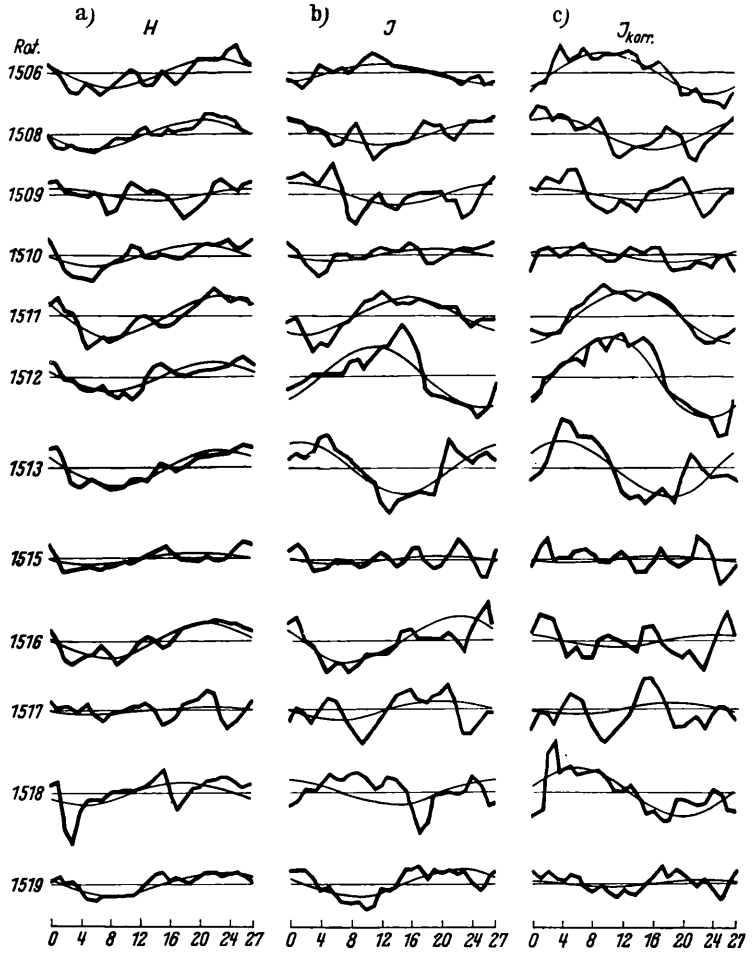


Abb. 2. Schwankungen der Horizontalintensität, der Intensität der kosm. Strahlung und der magnet. korrigierten Strahlung. Abszisse: Tage des Rotationsintervalls.

ten einschließen. Dieser Fehlerbereich ist in Abb. 3 eingetragen. Nun wurde die Häufigkeitsverteilung der Phasen in der Weise bestimmt, daß für jeden Tag der Rotationsperiode die Zahl der dort auftretenden Maxima ermittelt wurde unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Rotation. Dieses wurde umgekehrt proportional der Länge des Unsicherheitsbereiches der Phasen gewählt.

Der Abb. 3 können folgende Ergebnisse entnommen werden: Die Häufigkeitsverteilung der Phase von I zeigt, abgesehen von einer kleinen Spitze am 1.—2. Tag des Analysenintervalls, einen hohen Störpegel entsprechend einer regellos verteilten Phasenlage der einzelnen Rotationen. Die Verteilungsfunktion des Minimums von H steigt vom zweiten Tag an allmählich zu einem deutlich ausgeprägten Maximum am 8.—11. Tag. Im Gegensatz zu den I sind in I_{korr} zwei Maxima erkennbar, die einer bevorzugten Phasenlage vom 1.—6. und 9.—11. Tag entsprechen. Es sei darauf hingewiesen, daß auch H o g g für die Jahre 1935—1940 im Mittel $0{,}4 \pm 1{,}5^{d}$ als Phase für die magnetisch korrigierte Strahlung erhielt.

Das Diagramm der Amplituden Abb. 4 zeigt sowohl in I als auch in I_{korr} rasche und unregelmäßige Schwankungen.

Aus Abb. 3 ist also zu entnehmen, daß die bevorzugte Lage des Maximums in der KS durch den magnetischen Einfluß weitgehend verwischt wird. Es wäre nun möglich, daß durch eine unrichtige Korrektur (evtl. Überkorrektur) des magnetischen Effektes dieses Ergebnis vorgetäuscht wird. Dagegen ist einzuwenden: Die Phasenkurve von I_{korr} und H hat einen völlig anderen Charakter. Abgesehen von der verschiedenen Form der Verteilungskurven unter-

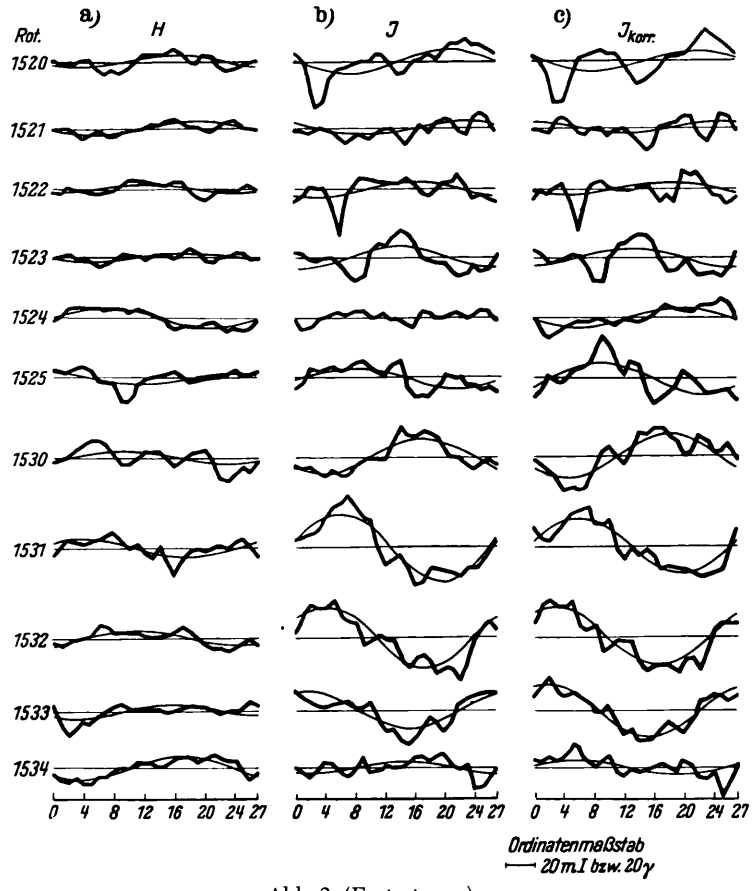


Abb. 2 (Fortsetzung).

scheiden sich die Lagen der Maxima: Das Hauptmaximum von I_{korr} erstreckt sich vom 1.—6. Tag, das von H dagegen vom 8.—11. Tag. Außerdem ist dieses Maximum bereits in der Verteilungskurve der Phasen von I angedeutet. Es wäre allenfalls möglich, daß das Nebenmaximum von I_{korr} von H hervorgerufen wird. Die beiden Maximalwerte von I_{korr} sollen nun gesondert diskutiert werden.

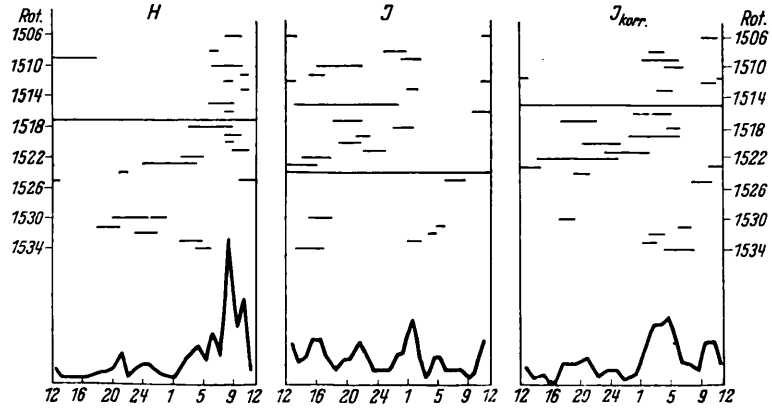


Abb. 3. Lage der Minima der Grundwelle der Horizontalintensität und Lage der Maxima der Grundwelle der magnet. unkorrigierten und korrigierten Strahlung. Im unteren Teil ist die Häufigkeitsverteilung der Phasen dargestellt. Abszisse: Tage des Rotationsintervalls.

a) Maximum vom 1.—6. Tag

Die Maxima von insgesamt 12 der untersuchten 23 Rotationen liegen innerhalb der Fehlergrenzen in diesem Bereich, wobei diese bevorzugte Phasenlage — abgesehen von den letzten 4 Rotationen — zur Zeit der regelmäßigen Wiederkehr der magnetischen Minima auftritt. Es scheint also eine enge Beziehung zwischen den aktiven Zentren der Sonne zu bestehen, welche die KS beeinflussen, und den Zentren, die die Korpuskularstrahlung emittieren, die Anlaß zu erdmagnetischen Störungen gibt. Merkwürdig ist jedoch, daß das Maximum der KS 6 Tage vor dem Minimum von H beobachtet wird. Dieses Maximum läßt sich kaum als solare Komponente der KS deuten, denn bekanntlich wurden die Intensitätserhöhungen der KS nur 1—2 Tage vor magnetischen Störungen beobachtet, da die in der KS beobachteten Teilchen die Erde mit nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen, während die langsamen Partikel erst nach einem Tag eintreffen.

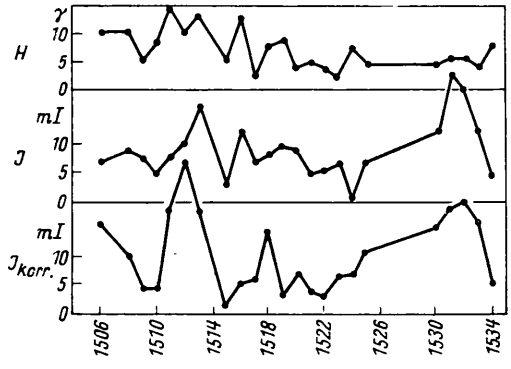


Abb. 4. Amplitudendiagramm.

Plausibler erscheint die Deutung, daß regelmäßig wiederkehrende UV-Ausbrüche zu Temperaturschwankungen der oberen Hälfte der Ozonschicht führen, wobei dann infolge der Wärmeträgheit der Ozonosphäre einige Tage nach dem Ausbruch ein Minimum in der Intensität der KS hervorgerufen wird[8]. Aus den Diagrammen von Bartels[9] über die 27^d-Variation der Sonnenflecken-Relativzahlen R, der Wellenstrahlung W und der Partikelstrahlung P der Sonne zur Zeit eines Minimums der Aktivität ist zu entnehmen, daß zwar ein enger Zusammenhang zwischen R und W, nicht aber zwischen W und P besteht, wobei einem Maximum der R ohne wesentliche zeitliche Verschiebung auch ein Maximum der W entspricht. Konstante Verhältnisse zwischen den Extremwerten von R, W und P bestehen nicht. Das Minimum der KS 6—9 Tage nach dem H-Minimum wäre deutbar, wenn man annimmt, daß das Maximum der Wellenstrahlung einige Tage nach der Partikelstrahlung emittiert wird. Für diese Ansicht sprechen die Rotationen 1531—1534, bei denen die stärkste Fleckentätigkeit im untersuchten Zeitraum vorliegt. Das Minimum von R und damit auch von W am Beginn bzw. Ende des Rotationsintervalls kann daher die Ursache des Maximums von I sein. Die Annahme, daß bei diesen Rotationen atmosphärische Einflüsse die Variation der KS hervorrufen, wird auch dadurch gestützt, daß ab 1530 bis 1533 der Luftdruck eine ausgesprochen 27^d-Wiederkehr mit einem Maximum am Beginn des Rotationsintervalls zeigt. Jedoch ist nicht etwa die Welle erst durch eine Überkorrektur des Luftdrucks entstanden, denn die Welle in Rotation 1531 ist auch durch eine starke Unterkorrektur nicht zu beseitigen.

Den Verlauf der Wellenstrahlung aus den Relativzahlen für die übrigen Rotationen zu entnehmen, ist bei der geringen Fleckentätigkeit der Sonne kaum angängig. Auffallend ist, daß auch die Bodentemperatur (abgesehen von Rot. 1531—1533) stets ein mehr oder weniger deutliches Minimum am Beginn und Ende der Rotationen aufweist entsprechend einer verminderten Einstrahlung während der Zeitabschnitte, in denen das Maximum der KS am 1.—6. Tag auftritt. Die dadurch bedingte Verringerung der Amplituden der Welle der KS bei der Temp.-Korrektur ist z. B. bei Rotation 1516 und 1518 recht beträchtlich (8,1 → 3,0 mI und 17,2 → 5,8 mI). Die Welle von Rotation 1515, ebenfalls mit einem Maximum am 6. Tag, wurde durch die Temp.-Korrektur zerstört.

b) Maximum vom 9.—11. Tag

Daß eine unrichtige Korrektur auf konstantes H die Ursache für das Maximum von 5 Rotationen mit dieser Phase wäre, ist trotz der gleichen Phase in H ausgeschlossen, denn die Amplituden von I_{korr} sind im Vergleich zu denen von H viel zu groß. Durch die Temperaturkorrektur werden die Amplituden dieser fünf Wellen vergrößert. Die Temp.-Schwankungen haben also gerade entgegengesetzten Verlauf als erwartet. Ob diese Wellen durch eine solare Komponente oder durch atmosphärische Einflüsse verursacht werden, läßt sich ohne gekünstelte Annahmen nicht entscheiden.

[8] E. G. v. Roka, Naturwiss. **36**, 24 [1949].
[9] J. Bartels, Terr. Mag. **51**, 181 [1946].

NOTIZEN

Die kurzwelligen Banden der V^{3+}-Komplexe

Von Hermann Hartmann

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 781 [1951]; eingeg. am 5. Nov. 1951)

Bei unserer Untersuchung der Absorptionsspektren der Alkoholatokomplexe des dreiwertigen Vanadins[1] hat sich herausgestellt, daß der im Ultravioletten liegende steile Anstieg der Absorptionskurven bei diesen Komplexen bei wesentlich längeren Wellen erfolgt als bei dem entsprechenden Hexaquokomplex. Bisher hatten wir uns lediglich mit den längstwelligen Banden der Komplexe der Übergangsmetalle beschäftigt und nur kurz darauf hingewiesen, daß die bei allen Ionen zu beobachtenden steilen Anstiege im Ultravioletten auch nach unserer Meinung als Elektronenübergangsbanden anzusehen sind[2].

Zu dieser Deutung können wir nun aus den Ergebnissen der Vanadinmessungen einen wesentlichen Beitrag herleiten. In die Anregungsenergie für den Übergang eines Elektrons von einem Liganden zum Zentralion geht die Ionisierungsenergie der Liganden ein. Wenn Komplexe mit zwei Sorten von Liganden verglichen werden, für die der Abstand Zentralion—Ligand praktisch gleich ist, sollte der Unterschied der Anregungsenergien der Elektronenübergangsbanden durch den Unterschied der Ionisierungsenergien der Liganden allein bedingt sein. Da der Abstand V—O in den Komplexionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(alk)_6]^{3+}$ kaum wesentlich verschieden sein dürfte und die Differenz der Ionisierungsenergien von Wasser und Alkoholen 1,9 eV beträgt, sollte sich also aus den Spektren derselbe Wert für die Differenz der Energien der kurzwelligen steilen Anstiege ergeben. Diese Differenz ist etwas verschieden, je nachdem bei welcher Intensität man vergleicht, sie variiert jedoch nicht wesentlich. Bei $\log \varepsilon = 1{,}5$ ergibt sich aus unseren Absorptionskurven der Wert 1,85 eV.

[1] H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. **6a**, 754 [1951].

[2] Vgl. M. Linhard, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 224 [1949].

Kristallstruktur von GeTe*

Von Konrad Schubert und Horst Fricke

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 781—782 [1951]; eingeg. am 6. Nov. 1951)

Das Legierungssystem Ge-Te[1] besitzt eine Zwischenphase GeTe mit folgenden Eigenschaften. Bei Temperaturen über 460° C (Ge-Seite) bzw. 390° C (Te-Seite) besitzt die Phase eine NaCl(B 1)-Struktur mit den Gitterkonstanten

$$\text{GeTe(Ge)}^{2} \text{ bei } 460^\circ\text{C: } a = 5{,}99_8 \text{ kX};$$
$$\text{GeTe(Te) bei } 390^\circ\text{C: } a = 5{,}98_0 \text{ kX}.$$

Bei tieferen Temperaturen wandelt sich die B 1-Phase um, und zwar auf der Ge-Seite in eine Überstruktur des As(A7)-Typs („A7Ü") und auf der Te-Seite in eine kompliziertere Verzerrung des B 1-Typs. Die Verzerrung des B 1-Typs zum A 7 Ü-Typ bzw. zum komplizierten Typ wächst in einem gewissen Temperaturintervall kontinuierlich mit fallender Temperatur. Bei Zimmertemperatur sind beim A 7 Ü-Typ folgende Gitterkonstanten erreicht:

$$\text{GeTe(Ge): } a = 5{,}97_2 \text{ kX}, \quad \alpha = 88{,}37^\circ.$$

Das Auftreten der komplizierten Verzerrung auf der Te-Seite von GeTe scheint verursacht zu sein durch einen Überschuß an Te gegenüber der genauen stöchiometrischen Konzentration 1 : 1.

Die beobachtete A 7 Ü-Struktur genügt einer in der Kristallchemie häufig gültigen Regel, die wir *VEK-Regel* nennen wollen und die man so aussprechen kann: Die Übereinstimmung der VEK (Valenzelektronenkonzentration) von Phasen ist bei vielen Typen eine notwendige Isotypie- bzw. Homöotypie-Bedingung. — Die Regel sagt also aus, daß es weniger auf den VE-Betrag der Einzelatome ankommt als auf die Summe der VE-Beträge. Aus dieser Regel folgt eine Regel über die Symmetrie der Lage der Partner isotyper Verbindungen im periodischen System. Folgende Beispiele, die von dieser Regel erfaßt werden, seien angeführt:

1. Bei den „valenzmäßigen" binären Verbindungen der Zusammensetzung AB ist die VEK = 4. Isotype Verbindungen können symmetrisch zur nullten Gruppe der Edelgase liegen, z. B.: NaCl(B1), MgO(B1), ScN(B1), TiC(B1), oder symmetrisch zur 4. Nebengruppe (Regel von Grimm und Sommerfeld[3], z. B. CuCl(B3), ZnS(B3), GaP(B3), Ge(A4).

2. Bei den „messingähnlichen" binären Phasen tritt der W(A2)- bzw. CsCl(B2)-Typ bevorzugt bei der VEK 1,5 auf, die γ-Messingphasen bei der VEK 1,6, die ε-A3-Phasen bei der VEK 1,7 (Regeln von Hume-Rothery-Jones[4]).

3. Das BN ist dem Graphit(A9)-Typ homöotyp[5].

4. Dem Co_2Al_5, das eine komplizierte, noch nicht auf-

* Weitere Einzelheiten bei H. Fricke, Diplomarbeit Stuttgart 1951.

[1] W. Klemm u. G. Frischmuth, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 249 [1934].

[2] GeTe(Ge) bedeutet: Phase GeTe im Gleichgewicht mit der Ge-Phase des Systems.

[3] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36 [1926]; vgl. auch M. L. Huggins, Physic. Rev. **27**, 286 [1926].

[4] W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals **35**, 295 [1926]; H. Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 225 [1934].

[5] V. M. Goldschmidt, Norsk geol. Tidsskr. **9**, 258 [1926].

NOTIZEN

Die kurzwelligen Banden der V^{3+}-Komplexe

Von Hermann Hartmann

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **6a**, 781 [1951]; eingeg. am 5. Nov. 1951)

Bei unserer Untersuchung der Absorptionsspektren der Alkoholatokomplexe des dreiwertigen Vanadins[1] hat sich herausgestellt, daß der im Ultravioletten liegende steile Anstieg der Absorptionskurven bei diesen Komplexen bei wesentlich längeren Wellen erfolgt als bei dem entsprechenden Hexaquokomplex. Bisher hatten wir uns lediglich mit den längstwelligen Banden der Komplexe der Übergangsmetalle beschäftigt und nur kurz darauf hingewiesen, daß die bei allen Ionen zu beobachtenden steilen Anstiege im Ultravioletten auch nach unserer Meinung als Elektronenübergangsbanden anzusehen sind[2].

Zu dieser Deutung können wir nun aus den Ergebnissen der Vanadinmessungen einen wesentlichen Beitrag herleiten. In die Anregungsenergie für den Übergang eines Elektrons von einem Liganden zum Zentralion geht die Ionisierungsenergie der Liganden ein. Wenn Komplexe mit zwei Sorten von Liganden verglichen werden, für die der Abstand Zentralion—Ligand praktisch gleich ist, sollte der Unterschied der Anregungsenergien der Elektronenübergangsbanden durch den Unterschied der Ionisierungsenergien der Liganden allein bedingt sein. Da der Abstand V—O in den Komplexionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(alk)_6]^{3+}$ kaum wesentlich verschieden sein dürfte und die Differenz der Ionisierungsenergien von Wasser und Alkoholen 1,9 eV beträgt, sollte sich also aus den Spektren derselbe Wert für die Differenz der Energien der kurzwelligen steilen Anstiege ergeben. Diese Differenz ist etwas verschieden, je nachdem bei welcher Intensität man vergleicht, sie variiert jedoch nicht wesentlich. Bei $\log \varepsilon = 1{,}5$ ergibt sich aus unseren Absorptionskurven der Wert 1,85 eV.

[1] H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. **6a**, 754 [1951].

[2] Vgl. M. Linhard, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 224 [1949].

Kristallstruktur von GeTe*

Von Konrad Schubert und Horst Fricke

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **6a**, 781—782 [1951]; eingeg. am 6. Nov. 1951)

Das Legierungssystem Ge-Te[1] besitzt eine Zwischenphase GeTe mit folgenden Eigenschaften. Bei Temperaturen über 460° C (Ge-Seite) bzw. 390° C (Te-Seite) besitzt die Phase eine NaCl(B 1)-Struktur mit den Gitterkonstanten

$$\text{GeTe(Ge)}^{2} \text{ bei } 460^\circ\text{C: } a = 5{,}99_8 \text{ kX};$$
$$\text{GeTe(Te) bei } 390^\circ\text{C: } a = 5{,}98_0 \text{ kX}.$$

Bei tieferen Temperaturen wandelt sich die B 1-Phase um, und zwar auf der Ge-Seite in eine Überstruktur des As(A7)-Typs („A7Ü") und auf der Te-Seite in eine kompliziertere Verzerrung des B 1-Typs. Die Verzerrung des B 1-Typs zum A 7 Ü-Typ bzw. zum komplizierten Typ wächst in einem gewissen Temperaturintervall kontinuierlich mit fallender Temperatur. Bei Zimmertemperatur sind beim A 7 Ü-Typ folgende Gitterkonstanten erreicht:

$$\text{GeTe(Ge): } a = 5{,}97_2 \text{ kX}, \quad \alpha = 88{,}37^\circ.$$

Das Auftreten der komplizierten Verzerrung auf der Te-Seite von GeTe scheint verursacht zu sein durch einen Überschuß an Te gegenüber der genauen stöchiometrischen Konzentration 1 : 1.

Die beobachtete A 7 Ü-Struktur genügt einer in der Kristallchemie häufig gültigen Regel, die wir *VEK-Regel* nennen wollen und die man so aussprechen kann: Die Übereinstimmung der VEK (Valenzelektronenkonzentration) von Phasen ist bei vielen Typen eine notwendige Isotypie- bzw. Homöotypie-Bedingung. — Die Regel sagt also aus, daß es weniger auf den VE-Betrag der Einzelatome ankommt als auf die Summe der VE-Beträge. Aus dieser Regel folgt eine Regel über die Symmetrie der Lage der Partner isotyper Verbindungen im periodischen System. Folgende Beispiele, die von dieser Regel erfaßt werden, seien angeführt:

1. Bei den „valenzmäßigen" binären Verbindungen der Zusammensetzung AB ist die VEK = 4. Isotype Verbindungen können symmetrisch zur nullten Gruppe der Edelgase liegen, z. B.: NaCl(B1), MgO(B1), ScN(B1), TiC(B1), oder symmetrisch zur 4. Nebengruppe (Regel von Grimm und Sommerfeld[3], z. B. CuCl(B3), ZnS(B3), GaP(B3), Ge(A4).

2. Bei den „messingähnlichen" binären Phasen tritt der W(A2)- bzw. CsCl(B2)-Typ bevorzugt bei der VEK 1,5 auf, die γ-Messingphasen bei der VEK 1,6, die ε-A3-Phasen bei der VEK 1,7 (Regeln von Hume-Rothery-Jones[4]).

3. Das BN ist dem Graphit(A9)-Typ homöotyp[5].

4. Dem Co_2Al_5, das eine komplizierte, noch nicht auf-

* Weitere Einzelheiten bei H. Fricke, Diplomarbeit Stuttgart 1951.

[1] W. Klemm u. G. Frischmuth, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 249 [1934].

[2] GeTe(Ge) bedeutet: Phase GeTe im Gleichgewicht mit der Ge-Phase des Systems.

[3] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36 [1926]; vgl. auch M. L. Huggins, Physic. Rev. **27**, 286 [1926].

[4] W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals **35**, 295 [1926]; H. Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 225 [1934].

[5] V. M. Goldschmidt, Norsk geol. Tidsskr. **9**, 258 [1926].

geklärte Struktur besitzt, ist das Fe_3NiAl_{10} isotyp[6], ebenso dem Co_2Al_9 das $FeNiAl_9$.

5. Den Anomalien im homogenen Mischkristallgebiet $Zn_{50}Al_{50}$, die als Bandmodellfolge[7] eine spezielle Struktur darstellen, entsprechen Anomalien beim Mischkristall Al(Ag)[8] bei der VEK 2,6, die der VEK von ZnAl entspricht. —

Unser vorliegendes Strukturbeispiel zeigt jedoch zugleich eine Ergänzung der VEK-Regel: Trotz gleicher VEK haben wir bei höherer Temperatur eine symmetrischere Struktur als bei tieferer Temperatur. Diese Tatsache deutet sich ganz zwanglos mit Hilfe des Begriffs der Ortskorrelation aller Valenzelektronen[9] im Gitter als *Zerstörung* dieser Korrelation in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist zu vermerken, daß Dehlinger[10] die Vorstellung der freien Rotation der Ladung im Gitter benützt hat, der die obige Aussage eng verwandt ist.

[6] A. J. Bradley u. A. Taylor, J. Inst. Metals **66**, 53 [1940].
[7] K. Schubert, Z. Metallkunde **38**, 349 [1947]; **39**, 88 [1948].
[8] G. V. Raynor u. L. Wakemann, Philos. Mag. J. Sci **39**, 245 [1949].
[9] K. Schubert, Z. Naturforschg. **5a**, 345 [1950].
[10] U. Dehlinger, Chem. Physik der Metalle und Legierungen. Akad. Verlagsges. Leipzig 1939.

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 6b

Zur Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten im Gaszustand bei verschiedenen Temperaturen durch isotherme Destillation im Hochvakuum*

(Thermodynamische Daten der Keto-Enol-Umwandlung des Acetessigesters)

Von Walter Strohmeier und Günther Briegleb

Es wird eine allgemein anwendbare Apparatur beschrieben, die nach dem Prinzip einer isothermen Destillation im Hochvakuum es ermöglicht, kontinuierlich und ohne großen Zeitaufwand an tautomeren Systemen Gleichgewichte im Gas im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht mit der kondensierten Mischphase im großen T-Bereich zu messen.

Es werden zunächst für Acetessigester die thermodynamischen Daten ΔG, ΔH, ΔS und ΔC_p der Keto-Enol-Umwandlung im Gas und deren T-Abhängigkeit angegeben.

Es wird die Frage eines evtl. teilweisen Überganges der geschlossenen Ringform des Enols in eine offene *trans*-Form bei höheren Temperaturen im Gaszustand erörtert.

* Vgl. diese Z. **6b**, 1 [1951].

Absorptionsmessungen an Keto-Enol-Gleichgewichten im Gaszustand*

(Untersuchungen am Acetessigester)

Von Günther Briegleb und Walter Strohmeier

Es werden die UV-Absorptionen der K-E-Gleichgewichte des Acetessigesters im Dampf bei 25°, 80°, 130° und 180° gemessen und daraus die Absorptionskurven der reinen Enol- und Ketoform im Dampf berechnet. Die Absorptionskurven gehen alle durch einen isobestischen Punkt, wie es bei tautomeren Umwandlungen zu erwarten ist.

Sollte bei höheren Temperaturen ein teilweiser Übergang von der *cis*-Enolform zur offenen *trans*-Form erfolgen, so ist dies durch UV-Spektren innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 2—3% nicht nachweisbar, weil der Unterschied zwischen der E_{cis}- und E_{trans}-Form in der UV-Absorption zu gering ist.

Ultrarot-Messungen sind beabsichtigt.

* Vgl. diese Z. **6b**, 6 [1951].

Zur Kinetik des Zerfalls von Diazoessigester und Nitrosoalkyl-Harnstoffen an sauren bzw. basischen Wirkungsgruppen von ionenaustauschenden Permutoiden*

Von W. Lautsch und W. Rothkegel

Kationenaustauscher und mit quartären Ammoniumgruppen ausgestattete Permutoide bewirken den Zerfall von Diazoessigester bzw. Nitrosomethylharnstoff. Eine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit konnte bei geringen Austauschermengen festgestellt werden, bei größeren Austauschermengen war jedoch eine Annäherung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten an einen Grenzwert zu bemerken. Diese Beobachtungen können für Austauschersäulen von Interesse sein, da dort annähernd gleiche Versuchsbedingungen vorliegen.

* Vgl. diese Z. **6b**, 365 [1951].

Ein neues Verfahren zur Messung der optischen Aktivität*

Von W. Broser und W. Lautsch

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der optischen Drehung im Ultravioletten, Sichtbaren und nahen Ultraroten mittels Sekundärelektronenvervielfacher-Photozelle angegeben. Am Beispiel der Messung der Rotationsdispersion von Phäophorbid a und Methylphäophorbid a im Wellenlängenbereich von 740—1000 nm sowie der kinetischen Untersuchung der sehr rasch verlaufenden Mutarotation der Glucose in stark saurer Lösung werden die den bisherigen Methoden überlegenen Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens aufgezeigt.

* Vgl. diese Z. **6b**, 369 [1951].